

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
École Nationale Polytechnique



Département de Génie des Procédés et de
l'Environnement

Centre de Développement des Énergies
Renouvelables

Mémoire de projet de fin d'études en vue de l'obtention du
diplôme d'ingénieur d'état en Génie des Procédés et de
l'Environnement

Synthèse et caractérisation d'une membrane
anionique à base de Poly (vinyl-alcohol)-
Alginate pour les piles à combustible alcalines

Présenté et soutenu publiquement le : 26/06/2023

Réalisé par : Nedjma Inès KHERBI

Composition du Jury :

Président	Pr. A.NAMANE	(ENP)
Promotrice	DR. F. AMROUCHE	(CDER)
Co-promotrice	Dr. N.DJELLOULI	(ENP)
Examineur	Pr. Y. KERCHICH	(ENP)

ENP 2023

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

École Nationale Polytechnique



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique



Département de Génie des Procédés et de
l'Environnement

Centre de Développement des Énergies
Renouvelables

Mémoire de projet de fin d'études en vue de l'obtention du
diplôme d'ingénieur d'état en Génie des Procédés et de
l'Environnement

Synthèse et caractérisation d'une membrane
anionique à base de Poly (vinyl-alcohol)-
Alginate pour les piles à combustible alcalines

Présenté et soutenu publiquement le : 26/06/2023

Réalisé par : Nedjma Inès KHERBI

Composition du Jury :

Président	Pr. A.NAMANE	(ENP)
Promotrice	DR. F. AMROUCHE	(CDER)
Co-promotrice	Dr. N.DJELLOULI	(ENP)
Examineur	Pr. Y. KERCHICH	(ENP)

ENP 2023

ملخص: استخدام الهيدروجين المتجدد من خلال خلايا الوقود هو حلاً مستداماً لتحديات الطاقة في القرن الحادي والعشرين. تهدف هذه الدراسة إلى توليف وتوصيف غشاء سالب للأيونات مستند إلى كحول البولي فينيل و ألجينات الصوديوم لخلايا الوقود القلوية. تُظهر النتائج أن درجة الحرارة تلعب دورًا حاسمًا في تشبيك الغشاء، وأن شدة التشبيك تؤثر على خواصه الأيونية. يقترب الغشاء المتشبيك عند 60 درجة مئوية لمدة 30 دقيقة من Nafion®115 من حيث سعة تبادل الأيونات والتوصيلية. يضيفي إضافة كحول البولي فينيل مقاومة ميكانيكية محسنة على الغشاء. يُثبت أن التشبيك المزدوج مع-GA CaCl_2 أكثر فعالية من التشبيك بـ GA وحده عند 20 درجة مئوية. يُظهر الغشاء المتشبيك المكون من كحول البولي فينيل و ألجينات الصوديوم لمدة 30 دقيقة عند 60 درجة مئوية أعلى توصيلية لخلايا الوقود القلوية.

الكلمات المفتاحية: خلية وقود قلوية بغشاء تبادل الأنيونات (AAEMFC) ؛ كحول البولي فينيل (PVA)؛ ألجينات الصوديوم (AS)؛ تشبيك مزدوج؛ درجة الحرارة

Abstract: The use of renewable hydrogen through fuel cells is a sustainable solution for the energy challenges of the 21st century. This study synthesizes and characterizes an anionic membrane based on polyvinyl alcohol and sodium alginate for alkaline fuel cells. The results demonstrate that temperature plays a crucial role in membrane cross-linking, and the intensity of cross-linking influences its ionic properties. The membrane cross-linked at 60°C for 30 minutes approaches Nafion®115 in terms of ion exchange capacity and conductivity. The addition of polyvinyl alcohol enhances the mechanical strength of the membrane. Double cross-linking with GA- CaCl_2 proves more effective than GA alone at 20°C. The cross-linked polyvinyl alcohol-sodium alginate membrane at 60°C for 30 minutes exhibits the highest conductivity for alkaline fuel cells.

Keywords: Alkaline anion exchange membrane Fuel Cell (AAEMFC); Poly(vinyl-alcohol) (PVA); Sodium Alginate (SA) ; double crosslinking ; temperature.

Résumé : L'utilisation de l'hydrogène renouvelable via les piles à combustible est une solution durable pour les défis énergétiques du 21e siècle. Cette étude synthétise et caractérise une membrane anionique à base d'alcool polyvinylique et d'alginate de sodium pour les piles à combustible alcalines. Les résultats montrent que la température joue un rôle crucial dans la réticulation de la membrane, et que l'intensité de la réticulation influence ses propriétés ioniques. La membrane réticulée à 60°C pendant 30 minutes se rapproche du Nafion®115 en termes de CEI et de conductivité. L'ajout d'alcool polyvinylique confère à la membrane une résistance mécanique améliorée. La double réticulation avec le GA- CaCl_2 est plus efficace que celle avec le GA à 20°C. La membrane réticulée d'alcool polyvinylique et d'alginate de sodium pendant 30 minutes à 60°C présente la meilleure conductivité pour les piles à combustible alcalines.

Mots clés : Pile à combustible alcaline à membrane échangeuse d'anions (AAEMFC); Alcool polyvinylique (PVA) ; Alginate de sodium (AS) ; double réticulation ; température.

REMERCIEMENTS

Avant tout développement sur cette expérience, il apparaît opportun de commencer ce mémoire de fin d'études par des remerciements, à ceux qui m'ont beaucoup appris lors de la réalisation de ce travail.

Je souhaite exprimer ma profonde gratitude envers mon encadrante Madame AMROUCHE Fethia pour son soutien inestimable tout au long de l'élaboration de ce mémoire de fin d'études. Ses précieux conseils et sa guidance éclairée ont largement contribué à l'enrichissement de mes connaissances et à ma progression dans ma réflexion académique.

J'adresse ma plus sincère reconnaissance envers ma co-encadrante, Madame DJELLOULI Naima, pour son accompagnement remarquable, ses enseignements de grande qualité et ses encouragements constants. Sa présence bienveillante et ses conseils éclairés ont été d'une importance capitale pour mon parcours.

Je remercie Professeur A. NAMANE d'avoir accepté de présider le jury de ma soutenance, ainsi que Professeur Y. KERCHICH de me faire l'honneur de juger ce travail.

Mes remerciements les plus sincères vont également à toute l'équipe du centre de développement des énergies renouvelables, notamment celle de la division hydrogène pour leur accueil chaleureux et leur disponibilité tout au long de mon travail.

Je tiens à remercier l'ensemble du personnel du département de Génie des Procédés et de l'Environnement pour leur patience, leurs conseils pleins de sens et pour le suivi et l'intérêt qu'ils portaient à mes travaux.

Enfin, Je souhaite exprimer ma sincère reconnaissance envers tous les membres du corps enseignant de l'ENP (2017-2023) pour les efforts inlassables déployés afin de créer un environnement propice à notre réussite académique. Leur travail acharné est indéniablement la clé de notre réussite.

Dédicaces

À mes parents, pour tout leur soutien et leur amour ...

À mon frère Samy et ma sœur Sakina, grâce à qui je peux tout surmonter ...

À ma tante, pour tout ce qu'elle représente pour moi ...

À ma grand-mère, pour toute la sagesse qu'elle sait me transmettre...

À mon oncle, ma source d'inspiration ...

À la mémoire de mes grands-parents, ...

À mon meilleur ami, Chakib, que serais-je sans les conseils que tu me donnes mais

que je ne suis pas ...

À tous mes proches, ...

Avec toute mon affection, Nedjma

Table des matières :**Nomenclature****Liste des figures****Liste des tableaux**

INTRODUCTION GÉNÉRALE	14
CHAPITRE 1 : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE	
1.1 Les piles à combustible	17
1.1.1 Principe de fonctionnement des piles à combustible.....	18
1.1.2 Les différents types de piles à combustible.....	19
1.1.3 Applications des piles à combustible	19
1.2 Les piles à combustible alcalines à membrane échangeuse d'anions.....	20
1.2.1 Les piles à combustible alcalines.....	20
1.2.1.1 Principe de fonctionnement des piles à combustible alcalines.....	20
1.2.1.2 Avantages des piles à combustible alcalines	22
1.2.1.3 Inconvénients des piles à combustible alcalines.....	22
1.2.2 Principe de fonctionnement des piles à combustible alcalines à membrane échangeuse d'anions.....	23
1.2.3 Éléments clés pour le développement des piles à combustible alcalines à membrane échangeuse d'anions.....	24
1.3.1 Sensibilité des membranes au CO ₂	24
1.3.2 Propriétés de la gestion de l'eau.....	24
1.3.3 Choix du polymère de base « ionomère »	24
1.4 Membranes alcalines échangeuses d'anions (MAEA).....	25
1.4.1 Généralités sur les membranes échangeuses d'ions (MEI).....	25
1.4.2 Définition des membranes alcalines échangeuses d'anions (MAEA).....	27
1.4.3 Synthèse des membranes alcalines échangeuses d'anions (MAEA).....	27
1.4.4 Propriétés des membranes échangeuses d'anions (MEA).....	28
1.5 Caractérisation des membranes alcalines échangeuses d'anions.....	29
1.5.1 Résistance électrique.....	30
1.5.2 Capacité d'échange ionique	31

1.5.3 Gonflement de la membrane	31
1.5.4 Nombre d'hydratation	32
1.5.5 Perméabilité sélective	32
1.5.6 Exclusion et potentiel de Donnan.....	32
1.6 Exigences de la membrane échangeuse d'anions (MEA).....	33
1.7 Traitement des membranes par réticulation	34
1.8 Membranes échangeuses d'anions utilisées dans les piles à combustible alcalines.....	35
1.8.1 Membranes développées à base d'alcool polyvinylique (PVA)	36
1.9 Membrane anionique à base d'alcool polyvinylique et d'alginate.....	37
1.9.1 L'alginate.....	37
1.9.2 L'alcool polyvinylique.....	38
1.9.3 Formation de la membrane PVA-AS.....	40
CHAPITRE 2 : MATÉRIEL ET MÉTHODES	
2.1 Introduction.....	43
2.2 Produits chimiques utilisés.....	43
2.3 Synthèse des membranes polymériques.....	44
2.3.1 Synthèse de la membrane la membrane polymérique à base de PVA.....	44
2.3.2 Synthèse de la membrane la membrane polymérique à base d'AS.....	44
2.3.3 Synthèse de la membrane à base de PVA-AS.....	44
2.4 Réticulation chimique de la membrane.....	45
2.5 Préparation de la membrane alcaline.....	45
2.6 Caractérisation des membranes.....	48
2.6.1 Taux de gonflement (η_g)	48
2.6.2 Capacité d'échange ionique (CEI).....	49
2.6.3 Nombre d'hydratation (λ).....	50
2.6.4 Taux d'assèchement (η_a)	50
2.6.5 Mesure de la conductivité de la membrane (σ).....	50
2.6.6 Taux de relargage du dopant (DR).....	51
2.6.7 Analyses microscopiques.....	51
2.6.8 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR).....	51

CHAPITRE 3 : RÉSULTATS ET INTERPRÉTATIONS.....	
3.1 Introduction	53
3.2 Étude de l'effet des conditions de réticulation (temps, température) sur les caractéristiques de la membrane PVA-AS.....	53
3.2.1 Taux de gonflement.....	54
3.2.2 Taux d'assèchement	56
3.2.3 Taux de relargage du dopant.....	58
3.2.4 Capacité d'échange ionique.....	60
3.2.5 Nombre d'hydratation.....	62
3.2.6 Conductivité ionique.....	63
3.2.7 Analyses FTIR.....	65
3.2.8 Analyse microscopique	70
3.3 Étude de l'effet des conditions de réticulation sur les caractéristiques des membranes synthétisées.....	75
3.3.1Caractérisation des membranes PVA-GA, PVA-AS-GA, PVA-AS-GA-CaCl ₂	76
3.3.2 Taux de gonflement.....	77
3.3.3 Taux de relargage du dopant.....	78
3.3.4 Capacité d'échange ionique.....	79
3.3.5 Nombre d'hydratation.....	81
3.3.6 Conductivité ionique.....	83
3.3.7 Analyses FTIR.....	84
3.3.8 Analyses microscopiques.....	87
CONCLUSION GÉNÉRALE.....	90
RÉFÉRENCESBIBLIOGRAPHIQUES.....	92

Nomenclature

ABREVIATIONS	Description
AAEMFC	Pile à combustible alcaline à membrane échangeuse d'anions
AFC	Pile à combustible alcaline
AME	Assemblage Membrane electrode
AS	Alginate de sodium
CEI	Capacité d'échange ionique
DBFC	Pile à combustible à borohydrure direct
DMFC	Pile à combustible à méthanol direct
DR	Dopant relargué
FAFC	Pile à combustible à acide formique
FTIR	Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier
GA	Glutaraldehyde
HEMFC	Pile à combustible à carbonate fondu
MAEA	Membrane alcaline échangeuse d'anions
MCFC	Pile à combustible à carbonate fondu
MEA	Membrane échangeuse d'anions
MEC	Membrane échangeuse de cations
MEI	Membrane échangeuses d'ions
P2X	Power to X
PAFC	Pile à combustible à acide phosphorique
PAC	Pile à combustible
PEM	Membrane électrolytique polymère
PEMFC	Pile à combustible à membrane échangeuse de protons
PVA	Alcool Polyvinylique
SOFC	Pile à combustible à oxyde électrolyte solide

Symbole	Description	Unité
m_{hyd}	Masse hydratée	g
m_{sec}	Masse sèche	g
m_{as}	Masse après assèchement	g
n_{HCL}	Quantité d'HCL	g
T	Température	°C
L	Epaisseur de la membrane	mm
R	Résistance mesurée	Ω
A	Section transversale de la membrane	cm ²

Nomenclature

Molécules	Nomenclature
CO	Monoxyde de carbone
COO ⁻	Groupe carboxyle
CO ₂	Dioxyde de carbone
HCl	Acide chlorhydrique
KBr	Bromure de potassium
KOH	Hydroxyde de potassium
K ₂ CO ₃	Carbonate de potassium
NaOH	Hydroxyde de sodium
CaCl ₂	Chlorure de Calcium
NH ₃ ⁺	Ammoniac
NO _x	Oxydes d'azote
PO ₃ ⁻	Phosphanate
Pt	Platine
SO ₃ ⁻	Trioxyde de soufre

LETTRES GRECQUES	Description	Unité
η_a	Taux d'assèchement	%
η_g	Taux de gonflement	%
λ	Nombre d'hydratation	/
σ	Conductivité ionique	mS/cm

Liste des figures

Figure 1-1 : Schéma de base d'une AFC	21
Figure 1-2 : Schéma de base d'une AEMFC	23
Figure 1-3 : Représentation schématique d'un échangeur d'anions	26
Figure 1-4 : Structure de l'alginate	37
Figure 1-5 : Structure de l'alginate de calcium	38
Figure 1-6 : Structure du monomère du PVA	39
Figure 1-7 : Schéma de la réaction entre le poly (alcool vinylique) et le glutaraldehyde	40
Figure 1-8 : Morphologies du PVA et du PVA-AS	40
Figure 2-1 : Membrane PVA-AS synthétisée	45
Figure 2-2 : Schéma de la préparation de la membrane alcaline PVA/AS	47
Figure 2-3 : Tests de prise d'eau des membranes PVA, et PVA-AS	49
Figure 2-4 : Solutions d'HCl avant et après titrage	50
Figure 3-1 : Effet de la température et du temps de réticulation sur le taux de gonflement	54
Figure 3-2 : Cinétique d'assèchement des membranes PVA-AS réticulées à 20°C	56
Figure 3-3 : Cinétique d'assèchement des membranes PVA-AS réticulées à 40°C.	56
Figure 3-4 : Cinétique d'assèchement des membranes PVA-AS réticulées à 60°C	57
Figure 3-5 : Evolution du taux d'assèchement en fonction du temps de réticulation	58
Figure 3-6 : Variations du DR en fonction du temps et des températures de réticulation	59
Figure 3-7 : Variations du CEI en fonction du temps et des températures de réticulation	60
Figure 3-8 : Influence du temps et de la température de réticulation sur le nombre d'hydratation	62
Figure 3-9 : Variations de la conductivité ionique et du taux de gonflement en fonction du temps de réticulation	64
Figure 3-10 : Spectre IR des membranes PVA, AS et PVA-AS	65
Figure 3-11 : Spectre IR du PVA-AS et PVA-AS-GA	66
Figure 3-12 : Spectre IR de PVA-AS-GA30-T20°C et PVA-AS-GA240-KOH-T20°C	67
Figure 3-13 : Spectre IR du PVA-AS-GA à 20°C et PVA-AS-GA-KOH à 60°C	68

Liste des tableaux et figures

Figure 3-14 : Images au microscope optique des membranes x1200 : (a) PVA ; (b) AS	70
Figure 3-15 : Images au microscope optique des membranes x1200 : (a) PVA-AS Réticulée à 30 mn, T=20°C et (b) PVA-AS réticulée à 30 mn, T=20°C et dopé au KOH	71
Figure 3-16 : Images au microscope optique des membranes x1200 : (a) PVA-AS-R30 –KOH ;(b) PVA-AS- R60 –KOH, (c) PVA-AS- R 120 –KOH (d) PVA-AS- R 240 –KOH	72
Figure 3-17 : Images au microscope optique des membranes x1200 : (a) PVA-AS- R 30 –KOH-T20°C ;(b) PVA-AS- R 30–KOH-T40°C, (c) PVA-AS- R 30 –KOH-T60°C, (d) Nafion®117	73
Figure 3-18 : Photos montrant l'état des membranes AS après immersion dans la solution de dopage (4M de KOH)	76
Figure 3-19 : Taux de gonflement en fonction du temps de réticulation des membranes PVA-GA, PVA-AS –GA et PVA-AS-GA-CaCl ₂	77
Figure 3-20 : Taux du DR en fonction du temps de réticulation des membranes PVA-GA, PVA-AS –GA et PVA-AS-GA-CaCl ₂	79
Figure 3-21 : CEI en fonction du temps de réticulation des membranes PVA-GA, PVA-AS –GA et PVA-AS-GA-CaCl ₂	80
Figure 3-22 : Le nombre d'hydratation en fonction du temps de réticulation des membranes PVA-GA, PVA-AS –GA et PVA-AS-GA-CaCl ₂	82
Figure 3-23 : La conductivité ionique et le taux de gonflement des membranes PVA, PVA-AS, PVA-AS –GA et PVA-AS-GA-CaCl ₂ réticulées pendant 30mn à 20°C	83
Figure 3-24 : Spectre IR de PVA-AS-GA30-T20°C et PVA-AS-GA CaCl ₂ 30-KOH-T20°C	85
Figure 3-25 : Spectre IR de PVA-AS-GA30-KOH-T60°C, PVA-AS-GA240-KOH-T20°C et PVA-AS-GA CaCl ₂ 30-KOH-T20°C	86
Figure 3-26 : Images au microscope optique des membranes x1200 : (a) PVA-AS-KOH ;(b) PVA-AS- R 30–KOH ; (c) PVA-AS- R 30–GA-CaCl ₂ -KOH	87

Liste des tableaux

Tableau 1-1 : Groupements ioniques des différents types de MEI	26
Tableau 1-2 : Équipements et dispositifs nécessaires à l'étude des propriétés des MEI	30
Tableau 2-1 : Produits utilisés pour la préparation des membranes	43
Tableau 3-1 : Conditions opératoires	54
Tableau 3-2 : Conditions opératoires	75

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Introduction générale :

Les activités anthropiques telles que l'industrialisation, l'urbanisation et l'augmentation de la demande en énergie contribuent aux problèmes environnementaux actuels. La dépendance croissante aux combustibles fossiles entraîne des émissions massives de gaz à effet de serre et épuise progressivement ces ressources [1]. Il est donc crucial de proposer des solutions durables pour contrer ces problématiques liées à l'énergie et à l'environnement [2].

La transition vers les énergies renouvelables s'avère être une solution adéquate pour résoudre ces problèmes. Les énergies renouvelables, en particulier l'hydrogène, sont essentielles en raison de la raréfaction des énergies fossiles et de leur impact positif sur l'environnement. L'hydrogène peut être produit à partir de sources renouvelables et constitue une source d'énergie propre sans émissions de gaz à effet de serre [3].

L'hydrogène peut être utilisé comme combustible propre dans les véhicules, comme source d'énergie pour les piles à combustible et comme matière première pour la production de combustibles synthétiques [4][5]. Il peut également être injecté dans les réseaux de gaz naturel existants, permettant ainsi une intégration flexible dans les infrastructures énergétiques existantes [6].

L'Algérie, avec son ensoleillement abondant et ses vastes réserves en gaz naturel, présente un potentiel prometteur pour jouer un rôle clé dans le développement du Power-to-X, qui englobe différentes technologies de conversion de l'électricité en vecteurs énergétiques. Cela pourrait conduire à une transition énergétique, à la décarbonisation et à une croissance économique significative pour le pays mais aussi de devenir leader mondial dans ce domaine [7].

Cependant, malgré les progrès réalisés dans le domaine des piles à combustible, leur coût de production élevé constitue encore un obstacle. Les électrolytes polymères utilisés dans ces piles, tels que le Nafion[®], sont coûteux et limitent leur commercialisation à grande échelle. De plus, l'utilisation de catalyseurs à base de métaux nobles, tels que le platine, augmente les coûts et restreint leur diffusion généralisée [8][9][10].

Les piles à combustible alcalines à membrane polymère alcaline (APEFC) offrent une alternative prometteuse en utilisant des catalyseurs non précieux aux électrodes. Cependant, les piles à combustible alcalines rencontrent des problèmes de carbonatation lorsqu'elles utilisent de l'air comme oxydant. La mise au point d'une version polymérique de l'électrolyte alcalin pourrait résoudre ce problème [11].

Les membranes à base d'alcool polyvinylique (PVA) couplées à l'alginate de sodium (AS) présentent des caractéristiques intéressantes pour les piles à combustible alcalines. Elles sont économiques, mécaniquement stables et hydrophiles. L'utilisation de ces membranes pourrait réduire les coûts et améliorer les performances des piles à combustible alcalines [9].

À travers ce travail, nous allons synthétiser et caractériser différentes membranes polymériques alcalines échangeuses d'anions à base de poly (vinyl alcool) (PVA) et d'alginate de sodium (AS), réticulées ou non, et dopées avec du KOH. Les objectifs spécifiques de notre étude sont les suivants :

- Étudier l'influence de la variation des conditions de réticulation, telles que la température et le temps de séjour, sur les caractéristiques des membranes échangeuses d'anions (PVA-AS) fraîchement synthétisées.
- Analyser l'impact des différents types de polymères et d'agents réticulants utilisés, ainsi que la durée de réticulation, sur les propriétés des membranes anioniques synthétisées, notamment les membranes PVA, AS, PVA-AS, PVA-AS-GA et PVA-AS-GA-CaCl₂.
- Caractériser les membranes sur le plan physico-chimique, électrochimique et structural en évaluant des paramètres tels que le taux de gonflement, le taux d'assèchement, la capacité d'échange ionique, le nombre d'hydratation, le taux de relargage du dopant, la conductivité ionique, ainsi que des analyses structurales par microscopie optique et par spectroscopie infrarouge (FTIR).

L'organisation de ce mémoire est alors la suivante :

La première partie est l'introduction générale, qui contextualise les problématiques énergétiques actuelles et souligne l'importance de la transition vers des sources d'énergie renouvelables. Elle expose également la problématique centrale du mémoire et présente les objectifs principaux qui seront abordés tout au long de l'étude.

Le premier chapitre constitue une étude bibliographique approfondie. Il examine en détail la classification, le fonctionnement et les applications des piles à combustible, en mettant particulièrement l'accent sur les piles à combustible à membrane polymère alcaline et les membranes polymériques utilisées dans cette technologie.

Le deuxième chapitre est consacré à la méthodologie expérimentale utilisée dans le cadre de cette étude.

Le troisième chapitre est dédié à la présentation des résultats obtenus. Il décrit les principales observations et les analyses effectuées sur les membranes synthétisées, en mettant en évidence les relations entre les conditions de réticulation, les types de polymères et d'agents réticulants utilisés, et les caractéristiques des membranes anioniques.

Enfin, la dernière partie du mémoire est la conclusion générale. Elle résume les points clés abordés dans les chapitres précédents et établit des liens entre les résultats obtenus et les objectifs initiaux de l'étude. Elle met également en évidence les implications et les perspectives futures de cette recherche dans le domaine des membranes polymériques alcalines échangeuses d'anions.

CHAPITRE 1

SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

1.1. Les piles à combustible

Le principe de base de la pile à combustible (PAC) a été découvert par le savant suisse Christian Friedrich Schönbein en 1838 et l'année suivante, la première pile à combustible a été développée lorsque Sir William Grove dans son expérience a accidentellement inversé l'électrolyse de l'eau [12]. Cette découverte, malgré son importance ne fit pas des plus efficaces, et ce en raison de la complexité de son dispositif et l'onérosité des matériaux utilisés. En 1930, Francis Thomas Bacon élabore la pile à combustible alcaline en améliorant le dispositif opérationnel développé par Grove, le dispositif basé sur l'électrolyte acide et le catalyseur en platine est remplacé par un électrolyte alcalin moins corrosif, et une électrode en nickel moins coûteuse. De ce fait, la pile à combustible alcaline est considérée comme le premier type de pile à combustible à être développé. Bacon a commencé ses recherches en 1932 et a construit avec succès une pile à combustible hydrogène-oxygène de 5 kW en 1952 [13]. Dans les années 1960, l'AFC a été le premier type de pile à combustible à être utilisé pour des applications spatiales et a été installé dans l'embarcation spatial Apollo de la NASA [14]. A cette époque, seule la NASA pouvait investir dans des applications utilisant les PAC, notamment dans des missions spatiales telles que GEMINI en 1963 et APOLLO en 1968.

Trop onéreuse, cette technologie demeure réservée durant plusieurs années à des marchés de niche. Ce n'est qu'aux années 90, avec l'émergence de divers problèmes environnementaux, que les industriels se lancent enfin dans le domaine des piles à combustible.

1.1.1. Principe de fonctionnement d'une pile à combustible

La pile à combustible est un dispositif électrochimique capable de convertir l'énergie chimique issue de la réaction entre le combustible et le comburant directement en énergie électrique. La conversion de l'énergie chimique de combustible et de l'oxydant, en énergie électrique et en chaleur, s'effectue par des réactions électrochimiques redox à l'anode et à la cathode, respectivement. Dans sa structure la plus simple, elle comporte deux électrodes poreuses séparées par un électrolyte, isolant électrique et conducteur ionique.

Concernant le combustible utilisé dans les PAC, il change selon le type de pile, il peut être de l'hydrogène, du gaz naturel, du gaz de ville, du biogaz, du méthanol, de l'éthanol, de l'eau, etc. Toutefois, le comburant peut être de l'air ou du dioxygène pur.

La pile à combustible a l'avantage d'offrir un rendement de conversion d'énergie supérieur à celui d'un moteur à combustion interne (cycle de Carnot). De plus, elle n'a pratiquement pas de pièces mobiles, produit donc moins de bruit et plus fiable. Par conséquent, on s'attend à ce qu'elle ait un coût de maintenance inférieur et une durée de vie plus longue [15].

1.1.2. Les différents types de piles à combustible

Il existe différents types de piles à combustible qui sont classifiées selon la nature de leur électrolyte, ainsi que leur température de fonctionnement. Ces électrolytes permettent le transit des espèces ioniques et déterminent également la température de fonctionnement de la PAC [16]. Toutefois, il est important de noter que l'engouement envers le développement des PAC ces dernières années a fait apparaître des sous catégories de PAC.

En fonction de leur température de fonctionnement, on distingue deux grandes familles de piles. Nous pouvons distinguer :

A. La famille des piles hautes températures : fonctionnant à des températures supérieures à 600°C et peuvent atteindre les 1000°C. Il est primordial de souligner la nécessité de mise en place d'importantes installations centralisées afin d'assurer l'augmentation en température de ce type de pile. En effet, la complexité des milieux et la durée de vie des différents composants, font que beaucoup de progrès doivent encore être faits pour améliorer leurs applications. Il existe actuellement que deux types de pile à haute température qui sont :

1. Piles à combustible à oxyde solide (SOFC),
2. Piles à combustible à carbonate fondu (MCFC).

B. La famille des piles basses températures : fonctionnant à des températures inférieures à 200°C :

1. Pile à combustible à acide phosphorique (PAFC)
2. Pile à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC), composée de :
 - i. Pile à combustible à méthanol direct (DMFC),
 - ii. Pile à combustible à acide formique (FAFC),
3. Pile à combustible alcaline (AFC), composée de :
 - i. Piles à combustible à borohydrure direct (DBFC),
 - ii. Pile à combustible alcaline à membrane échangeuse d'anions (AEMFC).

Il est possible de constater selon cette classification, qu'il existe deux types de PAC à électrolyte polymérique solide échangeuses d'ions : les piles à combustible à membrane échangeuse d'anions (AEMFC) qui sont alcalines et les piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC) qui sont acides [8].

1.1.3. Applications des piles à combustible

Les piles à combustible bénéficient d'une large polyvalence permettant leur utilisation dans divers domaines relevant du stationnaire ou du mobile. Il est important de noter que le choix du type de pile à combustible approprié dépend de l'application particulière souhaitée, du type de catalyseur utilisé, de la plage de température de fonctionnement et de l'apport de carburant requis.

Les PAC à basses températures préfèrent alors l'alimentation de véhicules ou d'appareils mobiles, celles-ci ne produisant qu'une faible et moyenne puissance. Quant à celles fonctionnant à hautes températures, elles servent généralement de générateur d'alimentation en chaleur et en électricité pour les habitations et structures industrielles, et ce principalement en raison de leur importante puissance délivrée.

Parmi tous ces types de piles à combustible, les PEMFC et les AFC sont les plus étudiés pour des applications pratiques de service, en particulier dans des conditions de fonctionnement à basse température. Bien que les AFC soient considérés comme la technologie de pile à combustible la plus mature, ayant été largement étudiée dès les années 1960, les PEMFC ont plus tard effectivement remplacé les AFC pour les applications à basse température et à puissance modérée [17]. Cela est dû à la flexibilité des PEMFC pour l'utilisation d'électrolyte solide et à sa capacité à empêcher les fuites d'électrolyte [18]. Toutefois, aujourd'hui, un regain d'intérêt pour la recherche et le développement des AFC s'est rapidement développé avec l'avènement de la membrane solide échangeuse d'anions. Les piles à combustible alcalines à membranes échangeuses d'anions (AEMFC) ont été développées pour relever les défis et les limites des AFC conventionnels.

1.2. Pile à combustible alcaline à membranes échangeuses d'anions (AEMFC)

La pile à combustible alcaline est considérée comme la première pile à être développée au début du 19^{ème} siècle, et a déjà été utilisée dans une variété d'applications notamment dans

l'aérospatial au cours des années soixante. Toutefois, ces dernières années, un intérêt grandissant a été observé pour ce type de pile. Cet intérêt a motivé l'apparition de la pile à combustible alcaline à membrane échangeuse d'anions (AEMFC), également appelée pile à combustible à membrane alcaline (AMFC), pile à combustible à membrane échangeuse d'hydroxyde (HEMFC) ou pile à combustible alcaline solide (SAFC) est un type de pile à combustible alcaline qui utilise une membrane échangeuse d'anions pour séparer les compartiments anodique et cathodique [19].

1.2.1. Piles à combustible alcalines (AFC)

1.2.1.1. Principe de fonctionnement de piles à combustible alcalines

Les piles à combustible alcalines (AFC) sont un type de pile utilisant une solution électrolytique liquide d'hydroxyde de potassium (KOH), ce dernier étant le plus conducteur de tous les hydroxydes alcalins [13][20], pour convertir l'énergie chimique en énergie électrique. De tous les types de piles à combustible disponibles, l'AFC offre le rendement électrique le plus élevé lors de l'utilisation de combustibles gazeux très purs [21].

Ce type de pile a pour avantage de pouvoir utiliser un large choix de métaux non précieux comme catalyseur à l'anode et à la cathode. Le schéma de base d'une AFC est illustré à la figure 1-1.

Dans la AFC, les (HO^-) migrent de l'électrode positive (la cathode) vers l'électrode négative (l'anode). Dans l'anode, l'hydrogène réagit avec les ions hydroxydes produisant de l'eau et des électrons. Les électrons générés sont ensuite transportés vers la cathode via un circuit externe qui réagit ensuite avec l'eau et l'oxygène pour produire des ions hydroxyle.

Dans ce qui va suivre, nous allons voir plus en détail les réactions chimiques se produisant dans une AFC.

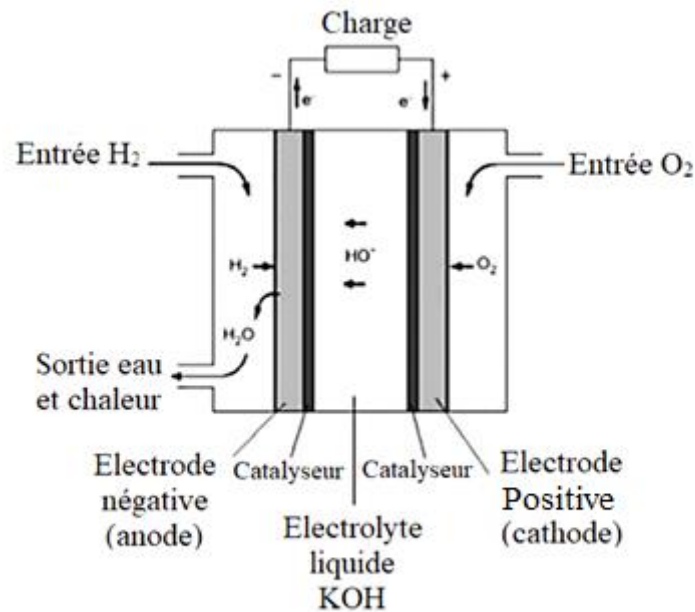
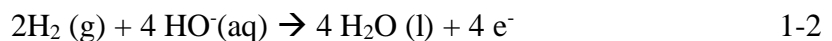


Figure 1-1 : Schéma de base d'une AFC [22]

Le fonctionnement d'une AFC démarre de son électrode positive en contact avec le dioxygène utilisé comme comburant, il se passe alors un phénomène de réduction du O_2 produisant des ions hydroxydes selon la réaction suivante :



A l'issue de cette réaction, les ions HO^- migrent vers l'anode où ils réagissent avec l'hydrogène gazeux (H_2) afin de produire de l'eau, des électrons et de la chaleur selon la réaction d'oxydation suivante :



Nous pouvons observer à partir de ces deux réactions que l'anode produit deux fois plus d'eau que la cathode ne peut consommer. C'est pourquoi, la recirculation de l'eau est un processus faisant partie intégrante du fonctionnement d'une PAC, celui-ci peut être effectué par réticulation de l'électrolyte dans lequel l'eau produite à l'anode sera rejetée, l'excédent d'eau pourra ensuite être utilisé comme liquide de refroidissement.

La réaction globale de fonctionnement de l'AFC est la suivante :



La pile étant en contact avec l'air, il peut se trouver que l'électrolyte réagisse avec le CO_2 contenu dans l'air ou dans le carburant formant ainsi un composé de carbonate. Ce phénomène engendre une réduction de la conductivité ionique de l'électrolyte et peut entraîner un colmatage des pores en raison de la formation de carbonate de potassium (K_2CO_3) qui est insoluble. Ces facteurs se rencontrant lors du fonctionnement de la PAC provoquent une réduction importante de son rendement.

1.2.1.2. Avantages de l'AFC

Les AFC jouissent de différents avantages par rapport aux autres piles à combustible, dont :

- ✓ Ses faibles exigences de température de fonctionnement (60 à 70°C) et un environnement moins hostile par rapport à ceux de la PEMFC [20]. Les AFC ont un très bon rendement électrique pouvant atteindre les 60%, ce qui les met en tête en termes d'efficacité comparé aux autres types de piles.
- ✓ Production de l'eau potable lors de leur fonctionnement.
- ✓ La cinétique de réaction est plus rapide en milieu basique qu'en milieu acide, ce qui conduit à des tensions de sortie de cellule plus élevées.
- ✓ Les conditions de pH élevé qui entraînent de faibles surtensions dans la réaction électrochimique et permettent ainsi l'utilisation de catalyseurs non nobles tels que le nickel et son alliage, l'argent et le cobalt [23][24][25]. Réduisant de ce fait le prix de revient de ce type de piles.
- ✓ Une flexibilité de carburant offrant une meilleure cinétique de réaction et réduisant considérablement le croisement de carburant [20].

1.2.1.3. Inconvénients des AFC

Malgré ses nombreux avantages, la pile à combustible alcaline présente aussi des inconvénients, tels que :

- ✓ La gestion de la quantité d'électrolyte liquide, car celle-ci peut provoquer une inondation ou un dessèchement des électrodes.
- ✓ L'AFC peut entrer en contact avec le CO_2 provenant de l'air, entraînant un endommagement de l'électrolyte et une forte baisse de son rendement global en raison de la présence de carbonates.

En effet, il est important de signaler que la difficulté de maintenir le CO_2 au minimum étant la principale problématique des AFC. Afin de répondre à cette préoccupation, la recherche d'un électrolyte alternatif a fait l'objet de recherches intensives, qui ont abouti au développement de membranes échangeuses d'anions pour les applications de piles à combustible alcalines [26] [19].

1.2.2. Principe de fonctionnement d'une pile à combustible alcaline à membrane échangeuse d'anions (AEMFC)

Les travaux de Cheng et al. [27] sur la possibilité d'utiliser une membrane polymérique au lieu d'un électrolyte liquide ont largement contribué à la reconnaissance de la technologie des AEMFC. L'utilisation de la membrane solide minimise le problème de carbonatation associé au KOH aqueux, [28] et améliore l'étanchéité et la fiabilité du système.

La membrane échangeuse alcaline et les électrodes forment le cœur de la pile à combustible. L'efficacité de l'AEMFC est étroitement liée à la sélectivité et la conductivité des ions (OH^-) à travers la membrane. Cependant, le choix de la membrane et sa conception nécessitent des efforts d'innovation. La membrane doit agir comme une barrière au carburant, être stable dans le milieu utilisé, conserver sa durabilité quel que soit l'état d'hydratation, et conserver ses propriétés à la température de fonctionnement [23]. Le principe de fonctionnement de l'AEMFC est le même que L'AFC. La réaction globale dans ce cas peut être résumée par l'équation (1-3) citée précédemment. Le schéma de la pile AEMFC est présenté sur la figure 1-2.

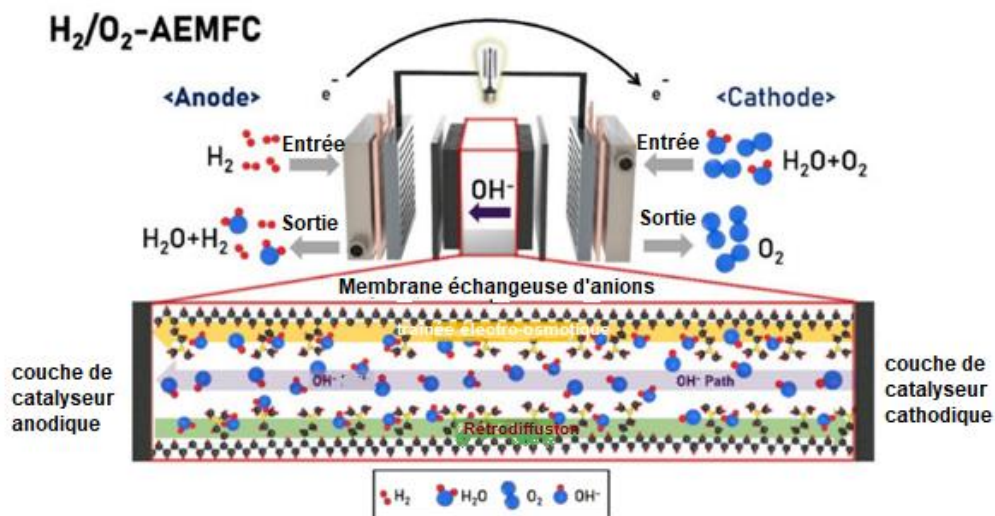


Figure 1-2 : Schéma de base d'une AEMFC [19]

1.3. Les éléments clés pour le développement des AEMFC

1.3.1. Sensibilité de la membrane au CO₂

L'une des principales raisons de la dégradation des performances de l'AEMFC reste la difficulté de maintenir la conductivité ionique de la membrane en raison de la présence d'une contamination par le CO₂. Lorsque, de l'oxygène est utilisé, ce problème est évité suite à la bonne étanchéité du système, en raison de l'utilisation de la membrane solide comme électrolyte. Cependant, lorsque l'air est utilisé à la place de l'oxygène pur, un processus de carbonatation se produit dans lequel les OH⁻, réagissent avec le CO₂ comme illustré en détail avec les réactions suivantes :



Le principal résultat de ce processus de carbonatation est une diminution significative de la conductivité anionique (OH⁻) disponible et par conséquent une réduction de la densité de puissance et de la durabilité des AEMFC. Le processus de carbonatation est réversible. Cela peut être atténué par l'auto-purge, etc., mais peut affecter la stabilité chimique de la membrane et, à son tour, la stabilité de la performance de la pile [29].

1.3.2. Propriétés de la gestion de l'eau

La gestion de l'eau dans l'AEMFC est un facteur qui contrôle les performances des AEMFC. Les membranes (AEM) conduisent les ions OH⁻ en présence d'eau [30]. Les ions OH⁻ générés dans la cathode voyagent à travers l'AEM jusqu'à l'anode où ils réagissent avec le carburant H₂ pour produire H₂O. Pour maintenir de bonnes conditions de fonctionnement, le transport de l'eau liquide doit être efficacement géré. Une mauvaise gestion de l'eau engendre l'inondation ou la déshydratation de la membrane.

1.3.3. Le choix du polymère de base « ionomère »

Un ionomère est un copolymère thermoplastique « réticulé ioniquement ». La réticulation améliore la cohésion du polymère et la conductivité électrique. L'ionomère est un

composant important des AAEMFC qui forme une voie de transport d'ions entre la membrane et les sites de réaction dans la couche de catalyseurs. Cependant, il n'est pas facile de développer des ionomères échangeurs d'anions (AEM), hautement conducteurs et stables. Il convient de noter que dans l'amélioration des performances des AEMFC, les ionomères jouent un rôle intrinsèquement important. En effet, l'AEI est utilisé pour fournir un canal de conduction d'hydroxyde robuste pour l'électrode et ainsi établir une limite triphasée où la réaction électrochimique a lieu [26].

La teneur en ionomère a un effet prédominant sur le contrôle de la gestion de l'eau dans les deux électrodes des AEMFC [31]. En effet, une capacité d'échange d'ions (CEI) élevée à la cathode, entraîne une réduction de la résistance ionique et donc une amélioration des performances de la cellule, tandis qu'une CEI relativement faible prévient la dissolution des ionomères et l'inondation de l'anode. Ainsi, il est impératif de concevoir un ionomère avec une considération de conception appropriée. Pour éviter le dilemme entre la conductivité ionique et la stabilité mécanique, deux méthodes sont principalement appliquées comprenant la réticulation, et l'utilisation de support poreux par mise au point d'une membrane composite.

1.4. Membranes alcalines échangeuses d'anions (MAEA)

1.4.1. Généralités sur les membranes échangeuses d'ions (MEI)

Une membrane échangeuse d'ions (MEI) communément appelée membrane perméable aux ions ou membrane ionique, est une membrane constituée d'une matrice polymère plus ou moins réticulée en un réseau tridimensionnel insoluble dans l'eau. Sur ces membranes se fixent de façon covalente des groupements fonctionnels ionisés appelés *ions fixes*, neutralisés électriquement par des ions mobiles de signe opposé appelés *contre-ions* ou ions compensateurs. La spécificité de la membrane est basée principalement sur les ions fixes : s'ils sont de charge positive, la membrane sera sélective aux anions et elle est dite échangeuse d'anions (MEA). Dans le cas contraire, il s'agit d'une membrane échangeuse de cations (MEC) [32].

Les co-ions sont des ions ayant une charge de même signe que les sites fixes. Ils sont idéalement exclus des transferts au travers de la membrane. Les contre-ions et les co-ions sont les ions composants de l'électrolyte (figure 1-3).

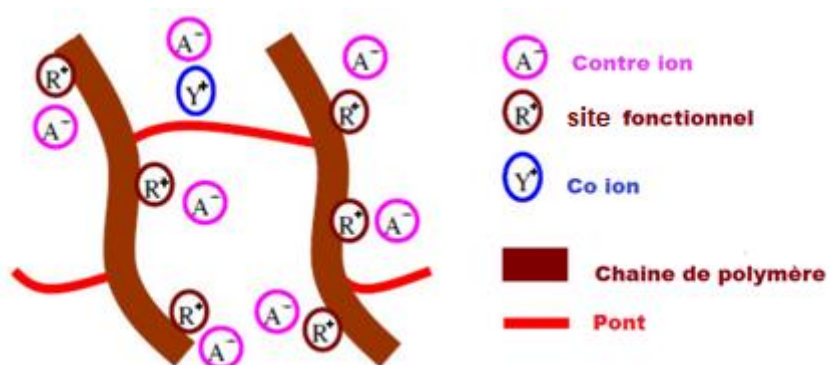


Figure 1-3 : Représentation schématique d'un échangeur d'anions [37]

Le tableau suivant résume les principaux groupements ioniques échangeurs utilisés dans les MEI :

Tableau 1-1 : Groupements ioniques des différents types de MEI [33]

Type de membrane	Nature du groupement ionique	Caractère de la membrane
MEC	-R ⁻	
	Sulfonique : -SO ₃ ⁻	Acide fort
	Phosphorique : -PO ₃ ²⁻	Acide fort
	Carboxylique : -COO ⁻	Acide Faible
	Arsenique : -AsO ₃ ²⁻	Acide Faible
MEA	-R ⁺	
	Alkylammonium : -NR ₃ ⁺ , -NHR ₂ ⁺ , -NH ₂ R ⁺	Base Forte Base Faible
	Alkylsulfonium : -SR ²⁺	Base forte
	Alkylphosphonium : -PR ³⁺	Base Faible
	Vinylpyridinium : -C ₅ H ₄ NH ⁺	Base Faible

La présence des sites fonctionnels ionisables rend le polymère fortement hydrophile, ce qui nécessite souvent une réticulation des chaînes pour éviter leur dispersion en présence des solutions aqueuses. Ainsi, nous obtenons des poly-ions dont l'électroneutralité est assurée par la présence des contre-ions [34].

1.4.2. Définition de la membrane alcaline échangeuse d'anions (MAEA)

Les membranes échangeuses d'anions (MEA) sont des membranes électrolytiques à polymères solides qui contiennent des groupes ioniques positifs, contenant généralement des groupes ammonium quaternaire : $-N^+(CH_3)_3$, et des anions mobiles chargés négativement, généralement OH^- [28] [35]. Avec l'utilisation de la MEA comme électrolyte pour les AFC, la réaction de réduction de l'oxygène est améliorée [36] et les fuites d'électrolyte et la précipitation du carbonate sont évitées [18] en raison de la séparation efficace du carburant et de l'oxydant (bonne étanchéité du système).

1.4.3. Synthèse des membranes alcalines échangeuses d'anions (MAEA)

Dans les procédés de synthèse de matériaux pour les membranes échangeuses d'anions, de nombreuses combinaisons sont possibles entre différentes matrices polymères et leurs fonctionnalisations. Les matériaux et les méthodes nécessaires pour synthétiser la MEA sont influencés par les propriétés souhaitées de la membrane résultante, dans laquelle elle doit répondre à des performances, une durabilité, une stabilité et un faible coût. Il est possible de distinguer deux grandes familles de membranes anioniques homopolaires, selon leur mode de synthèse :

Membranes anioniques homogènes : En termes de synthèse membranaire, la plupart des MEA sont des membranes homogènes préparées par (a) polymérisation directe et réticulation, (b) modification chimique de polymères par irradiation ou greffage ou (c) réactions chimiques pour modifier les polymères [26].

Membranes anionique hétérogènes : Des MEA hétérogènes peuvent aussi être préparés en utilisant (a) une technique de remplissage des pores ou d'immersion des pores qui synthétise des membranes polymères sur un support poreux ou (b) des membranes à matrice mixte qui fixent les nanoparticules inorganiques dans les polymères organiques [28].

La stabilité chimique et thermique dépend fortement de la nature du squelette du polymère et du type de groupements fonctionnels permettant le transfert des ions hydroxyles [26].

Dans cette optique, le défi majeur est de synthétiser des MEA avec une conductivité élevée des ions OH^- , ce qui peut être fait en utilisant un squelette polymère à haute capacité d'échange d'ions. Ce défi a été résolu de manière adéquate en employant la modification du

polymère via des techniques de greffage et de réticulation. Greffage et réticulation de macromolécules préformées font intervenir des techniques analogues : chimiques, photochimiques et radiochimiques. Ce sont les trois grandes approches pour la synthèse des membranes anioniques :

- **La méthode chimique** : C'est la méthode la plus courante, elle est mise en œuvre sur un polymère contenant déjà des noyaux aromatiques qui sont par la suite fonctionnalisés par voie chimique [37].
- **La méthode photochimique** : Le rayonnement ultraviolet (UV) est utilisé comme source de rayonnement pour la membrane échangeuse d'anions. Cette méthode n'est pas très populaire car la gamme de rayonnement UV n'est pas efficace pour rompre les liaisons sigma pour former des radicaux [38]. Cependant, le rayonnement UV est moins invasif par rapport à d'autres sources de rayonnement et ne pénètre donc que quelques millimètres de profondeur du polymère. De ce fait, la réticulation par rayonnement UV est un processus lent et des photo-initiateurs sont généralement nécessaires pour induire le greffage ou la réticulation.
- **La méthode radiochimique** : Celle-ci consiste généralement en le greffage ou la réticulation d'un composé aromatique sous l'influence d'un rayonnement (gamma, X ou électronique) sur un support inerte. Contrairement à une source UV, le rayonnement gamma peut fournir un rayonnement énergétique plus fort. Avec une profondeur de pénétration plus importante, pour provoquer la production de radicaux dans la partie interne de la structure polymère, sans avoir besoin d'initiateurs [39]. La réaction est terminée très rapidement, ce qui permet d'obtenir des rendements élevés en produit [40]. La préparation d'MEA avec un degré élevé de greffage ou de réticulation peut être facilement réalisée par rayonnements gamma.

1.4.4. Propriétés des membranes échangeuses d'anions (MEA)

La MEA est le cœur de la pile à combustible (AEMFC), ses propriétés physico-chimiques, thermiques, mécaniques et structurelles sont donc d'une importance vitale pour déterminer l'adéquation et les performances de la membrane fabriquée. Ces propriétés dépendent de plusieurs facteurs comme la nature et le type de polymère de base utilisé, le type de copolymère(s) utilisé(s) le cas échéant, l'étendue de la polymérisation ou de la réticulation et le choix de la voie de réticulation. Ces propriétés sont :

- Les propriétés structurales :

- La texture (homogène ou hétérogène),
- La nature chimique de la matrice organique portant les groupements (polyéthylène, polybutadiène etc...).

- Les propriétés mécaniques :

- L'épaisseur de la membrane,
- La résistance à la traction,
- La stabilité dimensionnelle selon le milieu d'immersion.

- Propriétés physico-chimiques :

- Capacité d'échange ionique,
- Résistance électrique /Conductivité anionique,
- Perméabilité sélective,
- Stabilité chimique en présence d'un agent oxydant,
- Stabilité thermique.

1.5. Caractérisation de la membrane alcaline échangeuses d'anions

Essentiellement, la caractérisation de la MEA dépend fortement des propriétés de la matrice polymère, et de la nature et de la concentration du groupe cationique. Les propriétés de la matrice polymère dictent la stabilité mécanique, structurelle et thermique, tandis que les paramètres liés au groupe fonctionnel cationique, déterminent la capacité d'échange d'ions, le nombre de transport et la conductivité ionique [20]. La stabilité chimique de la MEA est cependant influencée par l'effet synergique de la matrice polymère et du groupe fonctionnel attaché [20][28]. Le tableau suivant résume les propriétés importantes déterminées pour chaque membrane échangeuse d'anions et la technique correspondante utilisée pour les mesurer.

Tableau 1-2 : Équipements et dispositifs nécessaires à l'étude des propriétés des MEA

Propriétés		Technique/Équipement
Propriétés physico-chimiques	Capacité d'échange d'ions	Titration acido-basique ou l'utilisation de marqueurs radioactifs
	Absorption d'eau /Nombre d'hydratation (λ)	Gravimétrie
	Assèchement	
	Résistivité /Conductivité ionique	Spectroscopie d'impédance
Propriétés thermiques	Température de fusion	Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)
	Stabilité thermique	Analyse gravimétrique thermique
Propriétés structurelles et morphologiques	Répartition du greffage	Analyse par microsonde à rayons X ou EDX
	Degré de cristallinité	Diffractomètre à rayons X (XRD) ou DSC
	Structure de la surface /Morphologie du matériau	microscopie électronique à balayage (MEB)
	des irrégularités structurales	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)
	Identification et dosage des copolymères	
Propriétés mécaniques	Résistance à la traction	Machine d'essai universelle
	Allongement (%)	
	Épaisseur (μm)	Micromètres
	Gonflement (%)	

1.5.1. Résistance électrique

La résistance électrique quantifie la cinétique de transport ionique au sein de la membrane. La résistance électrique de la membrane se doit d'être la plus faible possible afin d'éviter d'importantes chutes ohmiques pouvant présenter un obstacle économiquement

intolérable. La résistance électrique de la membrane tient alors compte des paramètres suivants [41] :

- ♦ La nature du matériau polymère,
- ♦ La structure de la membrane : Il s'agit du taux de réticulation et sa teneur en eau, ainsi que du taux de greffage. La résistance est d'autant plus élevée que le taux de réticulation est grand,
- ♦ La concentration de la solution dans laquelle la membrane est équilibrée,
- ♦ La nature de l'électrolyte (valence et taille des contre ions) : La résistance électrique diminue quand les forces ioniques des solutions externes augmentent,
- ♦ La température : La mobilité des contre ions et par conséquent la conductivité de la membrane augmente avec la température.

1.5.2. Capacité d'échange ionique

La capacité d'échange ionique exprime le nombre de groupements fonctionnels contenus dans un échangeur d'ions par unité de masse de l'échangeur déshydraté. Théoriquement, celle-ci est en relation avec le nombre de sites greffés au sein de la membrane. Expérimentalement, sa valeur varie selon l'électrolyte et particulièrement en fonction du taux de gonflement, variant lui-même en fonction du taux de réticulation de la membrane [33]. La capacité d'échange dépend aussi de la taille des contre-ions échangés.

1.5.3. Gonflement de la membrane

Le gonflement d'une membrane est dû à la pénétration du réseau macromoléculaire qui forme la structure de la membrane, par le solvant. En effet, l'eau est retenue par les sites échangeurs à caractère hydrophile. Celui-ci peut être limité par la réticulation chimique entre les chaînes polymériques hydrophobes constituant la trame de la membrane. La teneur en eau (le taux de gonflement) peut être exprimée en nombre de molécules d'eau par site ionique ou en masse d'eau par gramme de membrane sèche. Le gonflement de la membrane est favorisé par [42] :

- ❖ Un faible taux de réticulation,
- ❖ Un site échangeur d'ions de caractère hydrophile,
- ❖ Une capacité d'échange élevée,

- ❖ Une solvataion importante,
- ❖ Une faible valence des contre-ions,
- ❖ Une faible concentration de la solution externe.

1.5.4. Le nombre d'hydratation (λ)

La notion de nombre d'hydratation, généralement exprimée par (λ), correspond au nombre de molécules d'eau par unité de groupe fonctionnel [26]. En réduisant le degré de réticulation, qui se traduit par une plus grande concentration de sites échangeurs d'ions et une capacité d'échange ionique plus élevée, le caractère hydrophile de la membrane augmente également entraînant une absorption d'eau plus importante.

1.5.5. Perméabilité sélective

La perméabilité sélective ou permsélectivité présente l'une des propriétés essentielles d'une membrane mais n'est pas une grandeur caractéristique de celle-ci. Une MEI séparant deux solutions électrolytiques est dite permsélective si elle assure le passage exclusif des contre-ions d'un compartiment à l'autre tout en empêchant le passage des co-ions. La permsélectivité d'une membrane n'est pas constante mais dépend de la nature des solutions et de leurs concentrations. Cette grandeur dépend principalement de la nature des électrolytes, de la différence de concentration entre les solutions et de la force motrice de transfert [43].

1.5.6. Exclusion et potentiel de Donnan

La permsélectivité à un seul type d'ions est en grande partie causée par le phénomène de répulsion électrostatique. En effet, pour une membrane anionique, les cations fixés sur la matrice polymère sont en équilibre, et ce afin d'assurer l'électroneutralité de la membrane avec les contre-ions (anions mobiles). Les cations libres contenus dans l'électrolyte sont de ce fait presque totalement rejetés de la membrane. Ce rejet est appelé exclusion de Donnan. L'exclusion ionique crée une différence de potentiel électrique entre la membrane et la solution diluée adjacente : le potentiel de Donnan. Celui-ci ne peut pas être directement mesuré. Il peut seulement être évalué en faisant intervenir la thermodynamique [44]. Lorsqu'un échangeur d'ions se trouve en équilibre avec une solution diluée d'un électrolyte fort, la concentration des contre-ions dans la membrane est plus élevée que dans la solution, contrairement aux co-ions dont la concentration est plus élevée en solution. Ces gradients de concentration ont un pouvoir de force motrice de transport par diffusion d'espèces ioniques.

1.6. Exigences de la membrane (MEA)

Comme la membrane forme le cœur des AEMFC, elle doit impérativement [44] :

1. Bien conduire les ions OH^- ,
2. Conserver ses propriétés physico-mécaniques à l'état hydraté.
3. Ne présenter aucune conduction électronique interne, et un faible croisement de carburant (le passage indésirable de carburant (molécules d'hydrogène, pas d'ions hydrogène) à travers l'électrolyte, de l'anode à la cathode et le courant interne peuvent être considérés comme des composants qui sont « perdus » du courant externe (de charge)
4. Facile à fabriquer et peu coûteux.

Il est important de signaler que l'attaque en milieu alcalin des OH^- sur le polymère utilisé dans la membrane échangeuse d'anions détruit les propriétés ioniques du polymère [45]. En effet, la nucléophilie et la basicité élevée de l'ion OH^- peuvent dégrader la neutralisation liée par covalence et le squelette du polymère. La dégradation chimique réduit la conductivité de la membrane et augmente la résistance globale des cellules, réduisant ainsi la durabilité.

La première tâche dans la conception d'une membrane est de considérer sa conductivité ionique ($\geq 100 \cdot 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$) et sa résistance mécanique [46]. En effet, l'amélioration de la conductivité de la membrane en augmentant la densité des groupes fonctionnels s'accompagne souvent d'une perte de résistance mécanique. De plus, l'utilisation des membranes plus minces entraînent des écarts nuls entre l'anode et la cathode, ce qui se traduit par des pertes ohmiques plus faibles et une meilleure densité de puissance de sortie de la PAC. Cependant, si les membranes sont trop minces, la durabilité sera réduite. En effet, la structure du polymère est détruite lorsque la fine membrane absorbe l'humidité et puis sèche, et des problèmes tels que le croisement de carburant se produisent. Le squelette polymère présente une bonne résistance mécanique, mais la souplesse de l'MEA n'est pas satisfaisante. Cela résulte de leur fragilité dans des conditions de faible humidité relative, ce qui pose des problèmes lors du fonctionnement prolongé des piles à combustible [47]. Par conséquent, l'optimisation des caractéristiques de la membrane (ex, réticulation, fonction densité de groupe, flexibilité, etc.) est nécessaire pour produire un dispositif énergétique efficace.

1.7. Traitement des membranes par réticulation

L'amélioration des propriétés thermiques, mécaniques, physico-chimiques des polymères est un enjeu crucial à la fois dans la synthèse (par l'insertion d'une fonction clé) et dans la recherche de nouvelles applications. Ainsi, le contexte scientifique, économique et environnemental actuel privilégie la modification et l'amélioration de polymères connus. La réticulation est un outil essentiel pour la modification des polymères existants afin d'obtenir un matériau nouveau et amélioré.

La réticulation est un processus qui permet de lier les chaînes macromoléculaires en formant un réseau tridimensionnel, c'est-à-dire, la réaction conduisant à la formation de ponts covalents entre les segments de chaînes voisines, elle se traduit par une diminution de la mobilité moléculaire [48]. Dans la chimie des polymères, la "réticulation" fait généralement référence à l'utilisation de réticulant pour favoriser un changement dans les propriétés physiques des polymères. Les domaines d'applications étant divers et nombreux, les réactions de réticulation ont été intensivement étudiées depuis longtemps, et se poursuivent à ce jour. Les études pour ajuster la polymérisation et la réticulation ont pour objectifs des méthodes pour contrôler quand et à quelle vitesse ces deux étapes ont lieu, et comment elles peuvent se produire séparément ou simultanément. Deux méthodes principales peuvent être utilisées pour effectuer la réticulation [49] :

- La réticulation chimique (qui est considérée comme la plus stable), signifie que l'on crée les liaisons covalentes entre les chaînes macromoléculaires à travers un agent de réticulation. L'agent de réticulation peut rester dans le réseau, ou être éliminé.
- La réticulation physique indique que les chaînes sont liées avec les liaisons non covalentes (liaisons hydrogène, liaisons ioniques, Van der Waals, etc.).

La réactivité et la réaction de réticulations peuvent être contrôlées par différents moyens comme :

- ✓ La température de réticulation,
- ✓ Le temps de réticulation,
- ✓ La concentration du réticulant,
- ✓ Le rayonnement,
- ✓ Des réactifs externes (tels que l'humidité, O₂, H₂O, l'acide, etc.),
- ✓ Traitement.

Marta et al [50] ont étudié l'effet de la concentration, du temps et de la température de réticulation du poly (vinyl - alcool) (PVA)/Cellulose acetate (CA) par l'agent réticulant glutaraldehyde (GA). Ils en ont déduit que les conditions optimales de réticulation pour les mélanges PVA/CA ont été atteintes en utilisant la plus petite quantité de GA, à savoir 6 ml, appliquée à 60 °C pendant 7 h. Ce volume, cette température et ce temps étaient suffisants pour établir des liaisons acétal entre les groupes hydroxyle du PVA et du CA et les groupes aldéhyde du GA.

D'autre part, Musa et al [51] ont aussi étudié l'effet de la concentration du réticulant (glutaraldehyde) sur les propriétés mécaniques des mélanges PVA/amidon et PVA/Poly (éthylène glycol). Les résultats ont confirmé que lorsque la concentration de GA augmentait, la résistance à la traction augmentait aussi, tandis que l'allongement à la rupture diminuait pour les deux mélanges. Alors que, Ashok et al [52] ont optimisé la réaction de réticulation de l'alcool polyvinylique (PVA) réticulé par glutaraldehyde, en présence de conditions acides. La réaction de réticulation a été optimisée pour **a)** le rapport polymère : agent de réticulation ; **b)** température requise et **c)** durée de la réticulation. En modifiant ces conditions de la réaction de réticulation du PVA, ils ont obtenu un produit réticulé qui avait une excellente activité de désintégration, un bon écoulement et des propriétés de compression optimales.

1.8. Membrane échangeuse d'anions utilisée dans les piles à combustible alcalines

L'utilisation de MEA comme électrolyte pour les piles à combustible alcalines présente plusieurs avantages : La réaction de réduction de l'oxygène est améliorée et la précipitation de carbonate est évitée en raison de la bonne séparation entre le carburant et l'oxydant. Les matériaux et méthodes nécessaires à la synthèse des MEA sont influencés par les propriétés souhaitées en termes de performances, durabilité, stabilité et faible coût. La stabilité chimique et thermique dépendant fortement de la nature du squelette du polymère et du type de groupements fonctionnels permettant le transfert des ions hydroxyles, le défi majeur est de synthétiser des MEA avec une conductivité élevée des ions HO⁻, ceci peut être réalisé en utilisant un squelette polymère à haute capacité d'échange d'ions.

Dans ce cadre, plusieurs types de membranes ont été développés en variant les polymères mis en jeu en fonction de leur mise en forme et de leur fonctionnalisation, parmi celles-ci plusieurs classes de MEA alcalines ont émergé :

- Polysulfones (PS),
- Membranes à base d'olyphénylène,
- Membranes à base de liquide ionique,
- Membrane à base organique et inorganique,
- Membrane à base de Polyoléfine,
- Membranes à base d'alcool polyvinylique (PVA).

Ces dernières ont montré d'excellentes performances aussi bien en milieu alcalin qu'à température élevée.

1.8.1. Membranes développées à base d'alcool polyvinylique (PVA)

La plupart des premières membranes développées à base de PVA utilisaient des hydroxydes de métaux alcalins comme source ionique fonctionnelle. Lewandowski et al. [53] ont développé des électrolytes solides alcalins à base de PVA par dopage avec du KOH et de l'eau. Ils ont constaté que la conductivité ionique de l'électrolyte polymère PVA-KOH-H₂O (environ 40 % en poids de PVA, 25 à 30 % en poids de KOH et 30 à 35 % en poids de H₂O) était de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-4} S.cm⁻¹. De plus, ils ont constaté que la conductivité ionique de l'électrolyte polymère solide alcalin dépendait de la composition de KOH et H₂O dans les films.

Plusieurs approches ont été entreprises pour ajuster la stabilité mécanique tout en améliorant simultanément la conductivité ionique du PVA [54]. Dans un effort pour augmenter la capacité de rétention du KOH et la stabilité dimensionnelle du PVA, Merle et al. [55] ont utilisé le poly (éthylène glycol) diglycidyl éther (PEGDGE). Le test de pile à combustible alcaline avec cette membrane a démontré une densité de puissance de 72 mW cm² à 0,34 V et un courant élevé avec une densité de 200 mA cm².

Pour le PVA, une conductivité ionique élevée est obtenue en trouvant un équilibre entre le degré de cristallinité et l'absorption d'eau. Une telle structure interpénétrante diminue le degré de cristallinité, facilitant ainsi le gonflement de la membrane. L'augmentation de l'amorphisme favorise le transport plus rapide des espèces ioniques dans l'électrolyte polymère [56]. Il a été rapporté dans la littérature que le mélange d'alginate avec du poly (alcool vinylique) ou du chitosane améliore la stabilité mécanique et de la conductivité protonique et anionique [57].

Yang et al [9], ont réalisé une nouvelle membrane en poly (alcool vinylique) / alginate de sodium (PVA-AS), traitée par réticulation chimique avec du glutaraldehyde comme agent de réticulation pour obtenir le PVA-AS réticulé (PVA-AS-GA). Ils ont constaté qu'avec l'augmentation de la teneur en alginate de sodium dans la membrane PVA-AS, il y avait diminution de la cristallinité et du point de fusion du PVA-AS. De plus, la conductivité ionique à travers la membrane PVA-AS64 à 25 °C est de (0.091S.cm⁻¹), ce qui est supérieur aux résultats des autres études sur les différentes membranes PVA modifié.

1.9. Les membranes anioniques à base d'alcool polyvinylique et d'alginate

1.9.1. L'alginate

L'acide alginique ou l'alginate, est un polysaccharide anionique linéaire contenant des molécules d'acide $\beta(1-4)$ -D-mannuronique lié (blocs M) et d'acide $\alpha(1-4)$ -L-guluronique lié (blocs G) dans des configurations homogènes (blocs GG ou MM) ou hétérogènes (blocs MG). Les propriétés des alginates dépendent fortement du rapport entre les blocs M/G. En outre, les blocs G facilitent une conformation structurelle rigide et repliée et confèrent une rigidité prononcée aux chaînes moléculaires [9]. Dans la structure de l'alginate, deux positions secondaires, C₂-OH et C₃-OH, et une position C₆-COOH peuvent être fonctionnalisées de manière sélective pour la dérivatisation, ce qui pourrait être exploité pour la formation de composites. La structure chimique de l'alginate est la suivante :

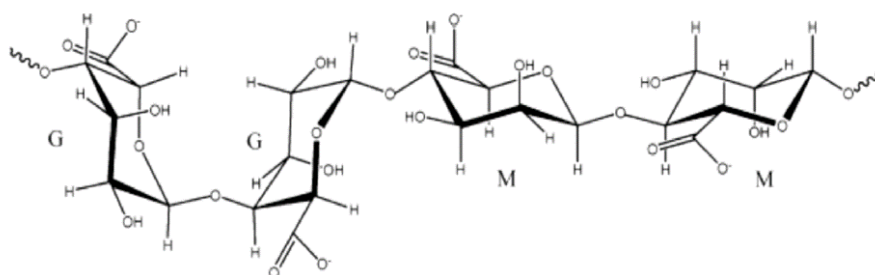


Figure 1-4 : Structure chimique de l'alginate [9]

L'alginate présente une excellente biocompatibilité, une absence de toxicité ou d'immunogénicité, il est également connu pour sa biodégradabilité. Un autre avantage est sa disponibilité due à son faible coût. De plus, sous forme extraite, il absorbe rapidement l'eau, il est capable d'absorber 200 à 300 fois son propre poids en eau [58].

Étant donné que l'alginate est un polysaccharide hautement absorbant l'eau, un objectif de recherche majeur est de fixer les structures instables de l'alginate tout en maintenant sa conductivité élevée d' OH^- . Comme la réticulation chimique est une méthode très polyvalente pour modifier les polymères en réduisant le gonflement et en donnant la stabilité dimensionnelle et thermique des membranes [59][60].

De nombreux cations divalents peuvent induire la gélification de l'alginate. Le cation le plus intéressant qui a été largement utilisé pour préparer des membranes d'alginate réticulé est le Ca^{2+} . L'ajout d'ions calcium dans le polymère d'alginate provoque la liaison de deux chaînes G de guluronate sur les côtés opposés pour former des hydrogels. Le chlorure de calcium (CaCl_2) est l'un des agents les plus fréquemment utilisés pour réticuler l'alginate ionique [61].

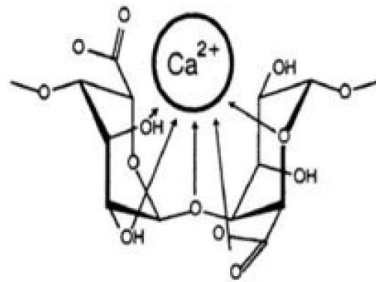


Figure 1-5 : Structure de l'alginate de calcium [62]

1.9.2. L'alcool polyvinylique

Le PVA est un polymère linéaire synthétique non toxique, de faible coût, biodégradable et hautement hydrophile. Ce polymère possède aussi, d'excellentes propriétés mécaniques, d'excellente résistance aux solvants, de bonnes propriétés filmogènes, adhésives et émulsifiantes [63], ainsi que de bonne adhérence à diverses surfaces [64]. Toutefois, il possède aussi, un degré élevé de groupes fonctionnels réactifs susceptibles d'être réticulés par irradiation et traitements thermo-chimiques. Sa constante diélectrique élevée, et sa température de transition vitreuse sont également des facteurs décisifs pour les applications de piles à combustible. Son monomère comprend des groupes hydroxyle régissant ses attributs physico-chimiques et conférant sa stabilité mécanique. La structure chimique du monomère PVA est la suivante :

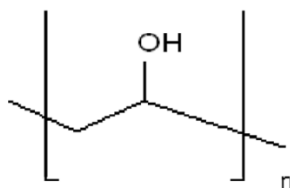


Figure 1-6 : Structure chimique du monomère PVA [9]

Pour les membranes échangeuses d'ions à base de PVA, deux facteurs importants doivent être pris en compte : L'incorporation de composants échangeurs d'ions et la suppression de la chaîne PVA par gonflement. L'ajout de composants acides ou basiques au PVA peut répondre au premier critère [65] [66], alors que la réticulation est généralement effectuée pour diminuer la caractéristique de gonflement [62] [68].

Différents agents de réticulation ont déjà été utilisés dans le cas du PVA, tels que le glutaraldehyde (GA) [69][70][71][72], le glyoxal [73], l'acide maléique [74], l'acide citrique[75], le trimétaphosphate trisodique (STMP) [76], l'hexamétaphosphate de sodium (SHMP), dianhydrides [77], acide succinique (SA) et acide sulfosuccinique (SSA) [78].

Toutefois, le PVA est le plus souvent réticulé avec le glutaraldehyde (GA) [79]. Cette méthodologie utilise le GA pour réticuler le PVA en extrayant un proton du groupe hydroxyle du PVA et en formant un pont acétyle entre les deux chaînes, comme le montre la figure 1-7 [71].

La réticulation chimique de la membrane à base de PVA-SA par le GA, permet de renforcer la structure tridimensionnelle du polymère. Yang et al [9], ont étudié l'effet du temps de réticulation par glutaraldehyde du mélange PVA-Alginate (à différentes proportions) sur la conductivité ionique. Ils ont conclu que la conductivité ionique diminuait avec l'augmentation du temps de réticulation pour un même composé. Toutefois, Rhimi et al, [62] ont réalisé des membranes d'alginate de sodium/poly (vinyl-alcohol) / oxyde de graphène, réticulés avec du chlorure de calcium (CaCl_2) et du (GA) simultanément, afin d'améliorer les caractéristiques mécaniques de la membrane.

CHAPITRE 2

MATÉRIEL ET MÉTHODES

2.1. Introduction

Cette étude est axée sur la synthèse et la caractérisation des membranes échangeuses d'anions dédiées aux piles à combustible alcalines de type AEMFC. Deux matrices polymériques, le poly (vinyl-alcool) (PVA) et l'alginate de sodium (AS) ont été utilisés pour cette synthèse. Les membranes réalisées (PVA-AS) ont subi une réticulation avec le glutaraldehyde (GA), dans un milieu acide afin d'améliorer leurs propriétés mécaniques ainsi que stabiliser et réduire leur gonflement. Enfin, les membranes réticulées sont dopées par le KOH.

Dans ce chapitre, nous allons décrire les modes opératoires et les méthodes suivies au cours de cette étude ainsi que le matériel utilisé. Il est structuré en deux parties. La première partie présente la méthode de synthèse des membranes alcalines échangeuses d'anions (PVA-AS). La seconde partie présente les techniques de caractérisation physico-chimique, électrochimique et structurale des différentes membranes synthétisées.

2.2. Produits chimiques utilisés

Lors de ce travail expérimental, nous avons utilisé pour la préparation des membranes les produits chimiques suivants :

Tableau 2-1 : Produits utilisés pour la préparation des membranes

Produits	Fabricants	Caractéristiques
Poly (vinyl-alcool)	BIOCHEM	PVA-124 hydrolysé à 98 – 99%, poids moléculaire moyen $M_w = 124,000$ g/mol
Alginate de sodium	BIOCHEM	faible viscosité (LR)
Glutaraldehyde (GA)	BIOCHEM	Solution à 25% dans l'eau
Chlorure de calcium ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	Sigma-Aldrich	Poids moléculaire : $M_w = 147.01$ g/mol

2.3. Synthèse des membranes polymériques

Dans ce qui suit, nous allons exposer le mode opératoire pour la synthèse en laboratoire, des différentes membranes polymériques à base de PVA et d'alginate de sodium (AS). A noter que des membranes à base de PVA uniquement et d'alginate uniquement ont également été préparées à des fins de comparaison.

2.3.1. Synthèse de la membrane polymérique à base de PVA

Une solution mère de poly (vinyl-alcohol), a été préparée en diluant 20 g de PVA dans 100 mL d'eau distillée, puis en chauffant à 90°C sous agitation continue jusqu'à l'obtention d'une solution parfaitement translucide. Puis les membranes ont été formées par un procédé de coulée évaporation.

2.3.2. Synthèse de la membrane polymérique à base d'Alginate de sodium (AS)

Une solution aqueuse mère d'alginate de sodium, a été préparée en diluant 10 g d'AS dans 150 mL d'eau distillée, puis en chauffant à 90°C sous agitation continue jusqu'à l'obtention d'un mélange homogène. Les membranes ont été formées par un procédé de coulée évaporation.

2.3.3. Synthèse de la membrane à base de PVA-AS

Une solution mère de poly (vinyl-alcohol) a été préparée selon le protocole cité précédemment. Puis l'additif, l'alginate de sodium, a été préparé séparément, également suivant le même protocole cité précédemment. La quantité appropriée pour les deux solutions a été ensuite mélangée dans un rapport 1 : 0,5 en masse. Le mélange des deux solutions a été mis sous agitation continue en chauffant à 90°C jusqu'à ce que le mélange devienne d'un aspect homogène et translucide. Les membranes ont aussi été formées par un procédé de coulée évaporation.

Dans le procédé de coulée évaporation utilisé pour la synthèse des différentes membranes, les solutions de PVA, AS, et PVA-AS, préparées ont été versées dans des boîtes de Pétri en plastique de 9 cm de diamètre et laissées s'évaporer lentement à température ambiante pendant plus de 24 heures. Lorsqu'elles sont devenues visuellement sèches, les membranes ont été décollées du substrat en plastique. L'épaisseur des différentes membranes obtenues sont d'environ 150 ± 40 μm . Les épaisseurs des membranes peuvent être plus ou

moins contrôlées en ajustant le volume de la suspension. Les membranes obtenues sont ensuite laissées afin de sécher à l'air libre pendant quelques jours. Les différentes membranes obtenues sont conservées dans des sachets plastiques à fermeture zip. Un aperçu des échantillons obtenus est présentée sur la figure 2-1.

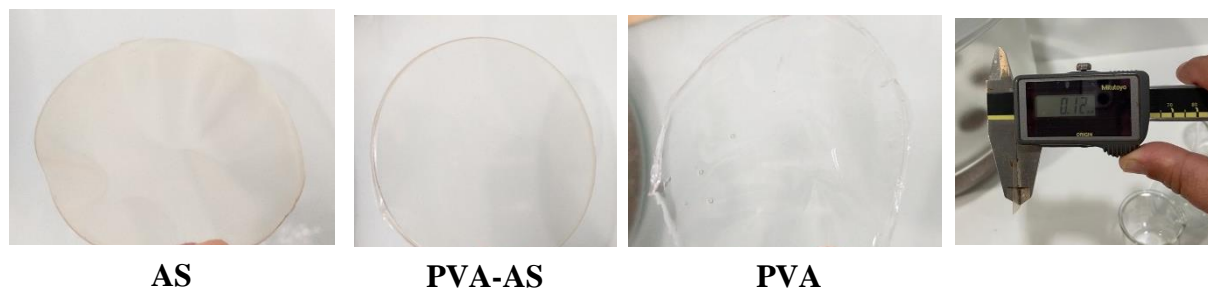


Figure 2-1 Membrane PVA-AS synthétisée

2.4. Réticulation chimique des membranes

La réticulation chimique des membranes PVA, a été réalisée par immersion des échantillons carrés de $2 \times 2 \text{ cm}^2$ de membrane dans une solution réactionnelle aqueuse contenant 10 % en masse de glutaraldehyde (GA) à une température de réticulation 20°C , pendant différents temps de séjours (0, 30, 60, 120, 240 min). Des membranes transparentes et planes ont été obtenues et ont été laissées à sécher pendant 24h à température ambiante.

De l'autre côté, la réticulation des membranes AS, a été réalisée par immersion des échantillons carrés de $2 \times 2 \text{ cm}^2$ de membrane dans une solution réactionnelle de chlorure de calcium (CaCl_2) concentrée à 2.5 % en masse à une température de réticulation de 20°C , pendant différents temps de séjour (0, 30, 60, 120, 240 min). Là aussi, des membranes transparentes et planes ont été obtenues et ont été mises à sécher pendant 24h à température ambiante.

Pour la réticulation chimique des membranes PVA-AS, des échantillons carrés de $2 \times 2 \text{ cm}^2$ de membrane ont été immergés dans une solution réactionnelle aqueuse contenant 10 % en masse de glutaraldehyde (GA) à différentes températures (20°C , 40°C et 60°C), pendant différents temps de séjour (0, 30, 60, 120, 240 min). Des membranes transparentes et planes ont été obtenues et ont été mises à sécher pendant 24h à température ambiante.

En se basant sur les travaux de Rhimi et al, [62][81], nous avons également entrepris d'étudier la double réticulation des membranes PVA-AS par le glutaraldehyde et chlorure de calcium (CaCl_2). Pour se faire, les membranes PVA-AS préalablement réticulées au glutaraldehyde ont subi une deuxième réticulation par le CaCl_2 , en suivant exactement un même protocole. C'est-à-dire des échantillons carrés de 2cm x 2cm des membranes préalablement réticulées par le glutaraldehyde, ont été immergées dans une solution réactionnelle aqueuse de chlorure de calcium (CaCl_2) concentrée à 2.5 % en masse à une température de réticulation de 20°C, pendant différents temps de séjour (0, 30, 60, 120, 240 min). Des membranes transparentes et planes ont été obtenues et ont été laissées à sécher pendant 24h à température ambiante.

2.5. Préparation de membrane alcaline

Les membranes PVA, AS, et PVA-AS réticulées ont été rendues conductrices par immersion dans une solution de KOH à une concentration de 4M et équilibrées pendant 48h. A ce stade, les membranes PVA, AS, et PVA-AS dopées ont été retirées et utilisées directement pour les différentes mesures.

La figure 2-2, illustre schématiquement le protocole de réalisation des membranes alcalines PVA-AS réticulées et dopées au KOH. Ce protocole est le même utilisé pour les deux autres membranes PVA et AS.

Toutefois, il est très important de noter que les membranes alcalines synthétisées à partir d'alginate de sodium ont toutes été complètement dissoutes dans la solution de KOH, de ce fait, il n'a pas été possible de les utiliser pour comparaison dans la suite de ce travail.

Les différentes membranes synthétisées ont subi une caractérisation physico-chimique, électrochimique et structurelle.

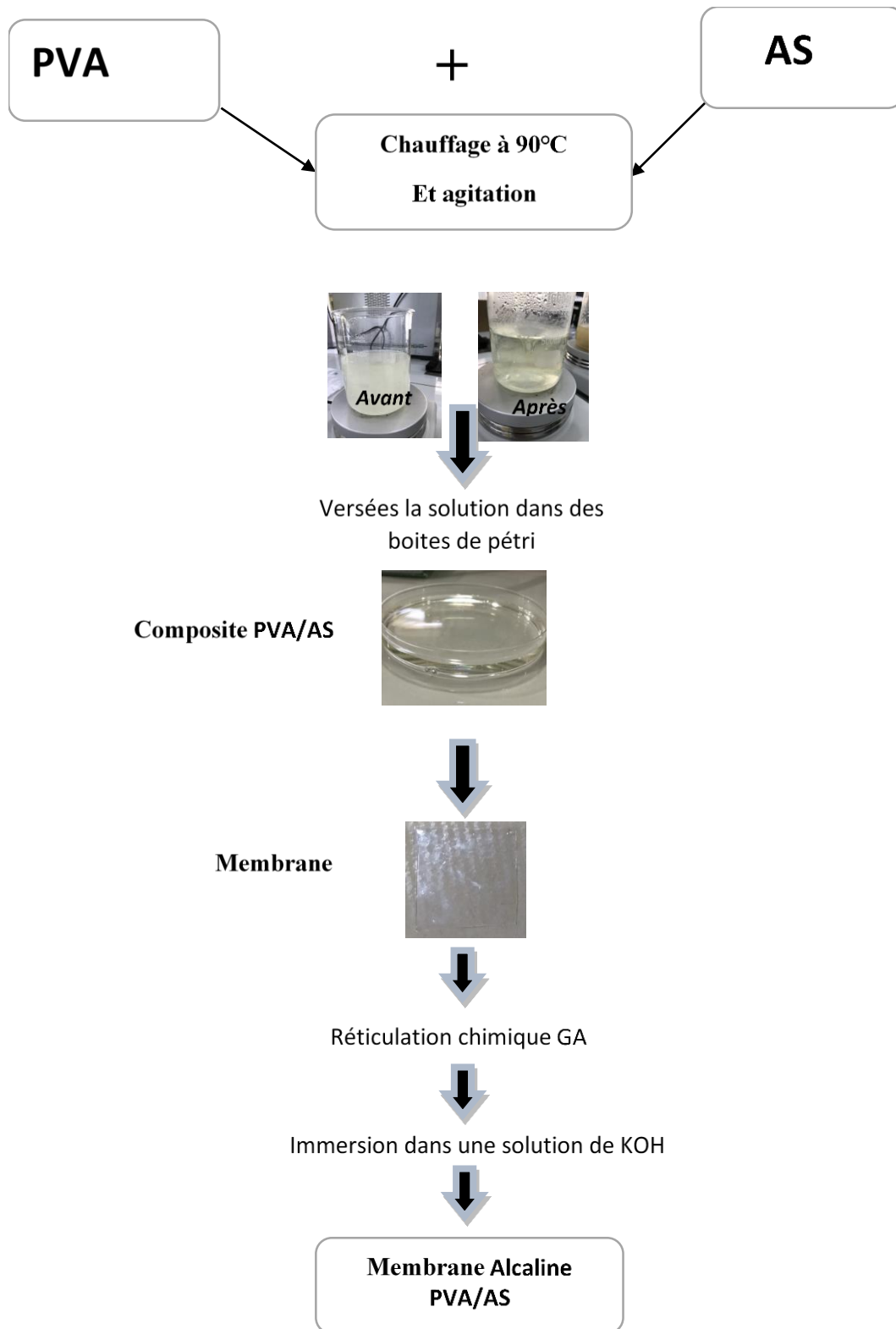


Figure 2-2 : Schéma de la préparation de la membrane alcaline PVA-AS réticulée et dopée au KOH

2.6. Caractérisation des membranes

La caractérisation de la MEA dépend fortement des propriétés de la matrice polymère et de la nature et concentration du groupe anionique. Les propriétés de la matrice polymère dictent la stabilité mécanique, structurelle et thermique tandis que les paramètres liés au groupe fonctionnel anionique déterminent la capacité d'échange d'ions, le nombre de transport et la conductivité ionique.

Les membranes PVA et PVA-AS ainsi préparées ont été caractérisées par la mesure des grandeurs suivantes : Taux de gonflement (η_g) ; Taux d'assèchement (η_a) ; Nombre d'hydratation (λ) ; Capacité d'échange ionique (CEI) ; ainsi que le taux de relargage du dopant (DR).

Durant ces tests, afin de s'assurer de la répétabilité des résultats obtenus, chaque grandeur fut mesurée sur une base de trois essais dont la moyenne et l'écart type ont été calculés pour chaque point.

2.6.1. Taux de gonflement (η_g)

Le taux de gonflement de la membrane exprime le pourcentage du solvant retenu par la membrane par rapport à son poids sec. Les mesures des taux de gonflement en eau (η_g) sont réalisées avec des membranes sèches sous leur forme anionique. Elles sont basées sur la mesure de la masse de l'échantillon de membrane à l'état sec et hydraté. Le taux de gonflement est exprimé en pourcentage. La prise en eau pour les membranes a été obtenue par immersion dans l'eau distillée à température 25°C pendant 24 heures. L'eau superficielle a été enlevée avant la pesée. Expérimentalement, il est déterminé à l'aide de la relation (2-1) suivante [1] :

$$\eta_g = \frac{m_{\text{hyd}} - m_{\text{sec}}}{m_{\text{sec}}} \cdot 100 \quad 2-1$$

Où m_{hyd} et m_{sec} sont respectivement les masses hydratée et sèche d'échantillon de membrane de surface 2 x 2 cm².



Figure 2-3 : Tests de prise d'eau des membranes PVA, et PVA-AS

2.6.2. Capacité d'échange ionique (CEI)

La capacité d'échange ionique (CEI) d'une membrane est la quantité de sites ioniques par unité de masse sèche (mmol/g). Cette grandeur permet de quantifier la concentration en groupement ionique dans le polymère et est très utilisée pour la comparaison des polymères entre eux. La capacité d'échange ionique (CEI) des membranes PVA, PVA-AS a été évaluée en utilisant la technique de titrage. Le bleu de Bromotimol (BBT) a été utilisé comme indicateur coloré (Voir figure 2-4). Les membranes synthétisées sous leur forme anionique ont été plongées dans une solution 10^{-1} M de HCl pendant 24 h, cette durée permet à tous les ions OH^- présents dans la membrane d'être neutralisés par les ions H^+ de la solution acide. La capacité d'échange ionique est déterminée par le dosage acido-basique en retour de la solution de HCl ayant servi à la neutralisation de la membrane. Cette solution récupérée est titrée à l'aide d'une solution étalon de 2 M NaOH, comme titrant, et le bleu de Bromotimol (BBT), comme indicateur. La capacité d'échange ionique CEI (mmol/g) est déterminée par la relation suivante [2][3] :

$$CEI = \frac{n_{\text{HCl}(1)} - n_{\text{HCl}(2)}}{m_{\text{sec}}} \cdot 1000 \quad 2-2$$

Où, $n_{\text{HCl}(1)}$ et $n_{\text{HCl}(2)}$: Sont respectivement, les quantités de HCl (en moles) avant et après trempage du film; m_{sec} : la masse sèche de l'échantillon de membrane de surface $2 \times 2 \text{ cm}^2$.



Figure 2-4: Solutions d'HCl avant et après titrage

2.6.3. Nombre d'hydratation (λ)

Le nombre d'hydratation des membranes est une grandeur permettant de quantifier le caractère hydrophile de la membrane. Ce dernier est déduit de la valeur du taux de gonflement et de la capacité d'échange ionique selon la relation suivante [26] :

$$\lambda = \frac{10 * \eta_g}{CEI * M_{H_2O}} \quad 2-3$$

Où, M_{H_2O} est la masse molaire de l'eau et elle est égale à 18.01 g/mol

2.6.4. Taux d'assèchement (η_a) :

La mesure du taux d'assèchement se fait à travers le séchage des membranes totalement hydratées dans l'étuve à 90°C suivie de pesées à intervalles réguliers. De ce fait, le taux d'assèchement est obtenu par la relation suivante :

$$\eta_a = \frac{m_{hyd} - m_{as}}{m_h} \cdot 100 \quad 2-4$$

Où, m_{hyd} et m_{as} sont respectivement les masses hydratées et asséchées des échantillons de membrane de surface 2 x 2 cm².

2.6.5. Mesure de la conductivité anionique de la membrane (σ)

Cette grandeur est obtenue à travers la technique de spectroscopie d'impédance électrochimique. Des mesures de conductivité anionique ont été effectuées à température

ambiante à l'aide du potentiostat PARSTAT 4000 (AMETEK). Avant le test, la membrane est immergée dans de l'eau déminéralisée pendant 24h. La cellule de conductivité anionique est composée de deux électrodes en acier inoxydable de diamètre de 9,5 mm. L'échantillon de membrane est pris en sandwich entre les deux électrodes. Les spectres d'AC d'impédance de la membrane sont enregistrés de 100 000 à 100Hz avec une amplitude de 10mV. Après avoir effectué les mesures, la conductivité anionique (σ) est calculée par la relation suivante [83] :

$$\sigma = \frac{L}{R.A} \quad 2-5$$

Où, L, R et A représentent, respectivement, l'épaisseur de la membrane, la résistance mesurée et la section transversale de la membrane.

2.6.6. Taux de relargage du dopant (DR)

La méthode de titrage a été utilisée pour déterminer la perte de dopant des membranes. Chaque membrane synthétisée a été immergée dans 20 ml d'eau déminéralisée pendant 24 h à température ambiante. Ensuite, 10 ml de la solution ont été titrés avec 2M HCL. Le taux de relargage du dopant (DR) (meq. /g) a été calculé en utilisant l'équation suivante [28]:

$$DR = \frac{A*C*F}{m_{sec}} \quad 2-6$$

Où, A représente le volume de HCl nécessaire au titrage (ml), C la concentration de la solution titrante, F est le coefficient de volumes entre l'eau utilisée pour l'immersion des membranes et l'eau prélevée pour le titrage, et m_{sec} la masse sèche de l'échantillon (g).

2.6.7. Analyses microscopiques

Une observation de la morphologie des membranes synthétisées à la surface a également été réalisée à l'aide d'un microscope optique de type YJ-2006 Series.

2.6.8. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau. Des échantillons de membrane PVA et PVA-AS ont été analysés sous forme de film homogène sur un appareil de type Perkin-Elmer Spectrum One.

CHAPITRE 3

RÉSULTATS ET

INTERPRÉTATIONS

3.1. Introduction

Ce chapitre est consacré à l'exploitation des résultats de la caractérisation physico-chimique, électrochimique et structurelle des membranes échangeuses d'anions synthétisées à partir de PVA et d'AS (réticulées et dopées au KOH). La caractérisation englobe le taux de gonflement, le taux d'assèchement, la capacité d'échange ionique, le nombre d'hydratation, le taux de relargage du dopant, la conductivité ionique, les analyses microscopiques de la surface de la membrane ainsi que les analyses à l'infrarouge (FTIR). Il est à noter que les résultats présentés dans ce chapitre sont les valeurs moyennes et l'écart type établis sur la base de mesures réalisées sur au moins trois échantillons.

Ce chapitre est subdivisé en deux parties : La première partie est dédiée à l'étude des membranes PVA-AS synthétisées dans un rapport de mélange 1 :0,5 en masse, réticulées au GA aux températures de 20°C, 40°C et 60°C et à des temps de séjour de 0, 30, 60, 120, 240 mn. Et ce afin d'étudier l'effet de la variation des conditions de réticulation (température et temps de séjour) sur les caractéristiques des membranes échangeuses d'anions (PVA-AS) fraîchement synthétisées.

Quant à la seconde partie, elle présente une étude comparative entre les membranes : pure PVA réticulée au GA, membrane (PVA-AS) également réticulée au GA, et la membrane (PVA-AS) qui a subi une double réticulation au GA et CaCl₂. Cette étude est effectuée aux conditions de réticulation de température de 20°C à et de temps de réticulation variant de 0, 30, 60, 120, 240 mn. Ce travail, permet de mieux éclairer notre compréhension de l'influence des types de polymère et réticulant utilisés ainsi que le temps de réticulation sur les caractéristiques des membranes anioniques synthétisées.

3.2. Étude de l'effet des conditions de réticulation (temps et température) sur les caractéristiques de la membrane PVA-AS

Comme il a déjà été évoqué, cette partie de notre travail expérimental est consacrée à l'étude de l'effet des conditions de réticulation (température et temps) sur les caractéristiques physico-chimique, électrochimique et structurelle des membranes (PVA-AS) échangeuses d'anions. Cette étude a été réalisée dans les conditions opératoires présentées dans le tableau 3-1 suivant :

Tableau 3-1. Conditions opératoires

Paramètres	Valeurs
PVA-AS	1:0,5 en masse
Dopant	4M KOH
Température de dopage KOH	Ambiante
Réticulant	Glutaraldehyde (GA)
Temps de reticulation	0, 30, 60, 120, 240 mn
Températures de reticulation	20 °C, 40 °C et 60°C

3.2.1. Taux de gonflement

Le taux de gonflement (η_g) est grandeur caractéristique des membranes échangeuses d'anions. Il est basé sur la mesure de la masse de l'échantillon de la membrane à l'état sec et hydraté. La figure 3-1 montre les variations du taux de gonflement de la membrane PVA-AS à différentes températures et temps de réticulation.

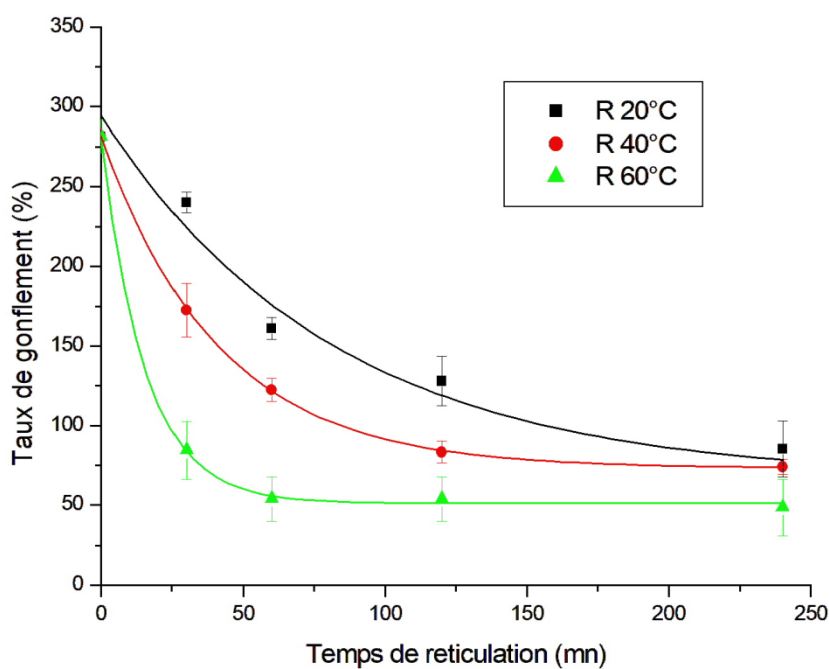


Figure 3-1. Effet de la température et du temps de réticulation sur le taux de gonflement

Selon la figure 3-1, il est possible d'observer très clairement pour les trois températures étudiées, une diminution exponentiellement décroissante du taux de gonflement. En effet, le taux de gonflement mesuré pour une membrane non réticulée est de 281% qui diminue à environ 240% pour une membrane réticulée à 20°C pendant 30 minutes soit une variation de 14,7%, la régression se suit jusqu'à 240 mn où le taux de gonflement atteint les 85,3% soit une diminution de 69,7% par rapport à la membrane non réticulée. Pour une réticulation à 40°C pendant 30 mn, nous observons une baisse plus importante du taux de gonflement qui passe de 281% à 172,4% soit une diminution de près de 40% qui atteint les 74% au bout de 240mn. Quant à celle réticulée à 60°C, elle atteint un taux de gonflement de 84,5% au bout de 30mn, soit une diminution encore plus importante de 70% qui franchit les 83% après 240mn de réticulation.

Grâce à ce résultat, il est possible de conclure que le taux de gonflement dépend du temps de réticulation, mais également très fortement de la température. En effet, la membrane polymérique PVA-AS voit sa porosité diminuer avec l'augmentation de son taux de réticulation, le réseau macromoléculaire prenant une structure tridimensionnelle plus dense diminue de façon conséquente la quantité d'eau pouvant être absorbée. Cette réaction est encore plus favorisée en présence de la température, pour 30mn à 60°C, le taux de gonflement atteint déjà une valeur très basse ce qui confirme que la température est un catalyseur de la réaction de réticulation chimique qui devient plus efficace en moins de temps, le taux atteint pour celle-ci étant équivalent à celui pour une réticulation de 240mn à 20°C.

De plus, nous constatons que les valeurs du taux de gonflement mesurées pour cette membrane anionique sont supérieures à celles de la membrane protonique Nafion®115. En effet, les valeurs trouvées varient entre 281% et 48% sont toutes supérieures à celles de la membrane protonique Nafion®115 commerciale (37 %) [82]. C'est la membrane avec un taux de réticulation de 240 mn à 60°C qui donne la valeur (48%) la plus proche du Nafion®115.

La variation de la température de réticulation nous offre ainsi la possibilité de contrôler le caractère hydrophile de la membrane en ajustant la densité des groupes fonctionnels hydrophiles présents dans la membrane. Ce qui influence directement la résistance mécanique de la membrane en modulant le taux de réticulation du polymère, ce qui affecte directement la stabilité et la durabilité de la membrane.

3.2.2. Taux d'assèchement

Des cinétiques d'assèchement de la membrane PVA-AS ont été effectuées pour différentes températures et temps de réticulation. Les figures 3-2, 3-3 et 3-4 présentent les cinétiques d'assèchement pour les membranes réticulées à 0, 30, 60, 120 et 240mn à 20°C, 40°C et 60°C.

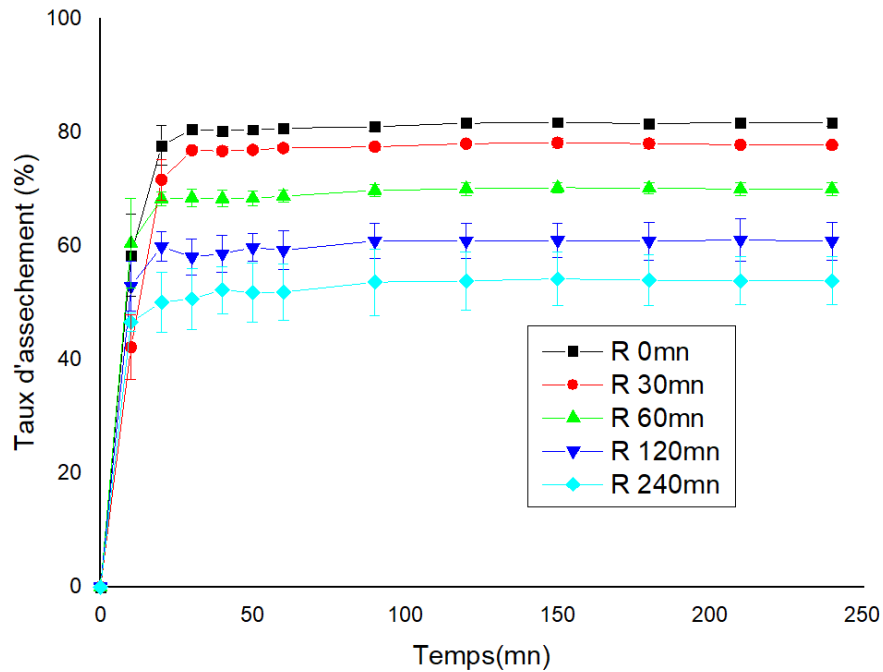


Figure 3-2 : Cinétique d'assèchement des membranes PVA-AS réticulées à 20°C

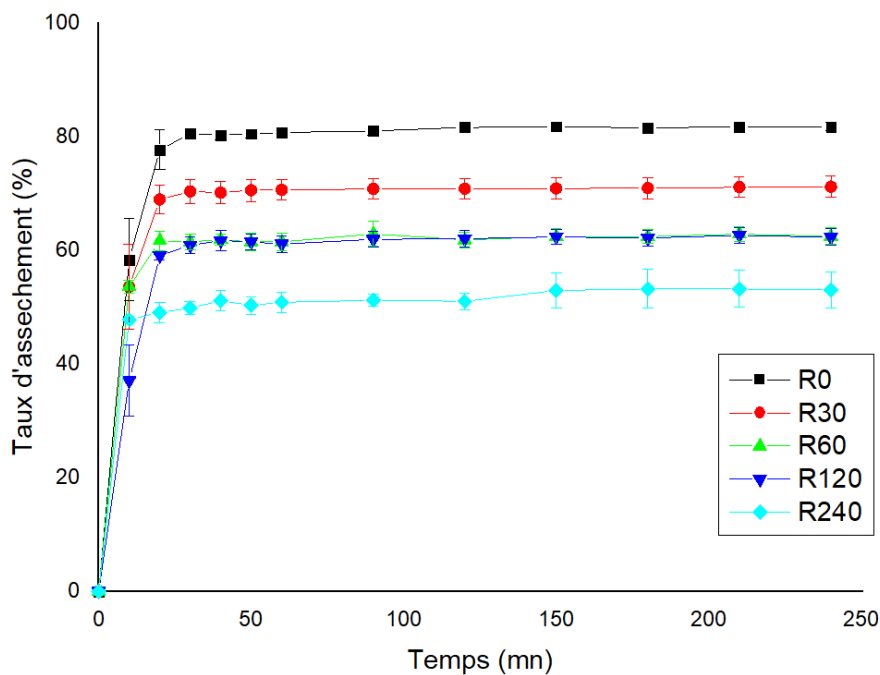


Figure 3-3 : Cinétique d'assèchement des membranes PVA-AS réticulées à 40°C

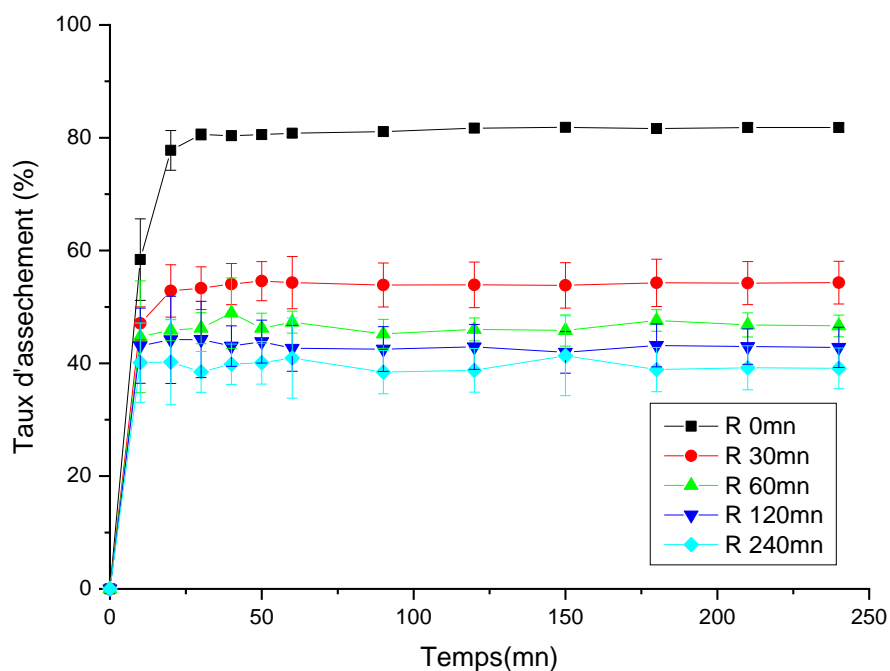


Figure 3-4 : Cinétique d'assèchement des membranes PVA-AS réticulées à 60°C

Lors de l'observation des trois cinétiques, on remarque que la tendance est similaire pour les trois membranes réticulées à différentes températures : Une croissance progressive jusqu'à l'atteinte d'un palier, où la valeur devient constante, indiquant l'obtention d'une masse fixe de l'échantillon et donc un séchage complet de la membrane.

En analysant les trois graphiques, il est également évident que la membrane non réticulée présente le taux d'assèchement le plus élevé, étant donné qu'elle absorbe plus d'eau. Il existe donc une relation de proportionnalité entre le taux de gonflement et le taux d'assèchement.

La figure 3-5 présente les courbes de l'évolution du taux d'assèchement en fonction du temps de réticulation pour les trois températures de réticulation.

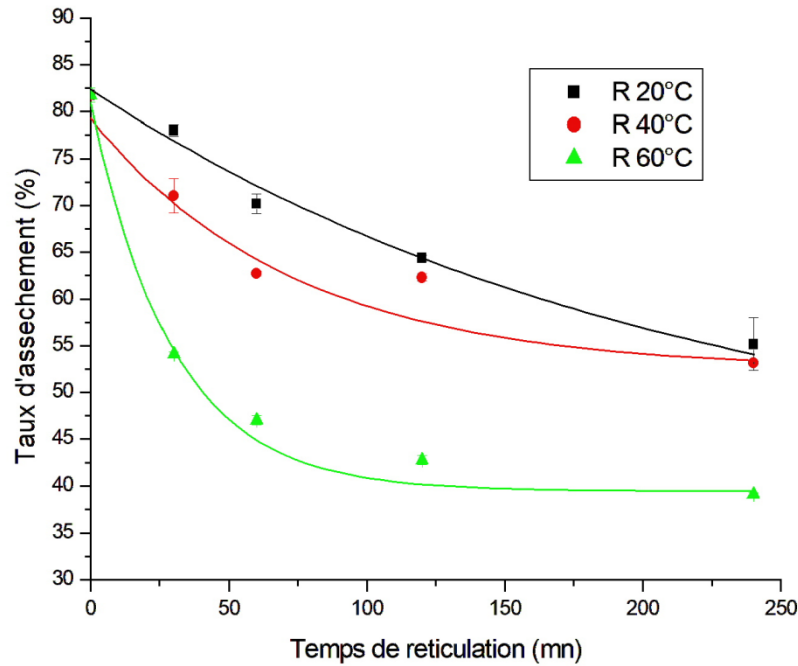


Figure 3-5 : Evolution du taux d'assèchement en fonction du temps et la température de réticulation

La figure 3-5 révèle que le taux d'assèchement diminue considérablement à mesure que le temps de réticulation augmente. Initialement, le taux d'assèchement d'une membrane non réticulée est d'environ 82%. Après 30 minutes de réticulation, ce taux diminue d'environ 5% à 20°C, 13% à 40°C et 34% à 60°C, et continue de diminuer avec l'augmentation du temps de réticulation. Au bout de 60 mn, nos trois échantillons réticulés, à 20°C, 40°C et 60°C, atteignent un taux de diminution stable de 14%, 23,3% et 42,5% respectivement.

La stabilisation du taux d'assèchement peut s'expliquer par le phénomène de réticulation de la membrane. Lorsqu'elle est partiellement réticulée, des ramifications se forment, ce qui augmente significativement les longueurs de chaînes et rendent la membrane partiellement hydrophobe. En devenant hydrophobe, la membrane absorbe moins d'eau, ce qui entraîne un taux d'assèchement plus faible. Cependant, la réticulation demeure un facteur bénéfique pour la membrane, car elle prévient un gonflement excessif qui pourrait compromettre les propriétés mécaniques de la membrane.

3.2.3 Taux de dopant relargué

Le taux de relargage du dopant (DR) représente la quantité d'ions HO^- perdus par la membrane après immersion dans l'eau pendant 24h. La figure 3-6 montre les résultats de

l'influence du temps de réticulation de la membrane sur ce paramètre à différentes températures.

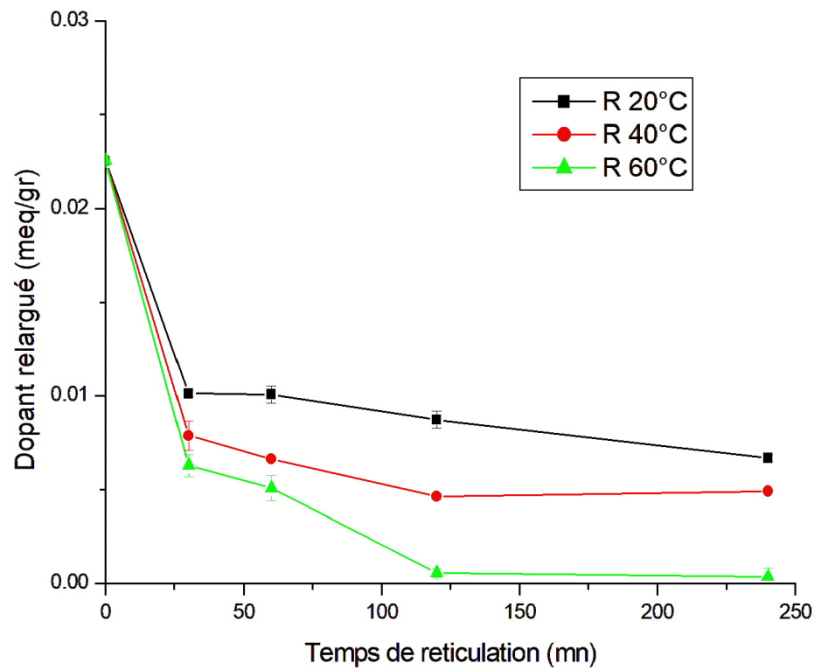


Figure 3-6 : Variations du DR en fonction du temps et des températures de réticulation

La figure 3-6 présente une tendance décroissante du taux de relargage du dopant. Lorsque la membrane passe d'un état non réticulé à un état réticulé, la diminution du taux de relargage est significative.

Initialement, le taux de relargage atteint son maximum d'environ 0,225 meq/g lorsque la membrane n'est pas réticulée. Après 30 minutes de réticulation à 20°C, il diminue de 55% pour atteindre 0,01 meq/g, puis continue de baisser jusqu'à 0,006 meq/g, soit une réduction de 73,3%. À 40°C et 60°C, la diminution après 30 minutes est respectivement de 69% et 73%, et après 240 minutes à 40°C, la réduction atteint 82%, tandis que les valeurs sont pratiquement nulles à 60°C.

Ces résultats démontrent que le taux de relargage du dopant dépend étroitement du taux de réticulation de la membrane. L'augmentation de la température accélère le processus de réticulation, ce qui rend la membrane moins poreuse et moins perméable en moins de temps. Cette diminution de la perméabilité favorise la rétention des ions HO^- à l'intérieur de la structure tridimensionnelle de la membrane.

Ce paramètre joue alors un rôle crucial pour la détermination de la CEI et la conductivité anionique de la membrane. En effet, restreindre le relargage du dopant permet d'assurer la disponibilité des ions OH^- et la stabilité au niveau de la membrane. Toutefois, une trop faible absorption d'eau due à une forte réticulation, entraînerait une réduction d'échange ionique, ce qui rendrait la membrane inefficace. C'est pour cela qu'il est important de contrôler les facteurs influençant ce paramètre, pour avoir des performances optimales de la membrane échangeuse d'anions.

3.2.4. Capacité d'échange ionique

La capacité d'échange ionique (CEI) est également l'une des grandeurs caractéristiques d'une membrane échangeuse d'ions. Elle représente le nombre de groupements fonctionnels contenus dans l'échangeur (dans notre cas, la membrane polymérique échangeuse d'anions) par unité de masse de l'échangeur sec. La figure 3-7 présente les variations de la CEI en fonction du temps de réticulation de la membrane PVA-AS réticulée au GA à différentes températures (20°C, 40°C et 60°C).

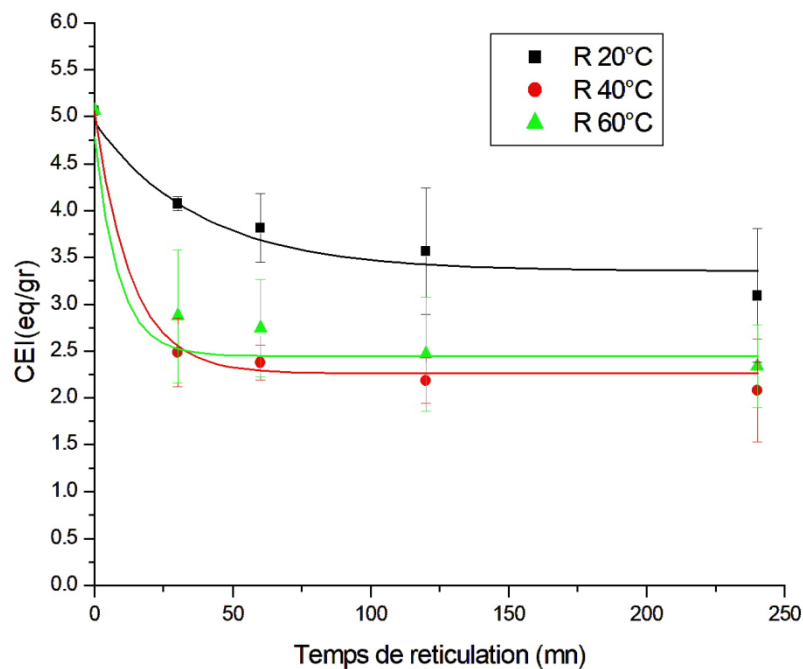


Figure 3-7 : Variations du CEI en fonction du temps et des températures de réticulation

D'après la figure 3-7, les trois courbes montrent une décroissance exponentielle de la CEI avec l'augmentation du temps de réticulation, suivant la même tendance que le taux de gonflement. D'autre part, des valeurs supérieures du CEI ont été observées pour la réticulation

de 20°C, par rapport aux deux autres températures (réticulations 40°C et 60°C) dont les valeurs se chevauchent avec un très léger avantage au CEI pour une réticulation à 60°C.

Initialement, la CEI pour une membrane non réticulée est d'environ 5 mmol/g. Toutefois, à 20°C, après 30 minutes de réticulation, la CEI de la membrane PVA-AS atteint environ 4 mmol/g, soit une diminution de 20% par rapport à la mesure initiale. À 40°C, la capacité d'échange ionique de la membrane PVA-AS diminue rapidement. Après 30 minutes de réticulation, la CEI atteint environ 2,5 mmol/g, soit une diminution de 50% par rapport à la membrane non réticulée. Alors qu'à 60°C, pour un même temps de réticulation, la CEI de la membrane PVA-AS est d'environ 2,9 mmol/g, correspondant à une diminution de 43% par rapport à la membrane non réticulée.

Ces résultats démontrent l'influence du temps de réticulation sur la capacité d'échange ionique de la membrane pour une même température de réticulation. En effet, un échantillon non réticulé présente des valeurs plus élevées que celles d'un échantillon réticulé, ce qui indique une corrélation entre l'échange ionique et le taux de gonflement. Cette observation peut être expliquée par l'introduction d'une chaîne aliphatique de l'agent réticulant dans la membrane, ce qui la rend plus hydrophobe. Cela entraîne une diminution à la fois de la capacité d'échange ionique (CEI) et du taux de gonflement. Il est important de noter que ces deux caractéristiques sont influencées par le nombre de sites d'échange d'ions présents dans la membrane.

Cependant, pour un même temps de réticulation de 30 minutes, nous pouvons observer une réduction de 37,5% lorsque nous augmentons la température de réticulation de 20°C à 40°C, alors qu'elle n'est que de 27,5% lorsqu'elle augmente jusqu'à 60°C. Comme le montre la figure 3-7, les valeurs du CEI mesurées des membranes PVA-AS diminuent à mesure que le temps et la température de réticulation augmentent. L'absence des groupes échangeurs d'anions et la propriété hydrophile du PVP, respectivement, expliquent ces résultats.

La CEI peut varier en fonction de paramètres stériques qui contrôlent l'accessibilité des sites fonctionnels pour les ions échangeables, tels que le taux de gonflement et de réticulation du faisceau macromoléculaire de la membrane, ainsi que la taille des contre-ions échangés. De plus, la température joue un rôle fondamental dans cette évolution. En agissant comme un catalyseur des réactions de réticulation, elle permet d'obtenir des résultats plus élevés en moins de temps, comme observé dans le cas du taux de gonflement.

Cependant, il est important de maîtriser ces paramètres, car des valeurs trop faibles de la CEI, entraînent un mauvais transport ionique dans la membrane, tandis que, des valeurs trop élevées peuvent endommager les propriétés mécaniques de la membrane.

A titre de comparaison, nous avons utilisé la valeur du CEI de la membrane protonique Nafion[®]115 estimée à 0,91 mmol/g [84], la membrane PVA-AS non réticulée présente une capacité d'échange ionique d'environ 5 fois plus élevée que le Nafion[®]115. Toutefois, après 30 minutes de réticulation à 20°C, 40 °C et 60°C, la CEI devient plus de 4 fois, 2 fois et 3 fois, respectivement, plus élevée par rapport au Nafion[®]115. Ces résultats mettent en évidence une capacité d'échange ionique significativement plus élevée pour les membranes PVA-AS par rapport au Nafion[®]115, même après réticulation.

3.2.5. Nombre d'hydratation (λ)

Le nombre d'hydratation est une grandeur caractéristique des membranes échangeuses d'anions, qui est très importante pour les PAC. Ce paramètre exprime le taux de gonflement rapporté à la capacité d'échange ionique et la masse molaire de l'eau. La figure 3-8 présente l'évolution de (λ) en fonction du temps et de la température de réticulation.

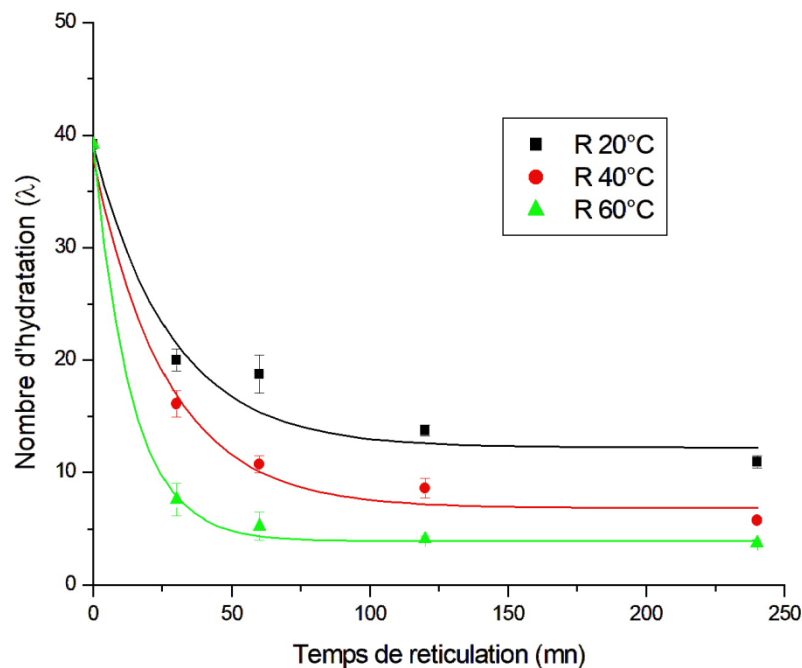


Figure 3-8 : Influence du temps et température de réticulation sur le nombre d'hydratation

Nous pouvons observer, selon la figure 3-8, que ces courbes suivent la même tendance que le taux de gonflement, qui décroît de manière exponentielle avec l'augmentation du temps de réticulation, et ce pour une même température de réticulation.

L'échantillon non réticulé présente la plus grande hydratation, avec une valeur de 40, ce qui s'explique par la forte porosité et perméabilité à l'eau de la membrane en l'absence de réticulation. À une température de 20°C, après 30 minutes de réticulation, cette valeur diminue à 20, soit une réduction de 50% par rapport à la valeur initiale (membrane non réticulée). Après 240 minutes, cette réduction atteint 75%.

À 40°C, la diminution est plus rapide : en 30 minutes, le nombre d'hydratation est de 16, soit une diminution de 60%, atteignant 87% par rapport à la valeur initiale après 240 minutes. À 60°C et en seulement 30 minutes, le nombre d'hydratation diminue de manière significative, atteignant une valeur équivalente à celle obtenue après 240 minutes de réticulation à 20°C, soit une réduction de 81% par rapport à la membrane non réticulée. Après 4 heures de réticulation, le taux de réduction dépasse les 90%, ce qui correspond à une teneur en eau pratiquement nulle. Nous pouvons ainsi observer, une réduction du nombre d'hydrations en fonction de l'augmentation de la température de réticulation.

Il est clairement déduit de ces résultats que la température joue un rôle crucial dans l'évolution des valeurs obtenues. Par conséquent, il est essentiel de maîtriser avec précision les facteurs de temps et de température afin d'obtenir une hydratation optimale de la membrane, tout en préservant ses propriétés mécaniques, et en assurant un bon transfert ionique.

3.2.6. Conductivité ionique

La conductivité ionique (σ) est une grandeur caractéristique de la membrane PVA-AS mesurée par la technique de spectroscopie d'impédance électrochimique. La figure 3-9 illustre la variation de la conductivité ionique ainsi que le taux d'absorption en eau pour les échantillons de membranes PVA-AS réticulées pendant 30 mn à 20°C, 40°C et 60°C.

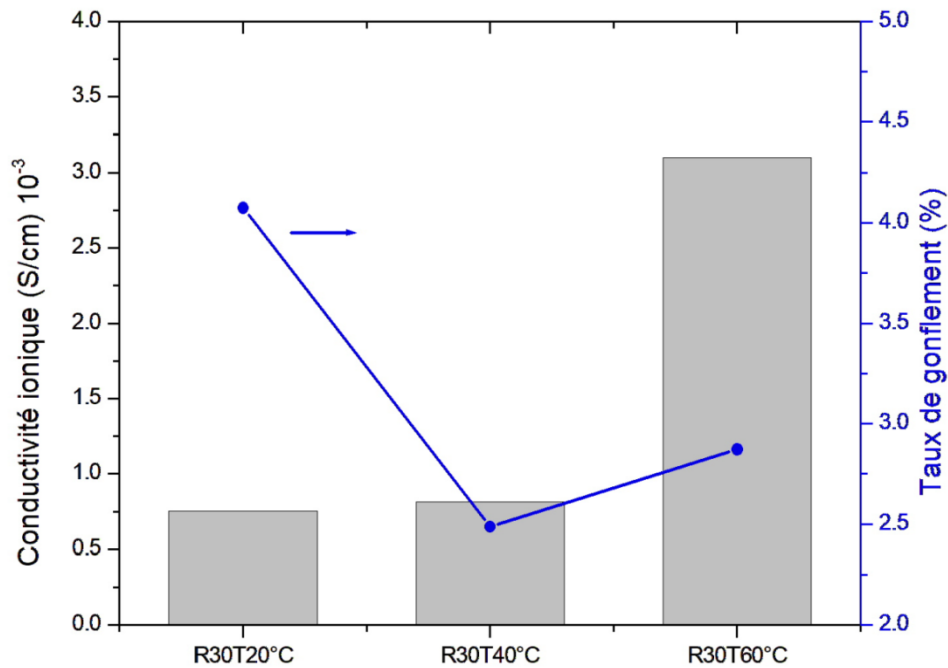


Figure 3-9 : Variations de la conductivité ionique et du taux de gonflement en fonction de la température de réticulation

Selon la figure 3-9, la conductivité anionique augmente avec la température de réticulation pour un temps de réticulation fixé à 30 minutes. En effet, la membrane réticulée à 20°C présente une conductivité d'environ $0,7 \times 10^{-3}$ S/cm, qui est très proche de celle qui a subi une réticulation à 40°C ($0,8 \times 10^{-3}$ S/cm), tandis que la membrane réticulée à 60°C montre une nette augmentation de 342% par rapport à celle réticulée à 20°C.

Le Nafion®115 dont la conductivité protonique s'élève à 14×10^{-3} S/cm [82], est environ 4 fois supérieure à la conductivité anionique de la membrane réticulée 30 minutes à 60°C, estimée comme la plus performante des trois membranes testées. Sachant que le Nafion®115 possède d'excellentes qualités de conductivité ionique, de résistance chimique ainsi qu'une bonne stabilité dimensionnelle.

Les résultats suggèrent que l'augmentation de la température de réticulation entraîne une meilleure réticulation ainsi des arrangements ordonnés de canaux ioniques qui facilitent le transport des anions. Ainsi, de bonnes performances de la pile à combustible peuvent être obtenues grâce à l'application de cette membrane. Ce résultat est en accord avec celui de Huang et, al [82].

De plus, les résultats selon la figure 3-9, indiquent qu'une forte absorption d'eau dans les membranes n'améliore malheureusement pas la conductivité anionique, mais dilue la charge portée par la membrane, ce qui provoque une diminution de la conductivité anionique aux taux d'absorption en eau élevés (augmentation du caractère hydrophile) dans les membranes PVA-AS. Cette conclusion est en parfait accord avec celle de Huang et al, [83] et Qiao et al, [84]

3.2.7. Analyses FTIR

Les différences structurales intrinsèques des membranes synthétisées, sous l'influence de la réticulation, du dopage au KOH, et du temps et de la température de réticulation sont analysées par spectroscopie infrarouge (FTIR).

Toutefois, pour commencer, il est indispensable d'identifier les pics caractéristiques des polymères étudiés. Pour se faire, les spectres des membranes PVA, AS et PVA-AS synthétisées non réticulées et non dopées ont été étudiés. La figure 3-10 illustre les spectres IR des membranes PVA, AS et PVA-AS.

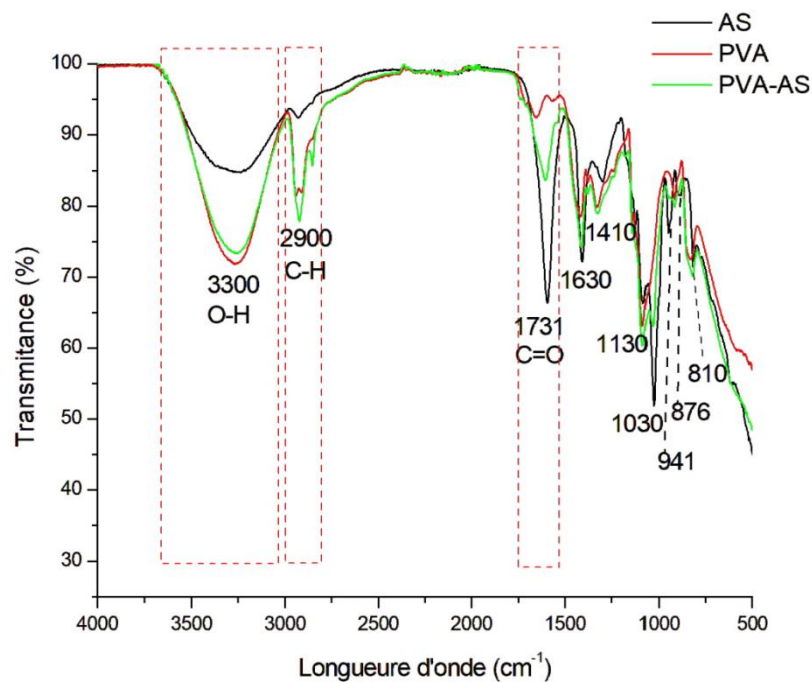


Figure 3-10 : Spectre IR des membranes PVA, AS et PVA-AS

Le spectre IR du PVA présente une bande d'absorption à environ 3300 cm^{-1} due aux vibrations des groupes hydroxyle (OH) et une autre bande à environ 2900 cm^{-1} attribuée aux vibrations des groupes CH dans la chaîne polymère.

Pour l'alginate de sodium, on observe une bande d'absorption vers $1600\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ correspondant aux vibrations des groupes acide carboxylique (-COOH) et une autre bande vers 3300 cm^{-1} pour les groupes hydroxyle (OH).

Dans le cas du mélange PVA-AS, les bandes d'absorption des deux polymères peuvent être présentes, reflétant ainsi la coexistence des deux matériaux. Cependant, les interactions entre les polymères conduisent à des modifications de l'intensité ou de la position des bandes d'absorption par rapport aux spectres individuels des polymères purs.

La figure 3-11 illustre les spectres FTIR des membranes non dopées PVA-AS sans réticulation avec celle réticulée pendant 30 mn à 20°C .

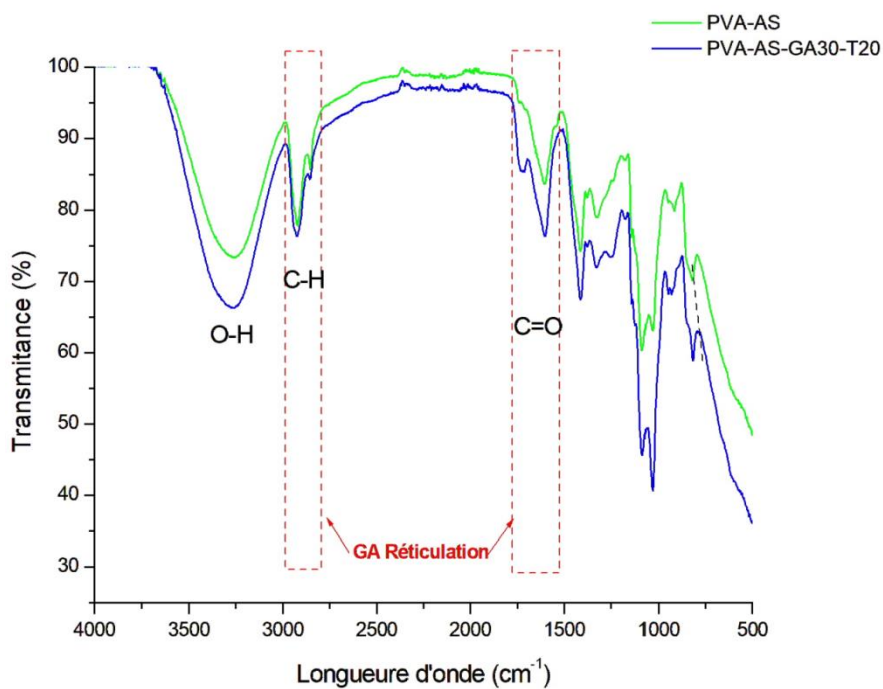


Figure 3-11 : Spectre infrarouge du PVA-AS et PVA-AS-GA

Dans le spectre de la membrane PVA-AS non réticulée, on observe une bande d'absorption intense et large vers 3300 cm^{-1} , caractéristique de la présence du groupe hydroxyle (-OH) du PVA et de AS. Des bandes d'absorption typiques du PVA et de l'AS sont également présentes autour de 2900 cm^{-1} (vibration de la liaison C-H) et environ 1100 cm^{-1}

(vibration de la liaison C-O). De plus, des bandes moins intenses sont observées aux longueurs d'ondes de 941, 875 et 810 cm^{-1} qui sont attribuées à la région anomérique des acides gluronique et mannuronique, liés à la présence d'alginate.

Cependant, dans le spectre de la membrane PVA-AS réticulée au glutaraldehyde (GA), une nouvelle bande d'absorption apparaît vers 1730 cm^{-1} . Cette bande est attribuée à la vibration de la fonction aldéhyde ($-\text{C}=\text{O}$) spécifique au glutaraldehyde utilisé pour la réticulation. Sa présence indique la formation de liaisons covalentes entre les chaînes polymères de la membrane.

En outre, des modifications supplémentaires peuvent être observées dans les bandes d'absorption du PVA aux alentours de 3300 cm^{-1} et 1100 cm^{-1} dans le spectre de la membrane réticulée. Ces changements résultent de l'interaction entre le glutaraldehyde et les groupes fonctionnels du PVA, ce qui peut altérer les vibrations de l'hydroxyle ($-\text{OH}$) et de la liaison (C-O).

En somme, la comparaison des spectres infrarouges met en évidence les différences entre la membrane PVA-AS non réticulée et réticulée. La présence de la bande d'absorption à 1730 cm^{-1} , spécifique au glutaraldehyde (GA), dans le spectre de la membrane réticulée témoigne de la formation de liaisons covalentes induite par la réticulation indiquant ainsi les changements moléculaires se produisant lors du processus de réticulation.

La figure 3-12 ci-dessous illustre le spectre infrarouge de la membrane PVA-AS réticulée pendant 30 mn à 20°C ainsi que la PVA-AS réticulée 240 mn à 20°C et dopée au KOH, l'intérêt de cette analyse est l'observation des modifications structurales liées au prolongement du temps de réticulation ainsi qu'au dopage au KOH.

En comparant le spectre IR de l'échantillon réticulé 30 mn à 20°C sans dopage avec celui dont la réticulation est prolongée à 240 mn avec dopage au KOH, nous pouvons constater des modifications significatives. En effet, dans le cas de la membrane réticulée pendant 240 minutes avec dopage au KOH, un raccourcissement la bande d'absorption situé autour de 3300 cm^{-1} est observé, ceci peut être attribué à une réduction de l'hydratation des groupes hydroxyles ($-\text{OH}$) dans la membrane, résultant de l'effet hydratant du KOH. De plus, le dopage au KOH donne également une vibration de la liaison $\text{C}=\text{O}(-\text{O}-\text{K})$ vers 1490 cm^{-1} liée à la présence d'ions K^+ .

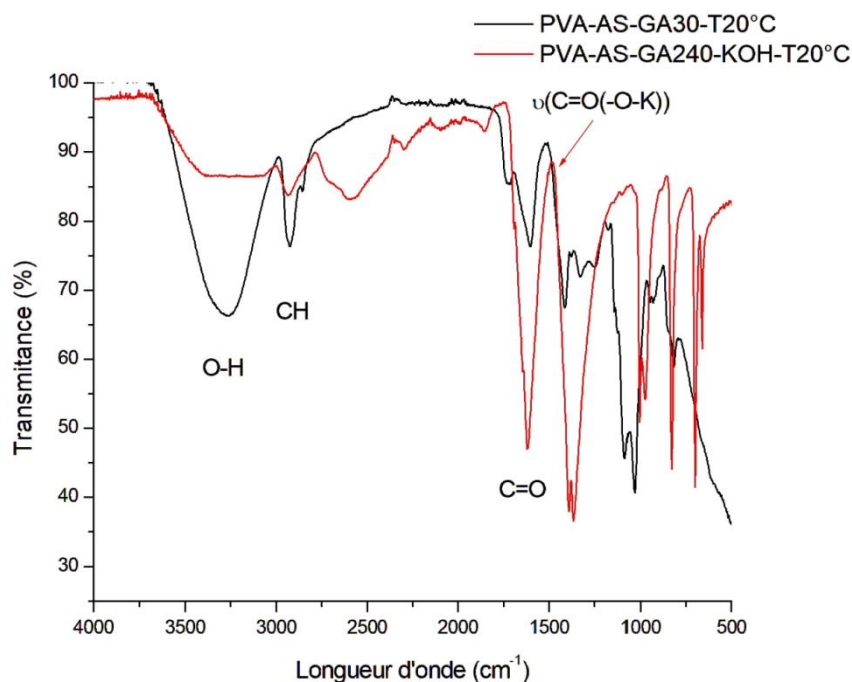


Figure 3-12 : Spectre IR de PVA-AS-GA30-T20°C et PVA-AS-GA240-KOH-T20°C

De plus, la présence du dopant KOH peut provoquer une modification de la structure des groupes carbonyles (C=O) présents dans le PVA et l'alginate. Cela se manifeste par un éventuel déplacement de la bande d'absorption située autour de 1700 cm^{-1} vers des longueurs d'ondes plus élevées ou plus basses. Ce déplacement peut indiquer des changements dans la conformation des groupes carbonyles ou des interactions entre les groupes carbonyles et le KOH dopant.

Il est aussi possible d'observer dans le spectre de la membrane réticulée à 240mn et dopée au KOH, une intensification de la bande d'absorption correspondant à la vibration de la fonction aldéhyde (-C=O) du glutaraldehyde vers 1730 cm^{-1} par rapport à l'échantillon réticulé à 30mn. Cette augmentation d'intensité suggère une réticulation plus efficace.

La figure 3-13, illustre le spectre infrarouge des membranes PVA-AS réticulée à 20°C et PVA-AS réticulée à 60°C et dopée au KOH. La comparaison de ces deux échantillons révèle des modifications significatives des bandes d'absorption.

En premier lieu, dans le spectre de la membrane réticulée à 60°C et dopée au KOH, nous observons une intensification de la bande d'absorption correspondant à la vibration de la fonction aldéhyde (-C=O) du glutaraldehyde vers 1730 cm^{-1} par rapport à l'échantillon

réticulé à 20°C. Cette augmentation d'intensité suggère une réticulation plus efficace à une température plus élevée.

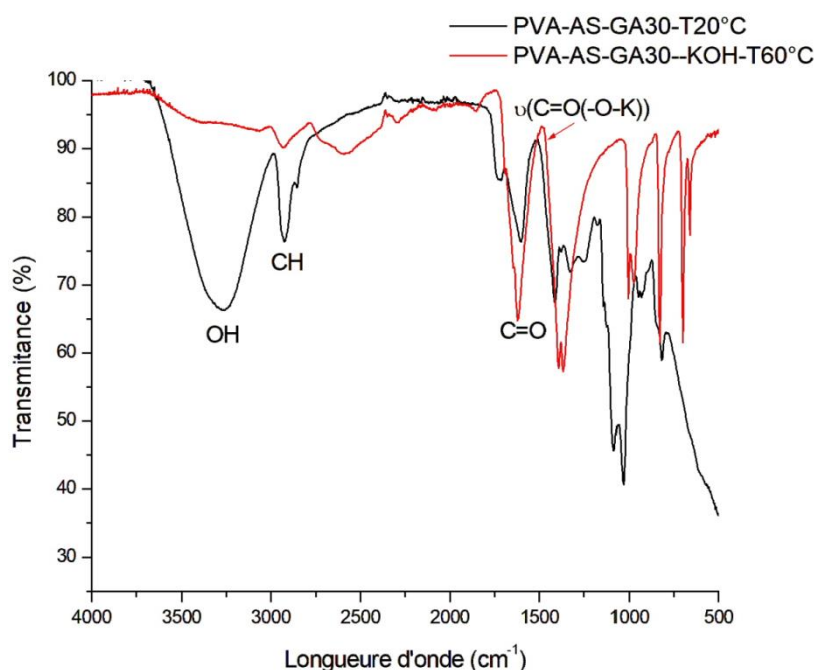


Figure 3-13 : Spectre IR du PVA-AS-GA a 20°C et PVA-AS-GA-KOH à 60°C

Par ailleurs, des modifications significatives sont également présentes dans les bandes d'absorption du PVA et de l'AS, les vibrations de l'hydroxyle (-OH) du PVA et de la liaison C-O de l'AS subissent des variations d'intensité et de position, modifications probablement induites par la combinaison de la réticulation à une température plus élevée et du dopage au KOH.

Concernant le PVA, on peut observer des déplacements et des changements d'intensité dans les bandes d'absorption correspondant aux vibrations de la liaison C-H (environ 2900 cm⁻¹) et de la liaison C-O (environ 1100 cm⁻¹). Ces modifications témoignent de l'influence conjointe de la réticulation à une température plus élevée et du dopage au KOH sur la structure et la composition du PVA.

Quant à l'alginate de sodium, des altérations peuvent être observées dans la bande d'absorption correspondant à la vibration de la liaison C-O (environ 1100 cm⁻¹). Ces changements reflètent les interactions complexes entre l'alginate de sodium, le PVA réticulé, le glutaraldehyde et le KOH.

En conclusion, cette comparaison nous permet de déduire les différences qu'induisent les conditions de réticulation et de dopage de la membrane sur sa structure, en l'occurrence l'intensification de la bande d'absorption de la fonction aldéhyde ainsi que des variations dans les vibrations du PVA et de l'AS résultant de l'influence du dopage au KOH ainsi que l'augmentation du temps et de la température de réticulation.

3.2.8. Analyses microscopiques

Des images des membranes synthétisées ont été prises à l'aide d'un microscope métallurgique inversé avec agrandissement x1200, celui-ci nous a permis de constater les différences structurales de la membrane sous l'influence de la réticulation et du dopage au KOH.

La figure 3-14, présente les photos au microscope des membranes PVA et AS.

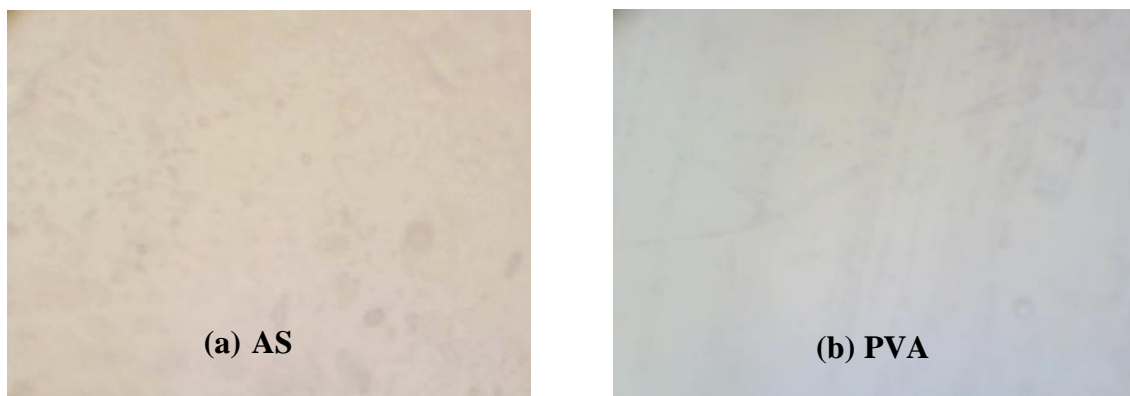


Figure 3-14 : Images au microscope optique des membranes x1200 : (a) PVA et (b) AS

Par cette observation, nous pouvons voir que les membranes PVA et Alginate ont des surfaces planes et visuellement homogènes, indicateur de leur stabilité structurale et de leur bonnes propriétés mécaniques. Le PVA, en sa surface, a une constitution de brins ou filamenteuse tandis que l'alginate forme une matrice amorphe apparaissant en surface avec des zones de diffusion ou structures enchevêtrées.

La figure 3-15, présente les photos au microscope des membranes PVA-AS à l'état réticulé pendant 30 mn et celle réticulée et dopée au KOH

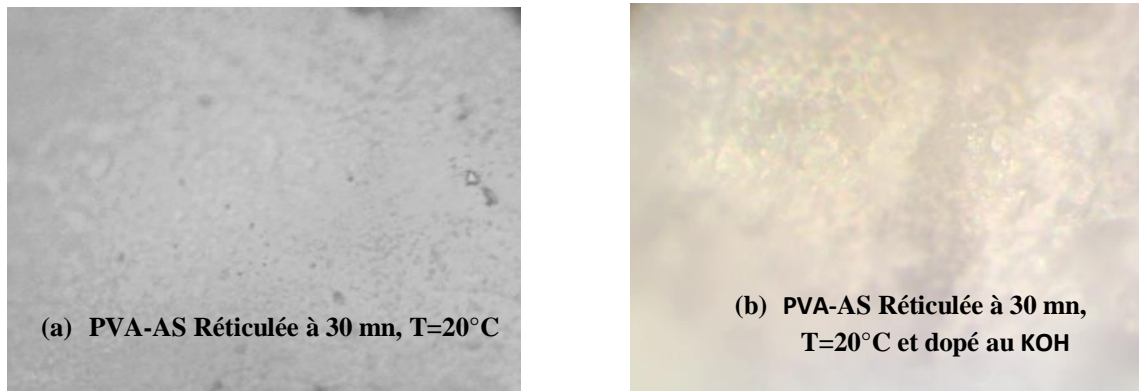


Figure 3-15 : Images au microscope optique des membranes x1200 : (a) PVA-AS réticulée à 30mn, T=20°C et (b) PVA-AS réticulée à 30 mn, T=20°C et dopé au KOH

À l'observation de ces images, nous remarquons, selon la figure 3-15 (a), que la membrane PVA-AS après 30 mn de réticulation montre une structure plus rigide avec moins de défauts donnant une structure plus solide à la membrane.

Selon la figure 3-15 (b), après dopage avec le KOH, on remarque une coloration blanchâtre de la membrane qui de base était transparente, les fibres de la membrane peuvent également paraître plus imposantes en raison des modifications chimiques apportées par le KOH.

Figure 3-16 présente la morphologie des membranes PVA-AS synthétisées et réticulées à 20°C, pendant (30, 60, 120 et 240 mn) et dopées au KOH.

À 30 minutes de réticulation, la membrane peut montrer des signes initiaux de réticulation, mais la structure globale peut encore sembler relativement peu ordonnée. On peut observer des fibres de PVA et d'alginate qui s'entrelacent, mais elles peuvent ne pas être fortement connectées entre elles. Des espaces vides ou des interstices peuvent être présents entre les fibres. Après 60 minutes de réticulation, elle a présenté une structure plus compacte et régulière. Les fibres de PVA et d'AS se rapprochent davantage les unes des autres et forment une matrice plus dense. Les espaces vides entre les fibres peuvent être réduits et la surface de la membrane peut paraître plus lisse.

Au bout de 120 minutes de réticulation : La réticulation de la membrane progresse davantage, conduisant à une structure plus solide et mieux connectée.

À 240 minutes, après une réticulation prolongée, la membrane PVA-AS atteint un stade de réticulation plus avancé. La structure de la membrane devient encore plus solide et résistante. Les fibres de PVA et d'AS sont étroitement entrelacées et liées de manière plus étroite, formant une matrice dense et bien structurée. Les espaces vides entre les fibres sont généralement réduits au minimum, donnant à la membrane une apparence plus uniforme.

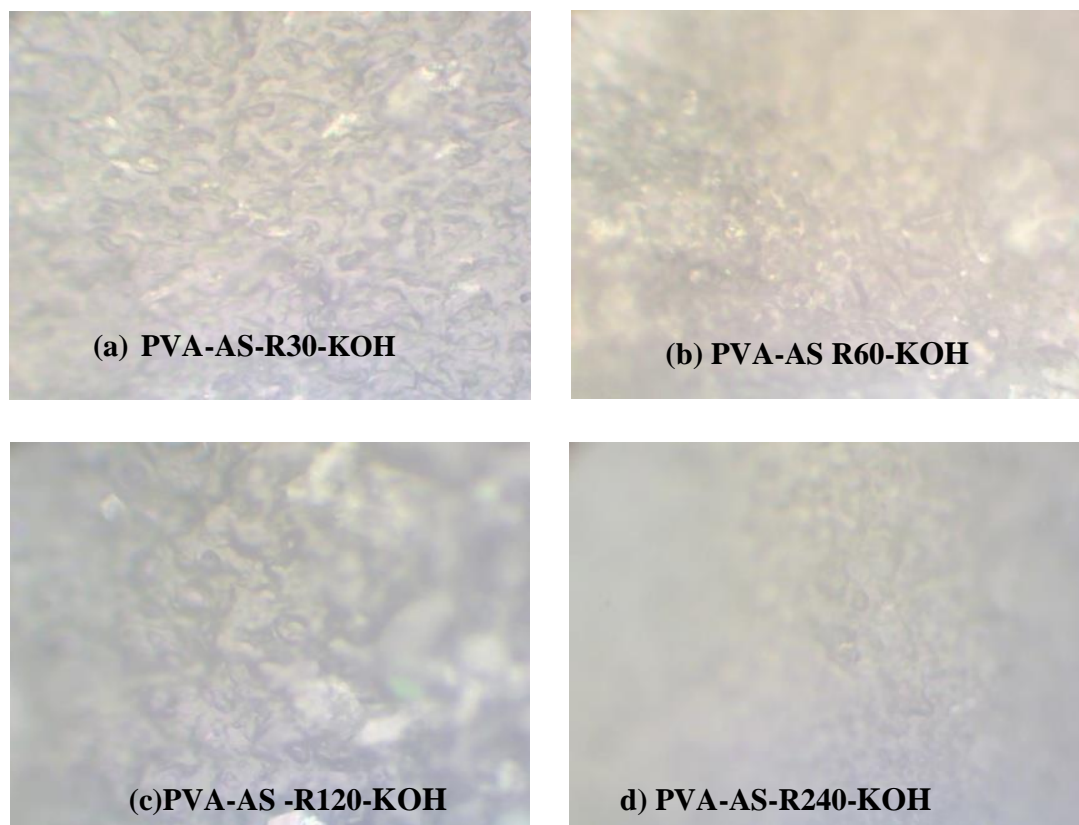


Figure 3-16 : Images au microscope optique des membranes x1200 : (a) PVA-AS-R30 –KOH ;(b) PVA-AS- R 60 –KOH, (c) PVA-AS- R 120 –KOH (d) PVA-AS-R 240–KOH

Notre étude principale portant sur l'influence de la température de réticulation sur la structure du PVA-AS, voici des images de la surface de la membrane réticulée pendant 30 mn à 20, 40 et 60°C. La figure 3-17 présente la morphologie des membranes PVA-AS synthétisées à différentes températures (20°C, 40°C et 60°C) de réticulation pendant 30 mn et dopées au KOH et celle d'une membrane Nafion® 117.

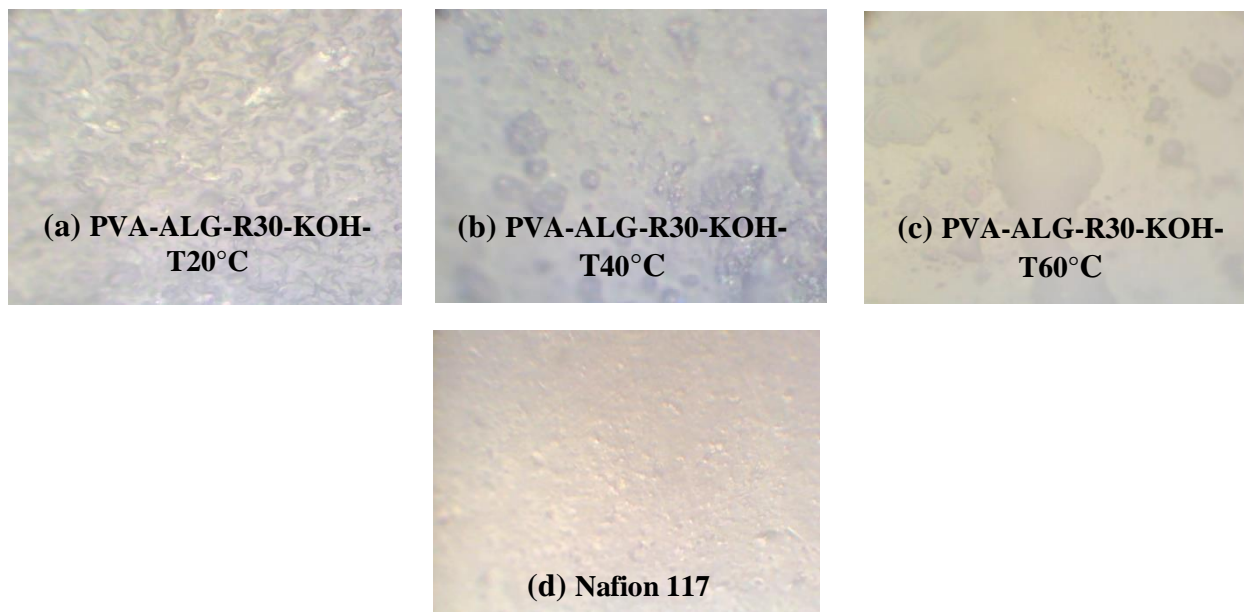


Figure 3-17 : Images au microscope optique des membranes x1200 : (a) PVA-AS- R 30 – KOH-T20°C ;(b) PVA-AS- R 30–KOH-T40°C, (c) PVA-AS- R 30 –KOH-T60°C, (d) Nafion®117

L'observation de la surface de la membrane PVA-AS réticulée à différentes températures pendant une durée de 30 minutes au microscope optique peut révéler des différences dans son aspect et sa morphologie. En effet, à une réticulation à 20°C, la membrane PVA-AS présente l'apparence d'une structure un peu désordonnée avec des fibres entrelacées, formant une structure tridimensionnelle. Des déformations ou de défauts sont visibles, cependant, la surface peut apparaître uniforme.

À 40°C, la membrane a subi des modifications par rapport à celle réticulée à 20°C. On peut observer une structure plus dense et organisée. Les fibres de PVA-AS sont étroitement liées, formant un réseau tridimensionnel plus compact. La porosité diminue car les liaisons chimiques formées par la réticulation du GA réduisent l'espace entre les fibres. Toutefois, il est possible que la chaleur ait un effet sur la stabilité de la structure, entraînant une légère altération de l'apparence à surface. On peut observer quelques irrégularités sur la surface de la membrane. Cela peut être dû à une réorganisation des fibres de PVA et d'alginate sous l'effet de la chaleur.

À température plus élevée (60°C), le PVA-AS réticulé peut subir des modifications plus importantes par rapport aux températures précédentes. La structure devient encore plus dense. La liaison entre les fibres est beaucoup plus renforcée, créant un réseau solide

réduisant significativement la porosité ce qui confère à l'échantillon une apparence presque solide. Toutefois, la chaleur peut provoquer une dégradation ou une fusion partielle des fibres, entraînant des changements morphologiques visibles au microscope optique à la surface de la membrane. La surface de la membrane présente des plis, des bulles ou des déformations plus prononcées.

Après comparaison avec la membrane Nafion[®]117, nous constatons que celle-ci se rapproche le plus de notre échantillon de PVA-AS réticulé pendant 240 mn à 20°C au GA. En effet, les deux membranes présentent une structure fibreuse ou en forme de réseau donnant une apparence uniforme à ces dernières.

3.3. Étude de l'effet des conditions de réticulation (type de polymère et type de réticulant) sur les caractéristiques de la membrane synthétisée

Comme il a déjà été évoqué, cette partie de notre travail expérimental est consacrée à l'étude de l'effet des conditions de réticulation (type de polymère et type de réticulant) sur les caractéristiques physico-chimique, électrochimique et structurelle des membranes (PVA-AS) échangeuses d'anions. Cette étude a été réalisée dans les conditions opératoires présentées dans le tableau 3-2 suivant :

Tableau 3-2. Conditions opératoires

Paramètres	Valeurs
Polymères	- PVA-AS (1:0,5 en masse) - PVA - AS
Dopant	4M de KOH
Température de dopage KOH	Ambiante
Agents réticulants	- Glutaraldehyde (GA) - CaCl ₂ - Glutaraldehyde (GA)-CaCl ₂
Temps de réticulation	0, 30, 60, 120, 240 mn
Températures de réticulation	20 °C

Comme expliqué dans la partie dédiée au matériel et aux méthodes, des membranes synthétisées à partir d'AS réticulées (0, 30, 60, 120 et 240 mn à une température de 20°C) au CaCl₂ ont été réalisées. Toutefois, suite au dopage de ces membranes au KOH pendant 48h, il nous a été impossible d'aller au-delà de cette étape. L'alginate étant connu pour être un polymère de nature très fragile et sensible à l'humidité et au pH, les échantillons soumis à la réticulation ou non ont toutes été décomposées.

La figure 3-18, présente des photos illustrant l'état des membranes d'AS, réticulées ou non après immersion dans la solution de KOH.

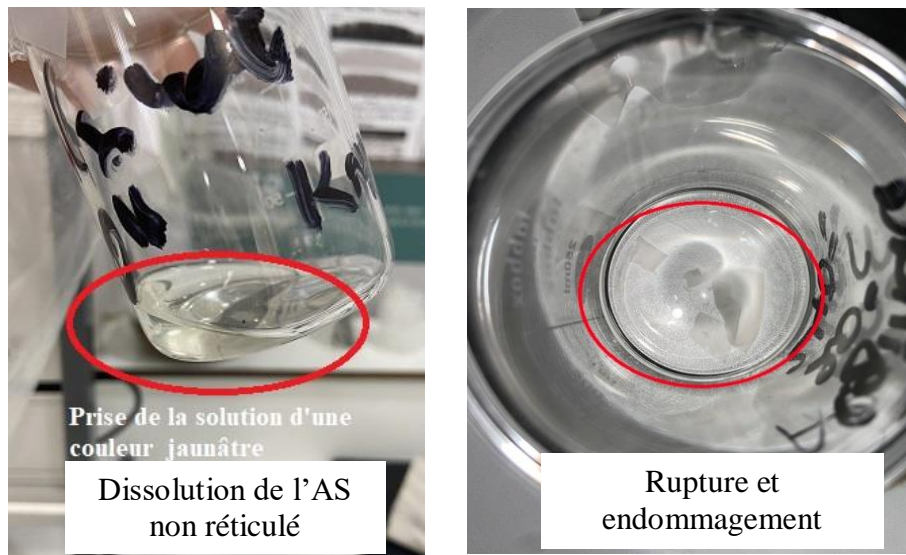


Figure 3-18 : Photos montrant l'état des membranes AS après immersion dans la solution de dopage (4M de KOH)

En moins de 24 heures d'immersion dans la solution de KOH, la membrane d'AS non réticulée a subi une dissolution totale, ce qui a donné à la solution une teinte très légèrement jaunâtre due à la couleur de la membrane.

Dans le cas où les membranes ont été préalablement réticulées dans le CaCl_2 , les membranes d'AS se sont toutes décomposées après 48 heures dans la solution de KOH, indiquant sa grande capacité d'absorption qui a entraîné la perte totale de ses propriétés mécaniques.

3.3.1 Caractérisation des membranes PVA-GA, PVA-AS –GA et PVA-AS-GA- CaCl_2

Dans ce qui va suivre, nous avons synthétisé, caractérisé et comparé entre les différentes membranes : PVA-GA, PVA-AS –GA et PVA-AS-GA- CaCl_2 :

- Membranes PVA réticulées au GA pendant 0, 30, 60, 120, 240 mn à une température de réticulation de 20°C et dopées pendant 48h dans une solution de 4M de KOH.
- Membranes PVA-AS réticulées au GA pendant 0, 30, 60, 120, 240 mn à une température de réticulation de 20°C et dopées pendant 48h dans une solution de 4M de KOH.
- Membranes PVA-AS réticulées au GA puis au CaCl_2 pendant 0, 30, 60, 120, 240 mn à une température de réticulation de 20°C et dopées pendant 48h dans une solution de 4M de KOH.

Les membranes synthétisées ont été caractérisées en déterminant : Taux de gonflement, taux de relargage du dopant, nombre d'hydratation, capacité d'échange ionique ainsi que la conductivité ionique.

3.3.2. Taux de gonflement

La figure 3-19 illustre les courbes de taux de gonflement en fonction du temps de réticulation pour les membranes : PVA-GA, PVA-AS –GA et PVA-AS-GA-CaCl₂.

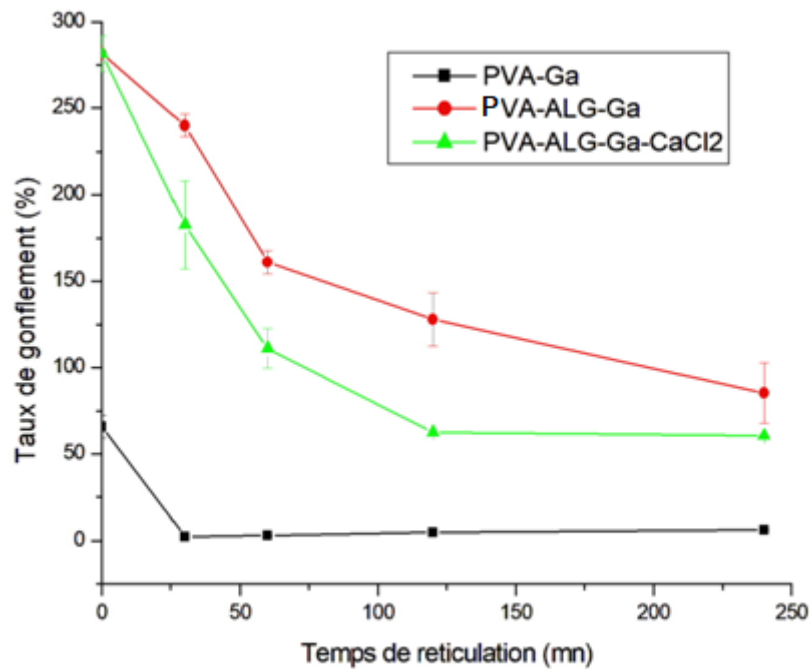


Figure 3-19 : Taux de gonflement en fonction du temps de réticulation des membranes PVA-GA, PVA-AS –GA et PVA-AS-GA-CaCl₂

A partir de la figure 3-19, nous pouvons observer une diminution des taux de gonflement en fonction de l'augmentation du temps de réticulation pour les trois membranes étudiées.

Concernant la membrane PVA, nous constatons une faible valeur de taux de gonflement en l'absence de réticulation, d'environ 66%. En revanche, pour la membrane PVA-AS non réticulée, le taux de gonflement est bien plus élevé, atteignant 281%. Cela s'explique par la présence de l'alginate dans la membrane, qui présente de bonnes capacités d'absorption d'eau, d'où la différence significative entre les deux membranes non réticulées.

Après 30 minutes de réticulation, le taux de gonflement du PVA chute d'environ 96%, passant de 66% à 2,5%. Étant donné que la membrane est composée uniquement de PVA, un polymère réticulé efficacement par le glutaraldehyde (GA), on peut conclure que la membrane s'est bien réticulée en peu de temps, réduisant considérablement sa porosité et son taux de gonflement. Ce taux reste relativement stable pour des durées de réticulation allant jusqu'à 240 minutes.

Quant aux membranes PVA-AS, la diminution se produit progressivement, mais à des rythmes assez différents. Pour l'échantillon réticulé uniquement au GA pendant 30 minutes, le taux de gonflement ne baisse que de 14,7%, passant de 281,5% à 240%. Cela s'explique par le fait que l'eau est principalement absorbée par l'alginate et non par le PVA. En effet, après 30 minutes de réticulation au CaCl_2 suivant la réticulation au GA, nous observons une diminution supplémentaire de 35% du taux de gonflement, passant de 281,5% à 183%. Ces résultats confirment que l'AS est le composant de la membrane qui absorbe le plus d'eau. Pour une réticulation plus longue, nous constatons que les deux membranes suivent à peu près le même rythme, mais avec une réduction de l'absorption plus significative pour la double réticulation a été observée. Ainsi, le taux de gonflement diminue de 64,4% pour la réticulation au GA entre 30 et 240 minutes, contre 67% pour la double réticulation.

3.3.3. Taux de dopant relargué

Le taux de relargage exprime la quantité d'ions HO^- rejetés par la membrane après 24h d'immersion dans l'eau. La figure 3-20 représente les courbes comparatives du taux de relargage pour les membranes PVA-GA, PVA-AS –GA et PVA-AS-GA- CaCl_2 .

Tout d'abord, nous pouvons observer une différence de taux de relargage entre le PVA et le PVA-AS en l'absence de réticulation. Pour le PVA, ce taux est de $1,14 \times 10^{-2} \text{eq/g}$, tandis que pour le PVA-AS, il est de $2,25 \times 10^{-2} \text{eq/g}$. Cette différence s'explique par les capacités d'absorption des deux membranes. Le PVA présente une faible capacité d'absorption, ce qui entraîne un relargage moins important par rapport au PVA-AS qui absorbe davantage et a donc un taux de relargage plus élevé.

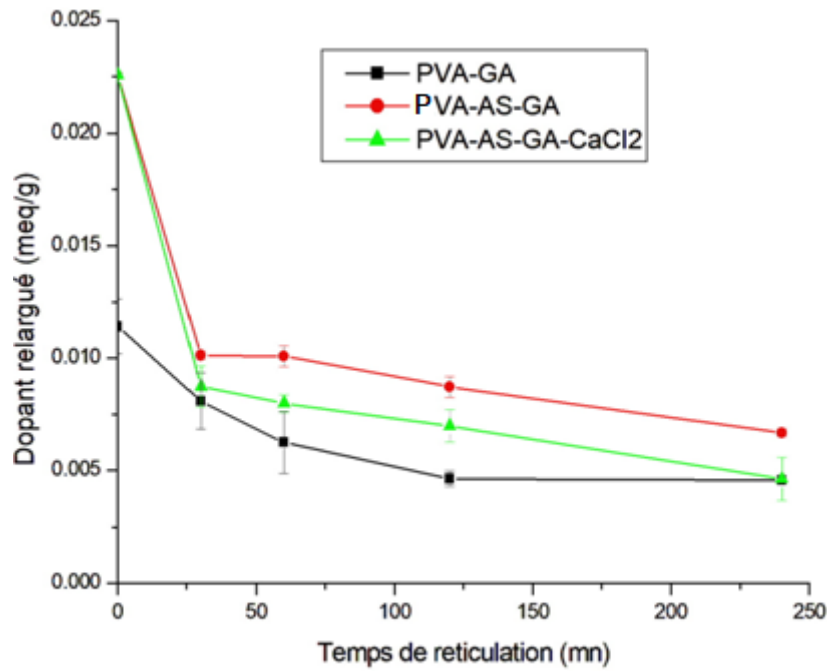


Figure 3-20 : Taux du DR en fonction du temps de réticulation des membranes PVA-GA, PVA-AS –GA et PVA-AS-GA-CaCl₂

Après la réticulation des membranes, on observe une diminution progressive de ce paramètre. Pour le PVA, après 30 minutes de réticulation, une diminution de 29% a été observée, et cette tendance se poursuit jusqu'à atteindre une valeur de $4,56 \times 10^{-3}$ eq/g après 240 minutes de réticulation, soit une baisse de 43,6% par rapport à un échantillon réticulé pendant 30 minutes.

En ce qui concerne le PVA-AS, la diminution du taux de relargage est plus prononcée. En effet, après 30 minutes de réticulation, le taux de dopant relargué diminue de 55% pour l'échantillon réticulé au GA, contre 61,3% pour l'échantillon réticulé au GA avec CaCl₂. Cette diminution se poursuit jusqu'à 240 minutes, avec une différence de 34% pour le premier échantillon et 47% pour le second.

Ces résultats démontrent que le taux de relargage du dopant dépend étroitement du caractère hydrophile du polymère utilisé ainsi que du taux de réticulation de la membrane.

3.3.4. Capacité d'échange ionique

La figure 3-21 montre l'évolution de la capacité d'échange ionique en fonction du temps de réticulation pour les membranes : PVA-GA, PVA-AS –GA et PVA-AS-GA-CaCl₂.

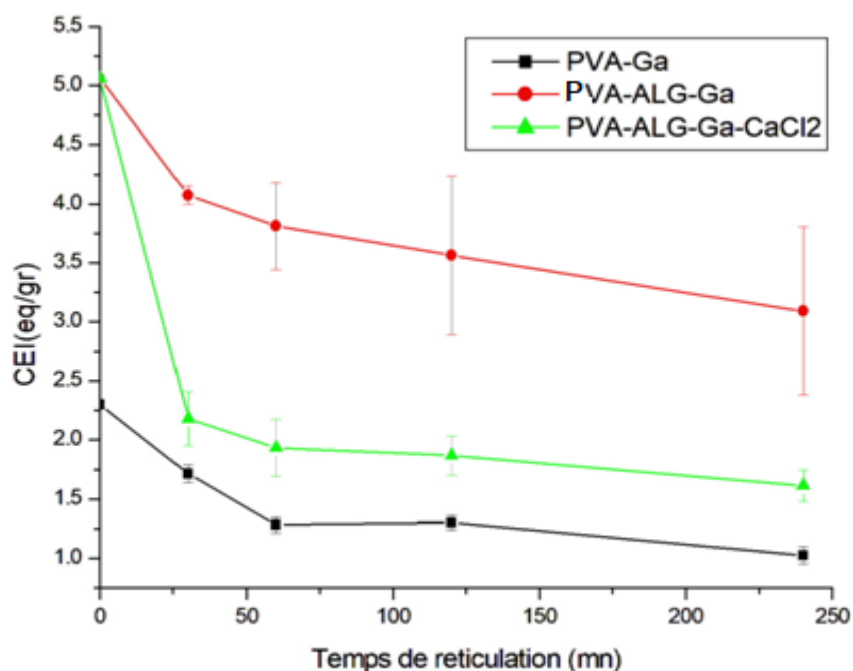


Figure 3-21: CEI en fonction du temps de réticulation des membranes PVA-GA, PVA-AS –GA et PVA-AS-GA-CaCl₂

Le PVA non réticulé présente une faible capacité d'échange ionique de 2,3 eq/g. En raison de sa faible porosité, ce polymère a une faible capacité d'absorption d'eau, ce qui limite son échange ionique. Cette valeur diminue progressivement avec le temps de réticulation. Après 30 minutes, elle diminue de 25,6% pour atteindre 1,7 eq/g, puis après 240 minutes, elle diminue encore de 40%, atteignant une valeur d'environ 1 eq/g. Le PVA est un polymère peu absorbant, ce qui se traduit par une faible capacité d'échange ionique. Cette capacité diminue davantage avec la réticulation, qui entrave le passage des ions à travers la membrane expliquant ainsi les résultats obtenus.

En revanche, le PVA-AS non réticulé présente une capacité d'échange ionique plus élevée d'environ 5 eq/g, qui diminue à des taux variables en fonction de la méthode de réticulation utilisée. Pour la réticulation simple au GA, seule la partie PVA est réticulée, ce qui entraîne une légère variation de la capacité d'échange ionique. La diminution est lente, passant de 5 à 4 eq/g après 30 minutes de réticulation, soit une baisse d'environ 19,4% qui après 240 mn atteint seulement 24%.

En revanche, pour la membrane doublement réticulée (PVA-AS-GA-CaCl₂), la diminution de la capacité d'échange ionique est plus marquée. Après 30 minutes de

réticulation, on observe une diminution de 57%, puis une diminution progressive jusqu'à une valeur de 1,6 eq/g après 240 minutes de réticulation.

En conclusion, la capacité d'échange ionique dépend fortement de la porosité de la membrane. Une réticulation plus importante conduit à une structure plus dense et à des pores plus étroits, ce qui réduit la circulation des ions et diminue la capacité d'échange ionique. La capacité d'absorption de la membrane joue également un rôle crucial.

Dans le cas du PVA-AS, l'AS présente une excellente capacité d'absorption, ce qui améliore l'échange ionique. La réduction de la capacité d'échange ionique dépend également de ce facteur, car le PVA lui-même a une capacité d'absorption limitée. La méthode de réticulation utilisée, notamment l'utilisation de CaCl_2 comme agent de réticulation de l'alginate, affecte les propriétés d'absorption et, par conséquent, la capacité d'échange ionique. Ainsi, le choix de l'agent de réticulation joue un rôle essentiel dans cette caractéristique de la membrane.

3.3.5. Nombre d'hydratation (λ)

La figure 3-22 présente l'évolution le nombre d'hydratation en fonction du temps de réticulation pour les membranes : PVA-GA, PVA-AS –GA et PVA-AS-GA- CaCl_2 .

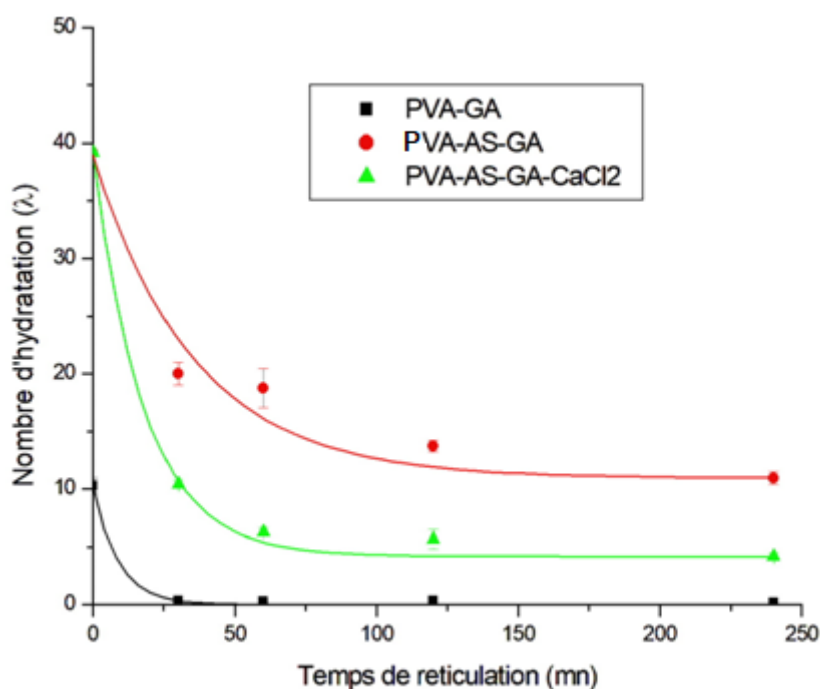


Figure 3-22 : Le nombre d'hydratation en fonction du temps de réticulation des membranes PVA-GA, PVA-AS –GA et PVA-AS-GA-CaCl₂

Selon la figure 3-22, de prime abord, nous constatons une différence significative entre les valeurs de ce paramètre pour les membranes non réticulées, qu'elles soient en PVA ou en PVA-AS.

Le PVA non réticulé présente un nombre d'hydratation relativement bas, avec une valeur maximale de 10. Ce nombre diminue de manière drastique avec le temps de réticulation, affichant une diminution de 96,7% après 30 minutes et continuant à baisser jusqu'à atteindre une valeur proche de zéro.

Par contre, le PVA-AS non réticulé montre des résultats très favorables en termes de nombre d'hydratation, atteignant une valeur de 40. Cela démontre une fois de plus l'excellente capacité d'absorption de l'AS. Cependant, cette valeur diminue en fonction du type de réticulant utilisé. Nous observons une réduction de 50% après 30 minutes de réticulation au GA, tandis qu'une réduction de 73,5% est constatée après 30 minutes de réticulation au GA-CaCl₂. Cette diminution se poursuit, aboutissant à une valeur de 10,9 pour la membrane réticulée une fois (GA) et environ 4,2 pour la membrane doublement réticulée (GA-CaCl₂).

Ces résultats confirment que le nombre d'hydratation dépend également du polymère (caractère hydrophile) ainsi que du type de réticulant utilisé, ce dernier ayant un impact

significatif sur les valeurs obtenues. Les membranes contenant de l'AS présentent initialement de bonnes capacités d'hydratation qui diminuent davantage lorsqu'elles sont réticulées.

3.3.6. Conductivité ionique

La conductivité ionique (σ) de la membrane est une grandeur caractéristique de la membrane PVA-AS mesurée par la technique de spectroscopie d'impédance électrochimique. La figure 3-23 illustre les valeurs de la conductivité ainsi que le taux de gonflement pour les membranes : PVA, PVA-AS, PVA-AS –GA et PVA-AS-GA-CaCl₂.

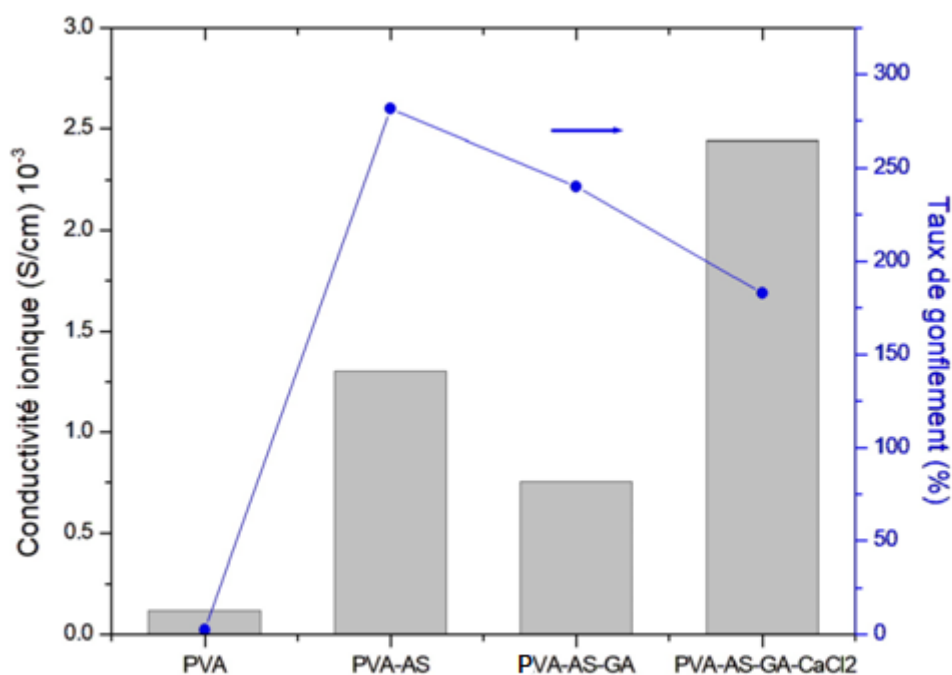


Figure 3-23 : La conductivité ionique et le taux de gonflement des membranes PVA, PVA-AS, PVA-AS –GA et PVA-AS-GA-CaCl₂ réticulées pendant 30mn à 20°C

De la figure 3-23, une première observation concerne la conductivité très faible du PVA. En effet, ce polymère présente une absorption de dopant limitée, ce qui entraîne une conductivité basse. Il est important de noter que les résultats du PVA sont donnés à l'état non réticulé, ce qui signifie que la conductivité diminuerait encore davantage en cas de réticulation.

En contraste, le PVA-AS affiche une conductivité supérieure à l'état non réticulé, avec une valeur de $1,3 \cdot 10^{-3}$ S/cm, grâce aux bonnes propriétés de l'alginate. Cependant, lorsque la

membrane est réticulée au GA, la conductivité diminue de 46% en raison de la réduction de la porosité du PVA qui empêche l'absorption du dopant par l'AS. Cela entraîne également un relargage plus important et donc une conductivité plus faible.

Toutefois, cette valeur est rapidement corrigée avec une augmentation d'environ 84% par rapport au PVA-AS non réticulé lors de la double réticulation en utilisant GA-CaCl₂. Cela confirme l'effet bénéfique de la réticulation de l'alginate sur les performances de la membrane, une meilleure réticulation ainsi induit à des arrangements ordonnés de canaux ioniques qui facilitent le transport des anions, permettant d'obtenir une conductivité nettement supérieure.

La conductivité protonique du Nafion[®] 115 (14×10^{-3} S/cm) [81] est plus de 5 fois supérieure à celle de la membrane PVA-AS-GA-CaCl₂ estimée comme la plus performante des quatre membranes testées.

De plus, les résultats selon la figure 3-23, indiquent qu'une forte absorption d'eau dans les membranes n'améliore nécessairement pas la conductivité anionique, mais peut diluer la charge portée par la membrane, ce qui provoque une diminution de la conductivité anionique aux taux d'absorption élevés en eaux (augmentation du caractère hydrophile), dans les membranes PVA-AS. Cette conclusion est en parfait accord avec celles de Huang et, al [82] et Qiao et, al [84].

3.3.7. Analyses FTIR

En vue de comparer entre la membrane PVA-AS réticulée au GA et celle doublement réticulée (au GA et CaCl₂), des analyses IR ont aussi été réalisés. La figure 3-24 présente les spectres IR de la membrane PVA-AS réticulée au GA à 20°C pendant 30 minutes et celui de l'échantillon doublement réticulé au GA et CaCl₂, aussi pendant 30mn à 20°C.

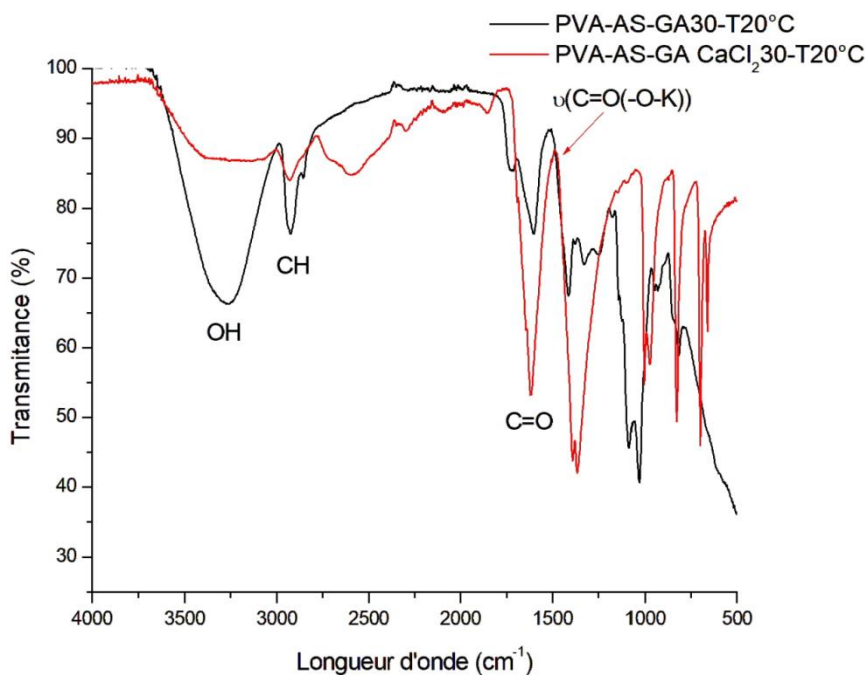


Figure 3-24 : Spectre IR de PVA-AS-GA30-T20°C et PVA-AS-GA CaCl₂ 30-KOH-T20°C

Dans le cas de la membrane PVA-AS-GA, on observe des bandes d'absorption spécifiques dans le spectre infrarouge. Une bande à environ 3300 cm⁻¹ est attribuée aux vibrations d'étirement des groupes hydroxyle (OH) présents dans le PVA et l'alginate. De plus, une autre bande d'absorption apparaît autour de 2900 cm⁻¹, correspondant aux vibrations des groupes CH présents dans la chaîne polymère.

Lorsque la membrane est réticulée avec du glutaraldehyde (GA) et du CaCl₂, les bandes d'absorption caractéristiques du PVA et de l'alginate demeurent présentes, avec de légères variations en termes d'intensité ou de position. La présence du chlorure de calcium peut également introduire de nouvelles bandes dans le spectre infrarouge (vibrations des ions chlorure).

Par ailleurs, il convient de souligner que la membrane réticulée au glutaraldehyde et au chlorure de calcium a été dopée au KOH. En effet, la vibration de la liaison C=O(-O-K) est observée autour de 1490 cm⁻¹. Cette bande d'absorption correspond aux vibrations caractéristiques de la liaison C=O en présence de l'ion potassium (K⁺).

Afin d'établir la différence entre les trois membranes les plus réticulées, la figure 3-25 présente les spectres infrarouges des membranes : PVA-AS réticulée pendant 30mn à 60°C et

dopée au KOH, PVA-AS réticulée pendant 240mn à 20°C et dopée au KOH et PVA-AS réticulée pendant 30mn à 20°C et dopée au KOH.

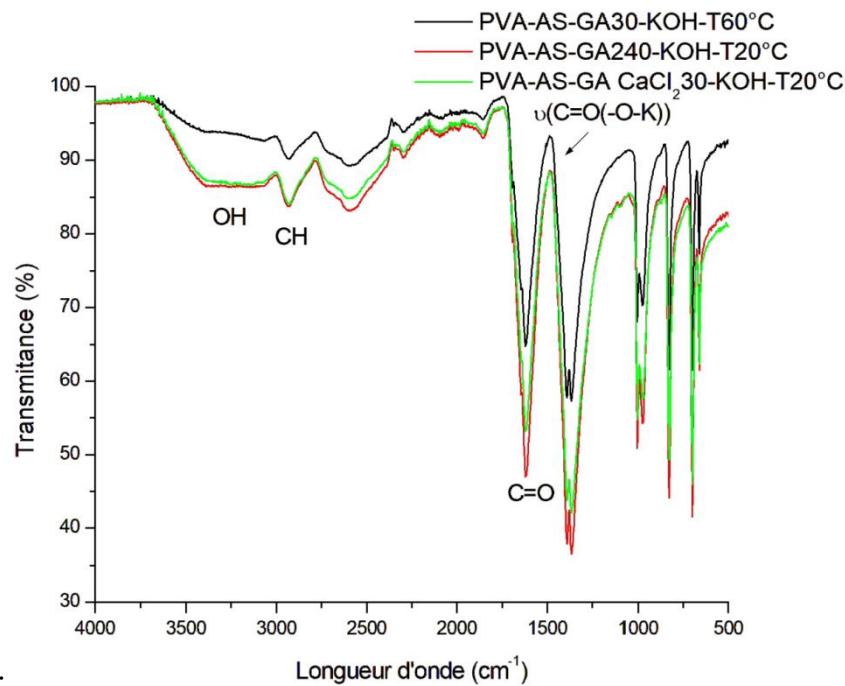


Figure 3-25 : Spectre IR de PVA-AS-GA30-KOH-T60°C, PVA-AS-GA240-KOH-T20°C et PVA-AS-GA CaCl₂ 30-KOH-T20°C

Pour la membrane PVA-AS réticulée au GA pendant 30 minutes à 60°C, on observe dans le spectre infrarouge des bandes caractéristiques. Parmi celles-ci, on peut noter une bande d'absorption autour de 3300 cm⁻¹, correspondant aux vibrations d'étirement des groupes hydroxyle (OH) présents dans le PVA et l'alginate. D'autres bandes sont également présentes, telles qu'une bande d'absorption vers 2900 cm⁻¹ attribuée aux vibrations des groupes CH dans la chaîne polymère.

Dans le cas de la membrane PVA-AS réticulée au GA pendant 240 minutes à 20°C, les bandes d'absorption caractéristiques du PVA et de l'alginate sont également présentes. On peut observer des bandes d'absorption similaires à celles de l'échantillon précédent, avec des variations possibles en termes d'intensité et de position. Les vibrations des groupes hydroxyle (OH) et des groupes CH sont toujours présentes.

Concernant la membrane doublement réticulée au GA et au CaCl₂ à 20°C, les bandes d'absorption caractéristiques du PVA et de l'alginate sont présentes, tout comme dans les deux

autres échantillons. La présence du chlorure de calcium peut entraîner l'apparition de nouvelles bandes d'absorption liées aux vibrations des ions chlorure.

Pour les 3 membranes, la vibration de la liaison C=O (-O-K) est observée autour de 1490 cm^{-1} en raison de la réticulation au GA et du dopage au KOH.

Pour conclure, après comparaison des trois membranes, la membrane PVA-AS réticulée au GA pendant 240 minutes à 20°C et la membrane doublement réticulée au GA et au chlorure de calcium à 20°C , toutes deux dopées au KOH, sont les plus similaires en termes de spectres infrarouges. Ces deux membranes présentent des bandes d'absorption caractéristiques qui se rapprochent à se confondre, telles que les vibrations des groupes hydroxyle (OH) et des groupes CH, qui sont présentes dans le PVA et l'alginate.

Pour ce qui est de la membrane réticulée à 60°C elle présente certaines différences au niveau des vibrations moléculaires due aux conditions élevées de température qui impactent sur la réticulation de la membrane.

3.3.8. Analyses microscopiques

La figure 3-26 présente des images en surface des membranes : PVA-AS- KOH ; PVA-AS-R30-KOH ; PVA-AS-R30-GA-CaCl₂-KOH. Ces images ont été capturées à l'aide d'un microscope optique avec un agrandissement de x1200.

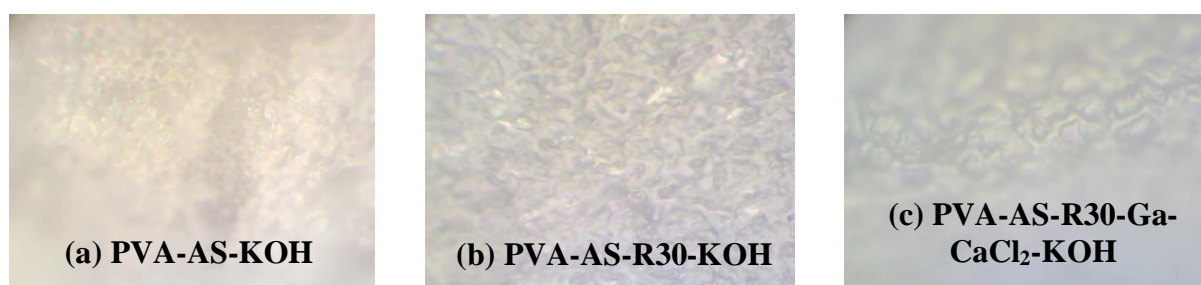


Figure 3-26 : Images au microscope optique des membranes x1200 : (a) PVA-AS-KOH ;(b) PVA-AS- R 30-KOH ; (c) PVA-AS- R 30-GA-CaCl₂-KOH

Lorsque l'échantillon de PVA-AS est non réticulé, on observe une structure désordonnée avec des fibres entrelacées, formant un réseau ouvert. En revanche, après la réticulation au GA, la structure devient plus dense et organisée. Les fibres de PVA-AS sont

étroitement liées, formant un réseau tridimensionnel plus compact. La porosité diminue car les liaisons chimiques formées par la réticulation du GA réduisent l'espace entre les fibres.

Lorsque l'échantillon est réticulé à la fois avec le GA et le CaCl_2 , la structure devient encore plus dense. La combinaison de ces deux agents de réticulation renforce les liaisons entre les fibres, créant un réseau solide réduisant significativement la porosité ce qui confère à l'échantillon une apparence presque solide.

En résumé, les images obtenues révèlent une évolution de la structure des échantillons de PVA-AS dopé au KOH en fonction du degré de réticulation. Du stade non réticulé au réticulé au GA, puis au réticulé au GA et au CaCl_2 , on observe une augmentation de la densité et de l'organisation des fibres, ainsi qu'une diminution de la porosité. Cela témoigne de l'effet positif de la réticulation sur les propriétés structurelles de la membrane.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Conclusion générale :

En réponse aux objectifs mondiaux de réduction des émissions de gaz à effet de serre et à la nécessité d'assurer la sécurité énergétique, l'hydrogène émerge comme une alternative prometteuse aux énergies fossiles. En tant que vecteur énergétique, il offre un potentiel considérable, ouvrant ainsi la voie à une croissance verte qui se conforme parfaitement à la stratégie de transition énergétique du gouvernement algérien. Ce dernier vise à atteindre un équilibre énergétique d'ici 2030, en incluant l'hydrogène dans ses ressources. Ainsi, le développement de l'hydrogène vert est présenté comme une priorité dans ce contexte.

La pile à combustible est considérée comme le moyen le plus efficace pour convertir l'hydrogène en énergie. Cependant, malgré les progrès réalisés dans cette technologie, elle n'est pas encore stabilisée sur le plan technologique et son coût de production reste élevé.

Dans ce contexte, une avancée importante a été enregistrée dans la recherche et le développement des piles à combustible à électrolyte solide, avec le développement d'une pile à combustible à membrane polymérique alcaline à hautes performances, utilisant des métaux non précieux comme catalyseurs aux électrodes.

Cette étude se concentre sur la synthèse et la caractérisation de nouvelles membranes polymériques alcalines échangeuses d'anions stables et peu coûteuses, composées de poly (vinyl-alcool) (PVA) et d'alginate de sodium (AS). Le PVA a été choisi pour sa résistance mécanique, sa stabilité chimique et son faible coût, tandis que l'AS présente des avantages tels que son hydrophilie, sa disponibilité et sa biodégradabilité. Les mélanges de l'alcool polyvinyle et de l'alginate de sodium ont montré des résultats prometteurs dans plusieurs applications.

L'objectif de cette étude était d'étudier l'influence du temps et de la température de réticulation chimique ainsi que du type de réticulant sur les caractéristiques des membranes synthétisées. Les membranes produites à partir de PVA et d'AS, ont été réticulées chimiquement et dopées avec une solution de KOH. Les caractéristiques étudiées comprenaient le taux de gonflement, le taux d'assèchement, la capacité d'échange ionique, le nombre d'hydratation, le taux de relargage du dopant, la conductivité ionique, ainsi que des analyses microscopiques de la surface et des analyses infrarouges (FTIR).

Les résultats ont montré que le taux de gonflement et le taux d'assèchement des membranes étaient influencés par le temps de réticulation et la température. Une réticulation plus importante conduisait à une réduction de l'absorption d'eau et à une meilleure résistance à l'assèchement. Le taux de relargage du dopant était également réduit avec une réticulation plus importante, ce qui améliorait la conductivité ionique. La capacité d'échange ionique dépendait non seulement du taux de réticulation, mais aussi d'autres paramètres qu'il serait pertinent d'explorer lors de prochains travaux.

Dans la seconde partie de l'étude, une comparaison entre différentes membranes a été réalisée. Les résultats ont montré que la membrane AS seule ne présentait pas les propriétés mécaniques nécessaires pour une application aux piles à combustible alcalines. Cependant, la membrane PVA-AS réticulée pendant 30 minutes à 60°C présentait la meilleure performance en termes de conductivité ionique. La réticulation chimique avec de la glutaraldehyde (GA) et du chlorure de calcium (CaCl_2) a renforcé l'intégrité mécanique et la conductivité ionique de la membrane.

Ces résultats sont très prometteurs pour l'application des membranes PVA-AS dans les piles à combustible alcalines. Ils ouvrent la voie à des membranes plus stables, moins coûteuses et plus performantes, permettant ainsi une avancée significative dans le domaine de l'hydrogène en Algérie et dans d'autres régions du monde. La mise en œuvre de ces membranes dans des systèmes de piles à combustible pourrait contribuer à accélérer la transition énergétique et à réduire les émissions de gaz à effet de serre, en offrant une solution propre et durable pour la production d'énergie.

En conclusion, ce travail nous a permis d'obtenir une vision globale de l'efficacité de cette nouvelle membrane polymérique pour les AFC à électrolyte solide. Cependant, afin d'obtenir des conclusions concrètes concernant cette recherche, nous recommandons les analyses suivantes pour compléter cette étude :

- Caractérisation structurale des polymères
 - a) Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)
 - b) Calorimétrie à balayage Différentiel (DSC)
 - c) Analyse Thermogravimétrique (ATG)
 - d) Diffraction des rayons X (XRD)

- Caractérisation des membranes
 - a) Calcul du nombre de transport par la cellule de Hittorf pour la membrane
 - b) Analyse thermomécanique et dynamique (DMTA)
 - c) Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

De plus, il serait très intéressant de conclure cette étude par l'essai de cette membrane dans une pile à combustible afin d'estimer au mieux ses performances réelles. Ce test pratique permettrait d'évaluer les performances de la membrane dans des conditions réelles d'utilisation et de fournir des données plus fiables sur son efficacité dans une application concrète.

Références bibliographiques

- [1] Zhang, Z. (2010). Modélisation mécanique des interfaces multi-contacts dans une pile à combustible [Thèse de doctorat, Université d'Évry-Val d'Essonne].
- [2] Haddad, A. (2009). Modèle dynamique non linéaire de la pile à combustible du type PEM : application à la régulation de l'humidité dans la membrane électrolytique [Thèse de doctorat, Université de Technologie de Belfort-Montbéliard].
- [3] Hadjadj, R. (2019). Modélisation numérique tridimensionnelle des processus physico-chimiques dans une pile à combustible à membrane échangeuse de protons [Thèse de doctorat, Université des Frères Mentouri – Constantine 1].
- [4] Lyonnard, S. (2010). Membranes pour piles à combustible : structure et transport. Apport de la diffusion neutronique.
- [5] Lachaize, J. (2004). Étude des stratégies et des structures de commande pour le pilotage des systèmes énergétiques à Pile à Combustible (PAC) destinés à la traction [Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse].
- [6] Perspectives of power-to-x technologies in Switzerland: Supplementary report to the white paper. (2019, July).
- [7] Les aspects internationaux d'une stratégie "power-to-x". (2020, janvier-février). La revue de l'énergie, (648).
- [8] Mabrouk, W. (2012). Synthèse et caractérisation de nouvelles membranes protoniques. Applications en pile à combustible à membrane échangeuse de protons [Thèse de doctorat, Faculté des Sciences de Tunis].
- [9] Yang, J. M., Wang, N. C., & Chiu, H. C. (2014). Preparation and characterization of poly(vinyl alcohol)/sodium alginate blended membrane for alkaline solid polymer electrolytes membrane. *Journal of Membrane Science*, 457, 139-148.
- [10] Watanabe, H., Takahashi, H., Takeguchi, T., Yamanaka, T., & Ueda, W. (2010). Performance of Solid Alkaline Fuel Cells Employing Layered Perovskite-Type Oxides as Electrolyte. The Electrochemical Society, Inc.
- [11] Ferriday, T. B., & Middleton, P. H. (2021). Alkaline fuel cell technology - A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(35), 18489-18510. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.02.203>
- [12] O'Hayre, C. S., Colella, R., & Prinz, W. F. (2006). Fuel cell fundamentals. John Wiley & Sons, Inc.

- [13] Srinivasan, S., Davé, B. B., Murugesamoorthi, K. A., Parthasarathy, A., & Appleby, A. J. (1993). Overview of Fuel Cell Technology. In L. J. M. J. Blomen & M. N. Mugerwa (Eds.), *Fuel Cell Systems* (pp. 13-25). Elsevier Science Publishers B.V.
- [14] - Larminie, J., & Dicks, A. (2003). *Fuel cell systems explained* (2nd ed.). John Wiley & Sons Ltd.
- [15] Sopian, K., Wan Daud, W.R. (2006). Challenges and future developments in proton exchange membrane fuel cells. *Renewable Energy*, 31, 719-727.
- [16] Yan, W.M., Chen, C.Y., Mei, S.C., & Soong, C.Y. (2006). *Journal of Power Sources*, 162, 1157-1164.
- [17] McLean, G.F., Niet, T., Prince-Richard, S., & Djilali, N. (2002). An assessment of alkaline fuel cell technology. *International Journal of Hydrogen Energy*, 27, 507-526.
- [18] Antolini, E., & Gonzalez, E.R. (2010). Alkaline direct alcohol fuel cells. *Journal of Power Sources*, 195, 3431-3450.
- [19] [Das, G., Choi, J.-H., Nguyen, P.K.T., Kim, D.-J., & Yoon, Y.S. (2022). Anion Exchange Membranes for Fuel Cell Application: A Review. *Polymers*, 14(6), 1197. <https://doi.org/10.3390/polym14061197>]
- [20] Merle, G., Wessling, M., & Nijmeijer, K. (2011). Anion exchange membranes for alkaline fuel cells: A review. *J. Membr. Sci.*, 377, 1-35.
- [21] Carrette, L., Friedrich, K.A., & Stimming, U. (2000). *Fuel Cells: Principles, Types, Fuels, and Applications*. *ChemPhysChem*, 1, 162-193.
- [22] Zhang, H.W., Chen, D.Z., Xianze, Y., & Yin, S.B. (2015). Anion-Exchange Membranes for Fuel Cells: Synthesis Strategies, Properties and Perspectives. *Fuel Cells*, 15, 761-780.
- [23] Gottesfeld, S., Dekel, D.R., Page, M., Bae, C., Yan, Y., Zelenay, P., & Kim, Y.S. (2018). Anion Exchange Membrane Fuel Cells: Current Status and Remaining Challenges. *J. Power Sources*, 375, 170–184.
- [24] Li, D., Park, E.J., Zhu, W., Shi, Q., Zhou, Y., Tian, H., Lin, Y., Serov, A., Zulevi, B., Baca, E.D., et al. (2020). Highly Quaternized Polystyrene Ionomers for High Performance Anion Exchange Membrane Water Electrolysers. *Nat. Energy*, 5, 378–385.
- [25] Holewinski, A., Idrobo, J.-C., & Linic, S. (2014). High-Performance Ag–Co Alloy Catalysts for Electrochemical Oxygen Reduction. *Nat. Chem.*, 6, 828–834.
- [26] Espiritu, R. (2017). Polyethylene-based anion exchange membrane for alkaline fuel cell and electrolyser application: synthesis, characterisation and degradation studies. [Thesis].

Retrieved from
<https://theses.ncl.ac.uk/jspui/bitstream/10443/3702/1/Espiritu%20c%20R%202017.pdf>

[27] Cheng, X., Shi, Z., Glass, N., Zhang, L., Zhang, J., Song, D., Liu, Z.-S., Wang, H., & Shen, J. (2007). A Review of PEM Hydrogen Fuel Cell Contamination: Impacts, Mechanisms, and Mitigation. *J. Power Sources*, 165, 739–756.

[28] Varcoe, J.R., Atanassov, P., Dekel, D.R., Herring, A.M., Hickner, M.A., Kohl, P.A., Kucernak, A.R., Mustain, W.E., Nijmeijer, K., Scott, K., et al. (2014). Anion-Exchange Membranes in Electrochemical Energy Systems. *Energy Environ. Sci.*, 7, 3135–3191.

[29] Grew, K.N., Ren, X., & Chu, D. (2011). Effects of Temperature and Carbon Dioxide on Anion Exchange Membrane Conductivity. *Electrochem. Solid State Lett.*, 14, B127.

[30] Yamanaka, T., Takeguchi, T., Takahashi, H., & Ueda, W. (2009). Water Transport during Ion Conduction in Anion-Exchange and Cation-Exchange Membranes. *J. Electrochem. Soc.*, 156, B831–B835.

[31] Dekel, D.R., Rasin, I.G., Page, M., & Brandon, S. (2018). Steady State and Transient Simulation of Anion Exchange Membrane Fuel Cells. *J. Power Sources*, 375, 191–204.

[32] Abdeldjabar, C. M. (2016). Spectroscopie d'impédance appliquée à la caractérisation des membranes utilisées dans la pile à combustible microbienne [Thèse de doctorat, USTO-MB].

[33] Boulehdid, H. (2008). Elaboration et caractérisation d'une membrane cationique monosélective par modification chimique d'un film ETFE [Thèse de doctorat, Université de Bruxelles].

[34] Mizutani, Y. (1990). Structure of ion-exchange membranes. *J. Membr. Sci.*, 49, 121.

[35] Mamlouk, M., & Scott, K. (2012). Effect of anion functional groups on the conductivity and performance of anion exchange polymer membrane fuel cells. *J. Power Sources*, 211, 140-146.

[36] Cao, Y.-C., Wang, X., Mamlouk, M., & Scott, K. (2011). Preparation of alkaline anion exchange polymer membrane from methylated melamine grafted poly(vinylbenzyl chloride) and its fuel cell performance. *J. Mat.Chem.*, 21, 12910.

[37] Toumbar, O. (2014). Synthèse des membranes échangeuses d'anions à base de SBR et de SBS en vue de leur application pour les piles à combustibles [Thèse de doctorat, Université de Blida 1].

[38] Padeste, C., & Neuhaus, S. (2015). Chapter 2 - Polymer-on-Polymer Structures Based on Radiation Grafting. In *Polymer Micro- and Nanografting* (pp. 11-41). William Andrew Publishing.

- [39] Hwang, M.-L., Song, J.-M., Ko, B.-S., Nho, Y.-C., & Shin, J. (2012). Radiation-induced grafting of vinylbenzyl chloride onto a poly(ether ether ketone) film. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 281, 45-50.
- [40] Nasef, M. M. (2009). Fuel Cell Membranes by Radiation-Induced Graft Copolymerization: Current Status, Challenges, and Future Directions. In S.M.J. Zaidi & T. Matsuura (Eds.), *Polymer Membranes for Fuel Cells* (pp. 87-114). Springer US.
- [41] Lachachi, Z. (2016). Caractérisation Voltampérométrique d'une membrane échangeuse d'ion équilibrée avec des solutions organiques : Application à la purification d'un tensio-actif pollué avec un métal lourd [Thèse de doctorat, USTO-MB].
- [42] Taky, M., Pourcelly, G., Lebon, F., & Gavach, C. (1992). The interface between an electrolyte solution and ion-exchange membrane phenomena at. *J. Electroanal. Chem*, 336, 171-194.
- [43] Kamèche, M. (1987). Transport properties of hydrogen bounded solvents [M. Phil thesis, UREA, England].
- [44] Ravindra, A. (2009). Novel Polybenzimidazoles as Polymer Electrolytes for Fuel Cell [Ph.D Thesis, University of Pune, Pune, India].
- [45] Ye, Y., & Elabd, Y. A. (2012). Chemical Stability of Anion Exchange Membranes for Alkaline Fuel Cells. In *Polymers for Energy Storage and Delivery: Polyelectrolytes for Batteries and Fuel Cells* (pp. 233–251). ACS Publishing.
- [46] Arges, C. G., & Zhang, L. (2018). Anion Exchange Membranes' Evolution toward High Hydroxide Ion Conductivity and Alkaline Resiliency. *ACS Appl. Energy Mater.*, 1, 2991–3012.
- [47] Pan, J., Zhu, L., Han, J., & Hickner, M. A. (2015). Mechanically Tough and Chemically Stable Anion Exchange Membranes from Rigid-Flexible Semi-Interpenetrating Networks. *Chem. Mater.*, 27, 6689–6698.
- [48] Tillet, G., Boutevin, B., & Ameduri, B. (2011). Chemical reactions of polymer crosslinking and post-crosslinking at room and medium temperature. *Progress in Polymer Science*, 36, 191–217.
- [49] Zhang, C. (2020). Développement d'une méthode microfluidique pour la préparation de microparticules mimes de globules rouges avec une taille et des propriétés mécaniques contrôlables [Thèse de doctorat, Université d'Aix-Marseille].
- [50] Teixeira, M. A., Antunes, J. C., Amorim, M. T. P., & Felgueiras, H. P. (2020). Optimization of the Crosslinking Process with Glutaraldehyde Vapor in PVA Based

Electrospun Membranes to Wound Dressings Applications. Presented at the 2nd International Online-Conference on Nanomaterials, 15–30 November 2020. Retrieved from <https://iocn2020.sciforum.net/>.

[51] Musa, B. H., & Hameed, N. J. (2021). Effect of crosslinking agent (glutaraldehyde) on the mechanical properties of (PVA/Starch) blend and (PVA/PEG) binary blend films. *Journal of Physics: Conference Series*, 1795, 012064.

[52] Patel, A. R., & Vavi, P. R. (2010). Evaluation of Synthesized Cross Linked Polyvinyl Alcohol as Potential Disintegrant. *J Pharm PharmaceutSci*, 13(2), 114-127.

[53] Tiwari, S.K., Nema, S.K., & Agarwal, Y.K. (1998). *ThermochimicaActa*, 317, 175-182.

[54] Watanabe, M., Uchida, H., Seki, Y., & Emori, M. (1994). Electrochemical Society. Pennington, NJ, 946-947.

[55] Baglio, V., Ornelas, R., Matteucci, F., Martina, F., Ciccarella, G., Zama, I., Arriaga, L.G., Antonucci, V., & Arico, A.S. (2009). *Fuel Cells*. Weinheim, Germany, 247-252.

[56] Amjadi, M., Rowshanzamir, S., Peighambaroust, S.J., Hosseini, M.G., & Eikani, M.H. (2010). *I. J. Hydrogen Energ.*, 35, 9252-9260.

[57] Smitha, B., Sridhar, S., & Khan, A.A. (2005). Synthesis and characterization of poly(vinyl alcohol)-based membranes for direct methanol fuel cell. *J. Appl. Polym. Sci.*, 95, 1154-1163.

[58] Mansur, H.S., Oréface, R.L., & Mansur, A.A.P. (2004). Characterization of poly(vinyl alcohol)/poly(ethylene glycol) hydrogels and PVA-derived hybrids by small-angle X-ray scattering and FTIR spectroscopy. *Polymer*, 45, 7193-7202.

[59] Qiao, J.L., Hamaya, T., & Okada, T. (2005). Chemically modified poly(vinyl alcohol)-poly(2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid) as a novel proton-conducting fuel cell membrane. *Chem. Mater.*, 17, 2413-2421.

[60] Rowe, R.C., Sheskey, P.J., & Quinn, M.E. (Eds.) (2009). *Handbook of Pharmaceutical Excipients* (6th ed.). Pharmaceutical PR.

[61] Al-Remawi, M. (2012). Sucrose as a crosslinking modifier for the preparation of calcium alginate films via external gelation. *J. Appl. Sci.*, 12, 727-735.

[62] Rhimi, A., et al. (2021). Synthesis and characterization of crosslinked membranes based on sodium alginate/polyvinyl alcohol/graphene oxide for ultrafiltration applications. *Desalination and Water Treatment*, 230, 204-218.

- [63] Rynkowska, E., et al. (2019). Chemically and thermally crosslinked PVA-based membranes: Effect on swelling and transport behavior. *Polymers*, 11, 1799.
- [64] Kim, K.-J., Lee, S.-B., & Han, N.-W. (1994). Kinetics of crosslinking reaction of PVA membrane with glutaraldehyde. *Korean J. Chem. Eng.*, 11, 41-47.
- [65] Yunfeng, Z., Huamin, Z., Yu, Z., & Danmin, X. (2007). *J. Power Sources*, 169, 259-264.
- [66] Bébin, P., Caravanier, M., & Gliano, H. (2006). *J. Membr. Sci.*, 278, 35-42.
- [67] Yang, C., Srinivasan, S., Bocarsly, A. B., Tylyani, S., & Benziger, J. B. (2004). *J. Membr. Sci.*, 237, 145-161.
- [68] Costamagna, P., Yang, C., Bocarsly, A. B., & Srinivasan, S. (2002). *Electrochimica Acta*, 47, 1023-1033.
- [69] Kim, K.-J., Lee, S.-B., & Han, N.-W. (1994). Kinetics of crosslinking reaction of PVA membrane with glutaraldehyde. *Korean J. Chem. Eng.*, 11, 41-47.
- [70] Figueiredo, K.C.S., Alves, T.L.M., & Borges, C.P. (2009). Poly(vinyl alcohol) films crosslinked by glutaraldehyde under mild conditions. *J. Appl. Polym. Sci.*, 111, 3074-3080.
- [71] Liu, L., & Kentish, S.E. (2018). Pervaporation performance of crosslinked PVA membranes in the vicinity of the glass transition temperature. *J. Membr. Sci.*, 553, 63-69.
- [72] Ji, W., et al. (2019). In-situ crosslinked SPPO/PVA composite membranes for alkali recovery via diffusion dialysis. *J. Membr. Sci.*, 590, 117267.
- [73] Zhang, Y., Zhu, P.C., & Edgren, D. (2010). Crosslinking reaction of poly(vinyl alcohol) with glyoxal. *J. Polym. Res.*, 17, 725-730.
- [74] Bolto, B., Tran, T., Hoang, M., & Xie, Z. (2009). Crosslinked poly(vinyl alcohol) membranes. *Prog. Polym. Sci.*, 34, 969-981.
- [75] Birck, C., et al. (2014). New crosslinked cast films based on poly(vinyl alcohol): Preparation and physico-chemical properties. *Express Polym. Lett.*, 8, 941-952.
- [76] Leone, G., et al. (2019). Poly-vinyl alcohol (PVA) crosslinked by trisodiumtrimetaphosphate (STMP) and sodium hexametaphosphate (SHMP): Effect of molecular weight, pH and phosphorylating agent on length of spacing arms, crosslinking density and water interaction. *J. Mol. Struct.*, 127264.
- [77] Xu, S., Shen, L., Li, C., & Wang, Y. (2018). Properties and pervaporation performance of poly(vinyl alcohol) membranes crosslinked with various dianhydrides. *J. Appl. Polym. Sci.*, 135, 46159.

- [78] Kudoh, Y., et al. (2013). Proton conducting membranes consisting of poly(vinyl alcohol) and poly(styrene sulfonic acid): Crosslinking of poly(vinyl alcohol) with and without succinic acid. *Solid State Ion.*, 253, 189-194.
- [79] Gadhave, R.V., Mahanwar, P.A., &Gadekar, P.T. (2019). Effect of glutaraldehyde on thermal and mechanical properties of starch and polyvinyl alcohol blends. *Designed Monomers and Polymers*, 22(1), 164-170.
- [80] Kumar, A., Sood, A., & Han, S.S. (2022). Poly(vinyl alcohol)-alginate as potential matrix for various applications: A focused review. *Carbohydr. Polym.*, 277, 118881.
- [81] Mokhtarzadeh, S., et al. (2019). Nanocomposite membranes based on sodium alginate/polyvinyl alcohol/graphene oxide with improved physical, mechanical and antibacterial properties. *Carbohydr. Polym.*, 225, 115228.
- [82] Huang, Y.F., Chuang, L.C., Kannan, A.M., & Lin, C.W. (2009). Proton-conducting membranes with high selectivity from cross-linked poly(vinyl alcohol) and poly(vinylpyrrolidone) for direct methanol fuel cell applications. *J. Power Sources*, 186, 22-28.
- [83] Lin, C.W., Thangamuthu, R., & Yang, C.J. (2005). Proton-conducting membranes with high selectivity from phosphotungstic acid-doped poly(vinyl alcohol) for DMFC applications. *J. Membr. Sci.*, 253, 23-31.
- [84] Qiao, J., Hamaya, T., & Okada, T. (2005). Degradation of Perfluorinated Ionomer Membranes for PEM Fuel Cells during Processing with H₂O₂. *Polymer*, 46, 10809