

N°d'ordre:.....

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOULOUD MAMMARI DE TIZI-OUZOU
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE
CENTRE DE DEVELOPPEMENT DES ENERGIES RENOUVELABLES



DOMAINE : SCIENCES DE LA MATIERE
FILIERE : CHIMIE
MÉMOIRE DE MASTER
SPECIALITE : CHIMIE DE L'ENVIRENNEMENT

Présenté par
M^{me} ABDERRAHMANI Samira

THÈME

***SYNTHESE ET CARACTERISATION D'UNE
MEMBRANE ANIONIQUE POUR PILE A COMBUSTIBLE
ALCALINE (AFC)***

Soutenu publiquement le 01 Octobre 2022, devant le jury composé de:

M^{me} N. BENBRAHIM	Pr	UMMTO	PRESIDENTE
M^{me} F. AMROUCHE	DR	CDER	ENCADREUR
M^{me} D. MOHELLEBI	Pr	UMMTO	Co-ENCADREUR
M^r A. KADRI	Pr	UMMTO	EXAMINATEUR
M^r S. BOUDINAR	MCA	UMMTO	EXAMINATEUR
M^{me} F. AYATI	MCA	UMMTO	INVITEE

Promotion 2021-2022

REMERCIEMENTS

Au début mes remerciements vont en particulier à Dieu, le tout puissant, qui m'a donné la force et le courage pour poursuivre mes études.

En guise de reconnaissance, je tiens à témoigner mes sincères remerciements à toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin au bon déroulement de mon stage de fin d'étude et à l'élaboration de ce modeste travail.

Ce travail a été réalisé au sein du centre de développement des énergies renouvelables(CDER) sous la direction de Madame **AMROUCHE Fethia**, à qui j'exprime ma reconnaissance d'avoir accepté de m'encadrer dans cette étude. Je la remercie pour son implication, son soutien et ses encouragements tout au long de ce travail.

Mes sincères gratitudes à Madame **MOHELLEBI - BOUGHRARA Dalila** pour la qualité de son enseignement, ses conseils et l'intérêt incontestable qu'elle porte à tous les étudiants.

Je tiens aussi à exprimer mes sincères remerciements à Madame **BENBRAHIM**, professeur à l'UUMTO d'avoir accepté de présider ce jury.

Je remercie Monsieur **A. KADRI**, Monsieur **S. BOUDINAR** et Madame **F. AYATI** de me faire l'honneur de juger ce travail.

Je tiens à remercier tout particulièrement l'ensemble du personnel du département de Physique et Chimie des Matériaux pour leurs patiences, leurs conseils pleins de sens et pour le suivi et l'intérêt qu'ils portent à nos travaux.

Dans l'impossibilité de citer tous les noms, mes sincères remerciements vont à tous ceux et celles, qui de près ou de loin, ont permis par leurs conseils et leurs compétences la réalisation de ce mémoire

Enfin, je remercie tout le corps professoral de L'UMMTO, pour le travail énorme qu'il effectue pour nous garantir les conditions les plus favorables pour le bon déroulement de nos études, et ce travail est le fruit de cette réussite.



Dédicace

En premier lieu je remercie Allah le tout puissant de m'avoir donné la volonté, la santé et le courage pour réaliser ce travail.

Je dédie ce travail :

À la mémoire de mon oncle, Ma grand-mère et Mon beau-frère.

Mes chers parents, et mon Signe de fierté et d'honneur, ce travail est le vôtre, Inchallah vous trouverez ici toute mon affection et ma profonde gratitude pour toutes ces années de sacrifice pour moi.

Nul mot ne parviendra jamais à exprimer l'amour que je vous porte.

Votre amour, patience, encouragement et vos prières ont été pour moi le gage de la réussite. J'espère que ce travail sera à vos yeux le fruit de vos efforts et un témoignage de ma profonde affection.

À ma petite famille en particulier mes sœurs Rosa, Soraya et mon frère Rayan.

À mon cher Mari Hakim qui m'a toujours soutenu et a été à mes côtés.

À mes cousins, cousines, mes oncles et mes tantes.

À ma belle famille et mes amis.

Résumé :

L'utilisation de l'hydrogène renouvelable via les piles à combustible, parait aujourd'hui comme une solution viable pour remédier aux problèmes énergétique et environnemental du 21^{ème} siècle. Le but de ce travail est d'étudier l'influence du temps de réticulation chimique sur les caractérisations physico-chimique et structurale d'une nouvelle membrane échangeuse d'anion dédié aux piles à combustible alcaline. Cette membrane est synthétisée à partir de PVA/PVP dans un rapport de mélange 1:0,5 en masse. Puis elle a subi une réticulation chimique dans une solution de Ga à des temps de réticulation de 0, 30, 60, 120, 240 mn. Et enfin, elle a été dopée avec une solution 4M de KOH à température ambiante. Les résultats ont démontré que le taux de gonflement, la capacité d'échanges ionique et le taux d'assèchement de la membrane se sont avérés fortement dépendants du temps de réticulation. En effet, la capacité d'échange ioniques, le taux de gonflement et le taux d'assèchement décroissent parallèlement avec l'accroissement de temps de réticulation. De plus, le taux de gonflement et la capacité d'échange ionique de la membrane PVA/PVP réticulée ou non, sont supérieurs à ceux du Nafion117. Quant à l'étude de la morphologie de surface et de coupe de la membrane PVA/PVP non réticulées, et réticulées, montre une surface et une coupe uniforme et homogène.

Mots clés : Pile à combustible alcaline (AFC) ; Membrane polymérique échangeuse d'anion ; PVA/PVP ; PVA/PVP/Ga.

Abstract:

Nowadays, the use of renewable hydrogen via fuel cells seems to be a viable solution to address the energy and environmental issues of the 21st century. The aim of this work is to study the influence of the chemical crosslinking time on the physico-chemical and structural characterizations of a new anion exchange membrane dedicated to alkaline fuel cells. This membrane is synthesized from PVA/PVP in a mixing ratio of 1:0.5 by mass. Then it underwent chemical crosslinking in a solution of Ga at crosslinking times of 0, 30, 60, 120, 240 min. Finally, it was doped with a 4M of KOH at room temperature. The results have shown that the swelling ratio, the ion exchange capacity and the membrane-drying ratio were found to be highly dependent on the crosslinking time. Indeed, the ion exchange capacity, the swelling ratio and the drying ratio decrease within the increase of the crosslinking time. In addition, the swelling ratio and the ion exchange capacity of the PVA/PVP membrane crosslinked or not, are higher than those of Nafion117. As for the study of the surface and cross-section morphology of the PVA/PVP non crosslinked, and crosslinked membrane, have shown a uniform and homogeneous surface.

Keywords: Alkaline fuel cell (AFC); Polymeric anion exchange membrane; PVA/PVP; PVA/PVP/Ga.

ملخص :

يبدو استخدام الهيدروجين المتجدد عبر خلايا الوقود حلاً قابلاً للتطبيق لمعالجة مشاكل الطاقة والبيئة في القرن الحادي والعشرين. الهدف من هذا العمل هو دراسة تأثير وقت التشابك الكيميائي على الخصائص الفيزيائية والكيميائية والتشكيلية لغشاء تبادل الأنيون الجديد المخصص لخلايا الوقود القلوية. يتم تصنيع هذا الغشاء من PVA / PVP بنسبة خلط 1 : 0.5 بالكتلة. ثم خضعت لعملية تشابك كيميائي في محلول Ga في أوقات تشابك 0 ، 30 ، 60 ، 120 ، 240 دقيقة. أخيراً ، تم تخديره بـ 4 م من KOH عند درجة حرارة الغرفة. أظهرت النتائج أن نسبة الانتفاخ وسعة التبادل الأيوني ونسبة تجفيف الغشاء تعتمد بشكل كبير على وقت التشابك. في الواقع ، تقل سعة التبادل الأيوني ونسبة الانتفاخ ونسبة التجفيف مع زيادة وقت التشابك. بالإضافة إلى ذلك ، فإن نسبة الانتفاخ وقدرة التبادل الأيوني لغشاء PVA / PVP المتشابك أم لا ، أعلى من تلك الموجودة في Nafion117. بالنسبة لدراسة التشكل السطحي والمقطع العرضي لغشاء PVA / PVP غير المتشابك والمتشابك ، فقد أظهر سطحاً موحدًا ومتجانسًا. الكلمات المفتاحية: خلية الوقود القلوية AFC؛ غشاء تبادل الأنيونالبوليمري

PVA / PVP / G؛

SOMMAIRE

SOMMAIRE	I
NOMENCLATURE I I I	
LISTE DES FIGURES	V
LISTE DES TABLEAUX	VI
CHAPITRE 1:INTRODUCTION GENERALE	
1.1. Motivation.....	1
1.2. Définition de la problématique	5
1.3. Objectifs du mémoire	6
1.5. Aperçu du memoire.....	7
CHAPITRE 2: SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE	
2.1. Piles à combustible	8
2.2.Différents types de piles à combustible	8
2.2.1. Piles à combustible hautes température	9
2.2.2.Piles à combustible basse température	9
2.3.Pile à combustible alcaline	10
2.3.1.Constituants de la AFC	14
2.3.2.Les avantages des AFC	15
2.3.3.Les inconvénients des AFC	15
2.4.Membranes échangeuses d'ions.....	16
2.4.1.Généralités	16
2.4.2. Membranes monofonctionnelles (homopolaires).....	16
2.4.3.Membranes bifonctionnelles (bipolaires).....	16
2.4.4.Propriétés des membranes échangeuses d'ions.....	17
2.4.5. Méthodes de fabrication	20
2.5.Membrane alcaline échangeuse d'anions utilisés dans les AFC	21
2.6. Membrane polymérique anionique à base de PVA/PVP :	22
CHAPITRE 3 : MATERIEL ET METHODES EXPERIMENTALES	
3.1. Introduction	25
3.2. Préparation de la membrane polymérique	25

3.3.	Réticulation chimique du PVA/PVP	26
3.4.	Préparation de membrane Alcaline PVA/PVP.....	27
3.5.	Taux de gonflement.....	29
3.6.	Capacité d'échange ionique.....	29
3.7.	Taux d'assèchement de la membrane	30
3.8.	Analyses microscopiques	31

CHAPITRE4: RESULTATS ET INTERPRETATIONS

4.1.	Introduction	32
4.2.	Taux de gonflement	32
4.3.	Capacité d'échange ionique	34
4.4.	Taux d'assèchement	37
4.5.	Résultats Microscope	40

CHAPITRE 5: CONCLUSION GENERALE

5.1.	Conclusions générales	43
5.2.	Perspectives.....	46

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	47
---	-----------

NOMENCLATURE

ABREVEATIONS	Description
AFC	Pile à combustible alcaline (Alkaline Fuel Cell)
AME	Assemblage Membrane électrode
APEFC	Potentiels de Pile à combustible à membrane polymérique alcaline
CEI	Capacité d'échange ionique
DMFC	Pile à combustible à méthanol direct (Direct Methanol Fuel Cell)
FEP	Fluorinated ethylene propylene
GA	Glutaraldéhyde
GDL	Gas Diffusion layers
MCFC	Pile à combustible à carbonate fondu
MEA	Membrane échangeuse d'anions
MEC	Membrane échangeuse de cations
MEI	Membrane échangeuses d'ions
PAC	Pile à combustible
PAFC	Pile à combustible à acide phosphorique
PE	Polyéthylène
PEM	Membrane électrolytique polymère.
PEMF	Pile à Combustible à Membrane Echangeuse de Protons
PTFE	Polytétrafluoroéthylène
PVA	Alcool polyvinylique
PVDF	Membrane polyvinylidene
PVP	Poly(vinylpyrrolidone)
P2X	Power two X
SOFC	Pile à combustible à oxyde électrolyte solide

Symbole	Description	Unité
m_{hyd}	Masse hydraté	g
m_{sec}	Masse sèche	g
n_{HCL}	Quantite de HCL	g
T	Température	°C

Produits	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
NH ₃ ⁺	Ammoniac
NO _x	Oxydes d'azote
PO ³⁻	Phosphanate

Pt
SO³

Platine.
Trioxyde de soufre

LETTRES GRECS	Description	Unité
η_a	Taux d'assèchement	%
η_g	Taux de gonflement	%

LISTE DE FIGURES

Chapitre 1

Figure 1-1 Répartition des sources de production d'énergie en 1971 et 2018 [6]	2
Figure 1-2 Intégration de l'hydrogène dans le cercle de consommation énergétique [7].....	2
Figure 1-3 Aperçu des pays potentiellement producteurs de Power-to-X [8].....	4

Chapitre 2

Figure 2-1 Schéma de principe d'une pile à combustible alcaline [39].....	13
Figure 2-2 Schéma des constituants de la AFC [40].....	14
Figure 2-3 Structure monomère du PVA [14].....	23

Chapitre 3

Figure 3-1 Membrane PVA/PVP obtenue.....	26
Figure 3-2 Echantillons trempés dans le réticulant à différent temps de séjour.....	26
Figure 3-3 Schéma de la préparation de la membrane alcaline PVA/PVP réticulée et dopée au KOH.	2328
Figure 3-4 Echantillons trempés dans le réticulant à différent temps de séjour.....	30

Chapitre 4

Figure 4-1 Effet du temps de réticulation sur le taux de gonflement	33
Figure 4-2 Effet du temps de réticulation sur la capacité d'échange ionique (CEI).....	34
Figure 4-3 Taux de gonflement en fonction de la capacité d'échange ionique (CEI).....	36
Figure 4-4 Cinétique de taux d'assèchement d'une membrane	37
Figure 4-5 Effet de temps de réticulation sur le taux d'assèchement de la membrane	38
Figure 4-6 Taux d'assèchement de la membrane en fonction du taux de gonflement	39
Figure 4-7 Vue surface des particules de a) Nafion 117 ; PVA-PVP réticulées Ga : b) 0mn ; c) 30mn ; d) 60mn, e)120mn et f) 240mn.	40
Figure 4-8 Vue d'une coupe transversale de a) Nafion 117 ; PVA-PVP réticulées Ga : b) 0mn ; c) 30mn ; d) 60mn, e)120mn et f) 240mn.	42

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2-1 Différents types de la pile à combustible [3] [28] [25].	9
Tableau 4-1 Conditions de la synthèse de la membrane anionique	32

CHAPITRE 1
INTRODUCTION
GENERALE

Chapitre 1: Introduction générale

1.1. Motivation

De nos jours, avec le développement de l'industrie, un accroissement accru de la demande en énergie fossile comme le charbon, le pétrole et le gaz naturel, etc. a été observé. Toutefois, ces ressources sont non renouvelables, ce qui pose la deuxième plus grande problématique du siècle avec le réchauffement climatique [1]. De ce fait, le défi majeur du 21^{ème} siècle est le développement des nouvelles énergies propres et renouvelables pour avoir des alternatives aux énergies fossiles [2], d'une part, et faire face au réchauffement climatique d'autre part. D'où l'intérêt de l'utilisation des énergies renouvelables qui peuvent remédier simultanément à ces deux problématiques. En effet, l'intérêt de l'utilisation des énergies renouvelable est double. Tout d'abord, il s'agit de répondre à l'intérêt d'utiliser des ressources renouvelables en raison de la raréfaction des énergies fossiles. Le deuxième intérêt est la sauvegarde de l'environnement et le climat, sachant que l'énergie mondiale produite provient majoritairement des sources fossiles (voir Figure 1-1), ce qui augmente les émissions des polluants comme les gaz à effet de serre et accentue le réchauffement climatique tout en contribuant à l'émergence de forêts mourantes, lacs stériles et bâtiments corrodés[3]. De plus, l'économie de plusieurs pays producteurs d'hydrocarbure comme l'Algérie est basée essentiellement sur les hydrocarbures, alors que ceux-ci tendent à disparaître. Il est donc devenu nécessaire de trouver une source d'énergie alternative et renouvelable [4].

Le contexte énergétique actuel force les gouvernements et les industriels à accélérer le développement et l'intégration de nouveaux systèmes de production d'énergie "Renouvelable et propre". Parmi les différentes filières existantes, la filière « Hydrogène » se démarque par la multiplicité de ses applications. L'hydrogène peut réagir avec l'oxygène et donner lieu à une réaction exothermique qui produit de l'eau et de l'énergie. L'hydrogène présente donc l'avantage d'être une source d'énergie qui ne produit pas de gaz à effet de serre, et qui est renouvelable puisqu'il peut être produit par des sources renouvelables. Cela en fait un vecteur énergétique de choix.

Certains secteurs industriels, gros utilisateurs d'hydrogène comme le raffinage ou la production d'ammoniac, produisent ce gaz sur site quand d'autres, moins consommateurs comme l'agroalimentaire ou la métallurgie optent pour un approvisionnement sous forme liquide ou gazeuse. À ce jour 95% de la production se fait par vaporéformage du gaz naturel, ce qui contribue largement à l'émission des gaz à effet de serre. Dans ce contexte la généralisation de production d'hydrogène par électrolyse de l'eau à partir de ressources

Chapitre 1: Introduction générale

renouvelables permettrait de diminuer sensiblement ces émissions [5].

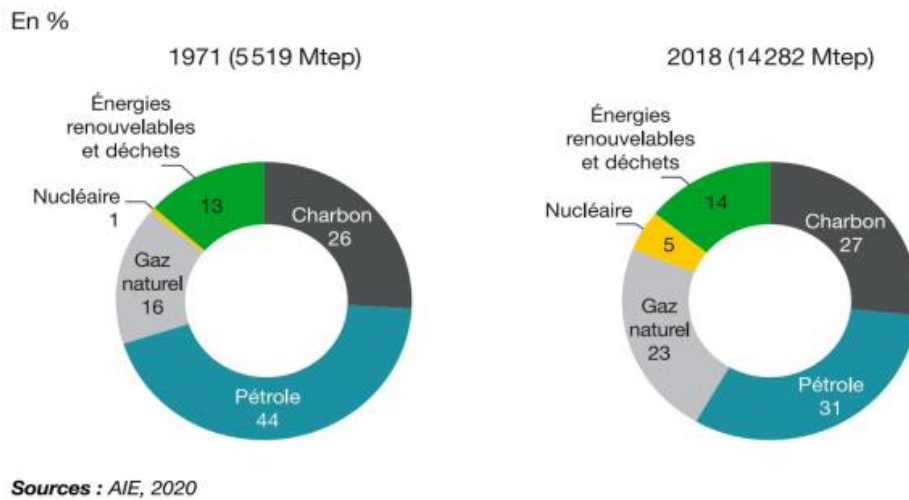


Figure 1-1Répartition des sources de production d'énergie en 1971 et 2018 [6]

L'hydrogène actuellement utilisé comme matière première dans l'industrie, présente des propriétés qui peuvent contribuer à l'ensemble de la transition énergétique. L'enjeu est aujourd'hui de décarbonner sa production en tant que matière première et de développer ses applications énergétiques dans l'industrie, la mobilité et le stationnaire [7]. La Figure 1-2 présente l'intégration de l'hydrogène au centre de la consommation énergétique dans le futur parallèlement aux autres énergies renouvelables (éolienne, solaire et biomasse).

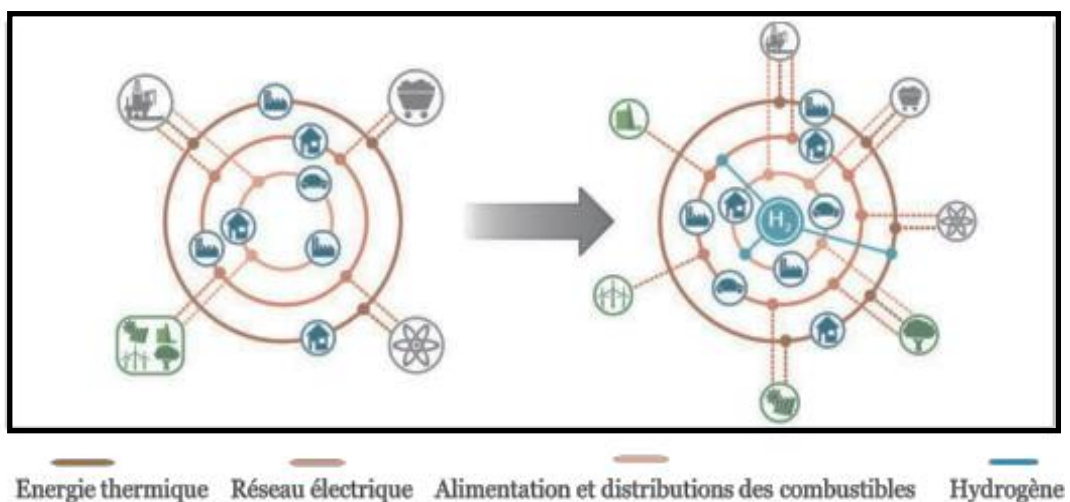


Figure 1-2Intégration de l'hydrogène dans le cercle de consommation énergétique [7]

D'autre part, l'hydrogène est au centre du Power-to-X et est la clé pour une décarbonisation

Chapitre 1: Introduction générale

efficace. Power-to-X (P2X) décrit le processus de conversion de l'énergie électrique en quelque chose d'autre, le X. Le X peut faire référence à l'un des éléments suivants : Power-to-fuel, Power-to-gas, Power-to-power, Power-to-chemicals, Power-to-Hydrogen, Power-to-ammoniac, Power-to- méthane, Power-to-mobility ou Power-to-Heat. Il s'agit de combiner toutes les options disponibles pour une utilisation efficace et flexible de l'excédent d'énergie renouvelable. Ce qui augmentera le besoin de stockage d'énergie, permettant au processus Power-to-X de transformer cette énergie en autre chose, comme du gaz (l'hydrogène, le méthane), du carburant synthétique (l'ammoniac, le méthanol, le diesel, l'essence et le kérosène) ou de la mobilité, et donc d'aider à découpler la demande d'énergie de la production [8-9].

Au cœur des technologies P2X renouvelables se trouve l'électrolyse, qui utilise l'électricité renouvelable pour séparer l'eau/eau de mer en hydrogène et oxygène/chlore ; NO_x/azote dans l'ammoniac ; et CO₂ en CO, gaz de synthèse et acide formique. De plus, l'hydrogène renouvelable peut être utilisé dans des procédés de conversion secondaires tels que la méthanation, l'hydrogénation et Fischer-Tropsch pour générer une gamme de produits d'hydrocarbures ainsi que dans le procédé Haber-Bosch pour générer de l'ammoniac. De ce fait l'hydrogène peut remplacer les combustibles fossiles et les sources d'énergie fossiles dans une gamme d'applications et être utilisé de diverses manières comme matière première, carburant ou moyen de stockage d'énergie.

Il existe un grand nombre de pays potentiellement producteurs de Power to-X, mais leur entrée sur le marché dépend de motivations individuelles. Chaque pays aura des motivations diverses pour lesquelles il choisirait de jouer un rôle dans un marché mondial des Power-to-X et à quel stade il pourrait être prêt et disposé à y entrer. À titre indicatif, on peut identifier certaines catégories d'acteurs de Power-to-X en fonction du stade actuel d'engagement des pays dans ce domaine, de leurs motivations éventuelles à produire des combustibles synthétiques et de leur rôle potentiel sur un marché mondial [10]. Selon la figure 1-3, l'Algérie a un grand potentiel éolien et photovoltaïque pour devenir un producteur de Power-to-X.

Chapitre 1: Introduction générale



Figure 1-3 Aperçu des pays potentiellement producteurs de Power-to-X [8]

La conversion énergétique de l'hydrogène peut se faire soit par voie chimique sous forme de chaleur via sa combustion directe avec le dioxygène ; soit par voie électrochimiques sous forme d'électricité via une pile à combustible (PAC). Les systèmes de conversion de l'hydrogène en électricité sont appelés les piles à combustible. Ces systèmes combinent une alimentation en hydrogène et en oxygène (pur ou air) et fournissent de la chaleur, de l'eau et de l'énergie électrique [11-12].

Le fonctionnement d'une PAC consiste à oxyder l'hydrogène à l'anode, les électrons produits passent par un circuit externe et l'oxygène est réduit à la cathode. Un électrolyte sépare l'anode de la cathode et permet le transport d'ions. Il existe plusieurs types de PAC ce qui permet d'utiliser cette technologie pour différentes applications et températures de fonctionnement. Elles se distinguent notamment par l'électrolyte utilisé dans la pile qui peut être une membrane poreuse, un électrolyte solide ou un électrolyte liquide. [6]

La pile à combustible (PAC) constitue un maillon essentiel de l'économie basée sur l'hydrogène. Mais, en dépit des progrès réalisés depuis des décennies, ce maillon est encore loin d'être stabilisé sur le plan technologique et souffre encore d'un coût de production trop élevé. Le bilan environnemental est particulièrement favorable à l'émergence des piles à combustible, tant en terme d'émission de bruit que d'émission de polluants et de CO₂ [13].

Chapitre 1: Introduction générale

1.2.Définition de la problématique :

Au cours des dernières décennies, la technologie des piles à combustible a connu des développements révolutionnaires spécialement celles à basse température, le progrès fondamental étant le remplacement des solutions d'électrolytes par des électrolytes polymères, rendant le dispositif plus compact et plus élevé en densité de puissance. De nos jours, les électrolytes polymères acides, typiquement Nafion, sont largement utilisés. En effet, la membrane Nafion® développée dès 1962 par Dupont (entreprise américaine), est considérée comme une référence dans ce domaine. Le Nafion® est un copolymère fluoré possédant des groupements sulfonates. Il possède d'excellentes qualités de conductivité ionique, de résistance chimique ainsi qu'une bonne stabilité dimensionnelle. Il est par contre trop perméable au méthanol pour une application en DMFC, et son prix est trop élevé pour une commercialisation en masse. Le prix de la membrane électrolytique polymère (PEM) seule (membrane de type Nafion™ N117) est de 17 919 \$ selon le Nafion™ Store ; ce prix représente environ 31 % du prix de vente du véhicule à pile à combustible (57 500 \$) [14]. De plus, malgré un grand succès, les piles à combustible à base de polyélectrolyte acide dépendent encore fortement des catalyseurs de métaux nobles, principalement du platine (Pt), augmentant ainsi le coût et entravant l'application généralisée des piles à combustible. Pour se débarrasser de la dépendance aux catalyseurs de métaux nobles, un électrolyte alcalin doit être utilisé. En effet, il est bien connu que l'électro-cinétique de la réaction de réduction de l'oxygène en milieu alcalin est beaucoup améliorée par rapport à un milieu acide [15]. Cependant, les piles à combustible à base d'électrolytes alcalins aqueux, à savoir l'AFC, souffrent du problème de la carbonatation lorsque l'air est utilisé comme oxydant, provoquant ainsi la défaillance de l'ensemble de la PAC. Une solution à ce problème consiste à créer une version polymère de l'électrolyte alcalin [16-17]. Bien que les avantages potentiels de la pile à combustible à membrane polymérique alcaline (APEFC) soient reconnus depuis longtemps [17,18], récemment, Shanfuet *al.* [19] ont développé une APEFC avec un électrolyte polymère alcalin de hautes performances, et des métaux non précieux, comme catalyseurs pour les deux électrodes, ce qui représente une avancée importante dans la recherche et le développement des piles à combustible.

Les membranes à base d'alcool polyvinylique (PVA) sont attrayantes pour plusieurs applications en raison de leur faible coût et de leur hydrophilie élevée [14-20]. Ces membranes ont été principalement utilisées comme matrice hydrophile pour les piles à combustible au méthanol, les hydrogels pour l'ingénierie tissulaire et les membranes pour les

Chapitre 1: Introduction générale

applications environnementales. Le PVA peut être réticulé par différentes techniques en raison de son caractère hydrophile. Parmi les techniques de réticulation les plus populaires, la réticulation chimique par insertion de groupes acides, bases ou mélanges, outre les méthodes thermiques, est généralement appliquée. Grâce à des réactions de réticulation entre les hydroxyles de la base libre de la base polymère et les groupes fonctionnels de l'agent de réticulation, une réticulation peut se produire, entraînant la réduction de la solubilité dans l'eau du polymère, augmentant la rigidité et la stabilité chimique du polymère [21].

Toutefois, afin d'assurer le bon fonctionnement de la pile, la membrane doit présenter diverses propriétés. En effet, en raison de l'environnement caustique des piles à combustible alcalines, la membrane d'électrolyte alcalin doit être chimiquement et thermiquement stable. Par conséquent, le développement de membrane à échange anionique avec une stabilité alcaline améliorée est un besoin urgent. Les propriétés de la membrane, telles que la conductivité ionique, le comportement de gonflement, l'absorption d'eau, la microstructure de la membrane, la forte tolérance alcaline à haute température, la stabilité thermique et la durabilité à long terme doivent systématiquement être étudiées afin d'aboutir à une membrane qui a un potentiel pour des applications électrochimiques.

1.3.Objectifs du mémoire :

Notre objectif consiste en l'élaboration et la caractérisation de nouvelles membranes électrolytiques alcaline à polymère solide composée de poly(alcoolvinylique)/poly(vinylpyrrolidone) réticulées ou non avec du glutaraldéhyde et dopé par l'hydroxyde de potassium, KOH. Les membranes fabriquées doivent combiner les propriétés de stabilité chimique, thermique et mécanique avec une bonne conductivité ionique.

Le produit de départ utilisé est le poly(alcool vinylique)(PVA) commercial. Il a été choisi comme polymère de départ car il présente plusieurs avantages : un faible coût, une bonne stabilité chimique et mécanique et pouvant être modifié pour lui conférer les caractéristiques souhaités. La structure de la membrane est terminée en mélangeant du PVA et du PVP, puis en réticulant chimiquement les groupes hydroxyle du PVA avec la formation d'un cycle acétal en utilisant du glutaraldéhyde comme agent de réticulation.

Chapitre 1: Introduction générale

1.4.Aperçu du mémoire :

Ce mémoire s'articule autour de cinq chapitres, qui sont articulés autour d'une partie introductive et bibliographique, puis d'une partie consacrée aux matériel et méthodes et le traitement résultats et enfin une dernière partie consacrée aux conclusions et perspectives :

Le premier chapitre est introductif, il est consacré au contexte énergétique et environnemental de ces recherches, il expose la problématique et les objectifs de ce mémoire.

Le second chapitre présente une synthèse bibliographique sur les piles à combustible(PAC): Principe de fonctionnement, composants de la PAC, les différents types de PAC, pile à combustible alcaline, fonctionnement théorique de la PAC et leurs applications et enfin la présentation des membranes polymères et leurs utilisations dans les AFC.

Le troisième chapitre présente la méthode suivie pour la réalisation des membranes et les équations appliquées pour le calcul des paramètres étudiés et décrit le matériel utilisé au cours des différentes caractérisations des membranes synthétisées.

Le quatrième chapitre est consacré à l'interprétation des résultats obtenus au cours de ce travail.

Et enfin, le cinquième et dernier chapitre est consacré aux différentes conclusions et présente les perspectives pour la continuité de ce travail.

CHAPITRE 2

SYNTHESE

BIBLIOGRAPHIQUE

2.1.Pile à combustible

Le premier modèle en laboratoire de pile à combustible a été développé par le physicien anglais William Grove en 1839. Il s'agissait d'une cellule hydrogène –oxygène avec des électrodes en platine et en utilisant comme électrolyte l'acide sulfurique. Cette découverte n'a pas suscité beaucoup d'intérêt à cette époque devant le développement massif des générateurs thermiques et des accumulateurs. En effet, ses performances étaient en-deçà des moteurs traditionnels. Ses problèmes d'autonomie globale, ainsi que le prix élevé de ses matériaux constitutifs n'ont pas favorisé son développement et son optimisation [7]. La PAC a connu une renaissance au début des années 60 avec l'apparition des programmes spéciaux et la quête de l'énergie idéale pour les vols spatiaux. Dès lors la pile à combustible est apparue comme une solution possible. La NASA a alors attribué un certain nombre de contrats de recherche pour développer cette solution. Cette recherche a mené au développement de la première membrane échangeuse de protons ou "membrane d'électrolyte polymère"[22]. Plus tard, l'intérêt de la NASA pour les PAC et la crise l'énergie de 1973 ont relancé le développement des piles à combustible pour une grande variété d'applications [22].

Les piles à combustible sont des systèmes électrochimiques convertissant en électricité et en chaleur, l'énergie chimique issue d'une réaction d'oxydo-réduction [23, 24]. L'hydrogène est oxydé à l'anode, tandis qu'à la cathode, l'oxygène est réduit [25]. Cependant, la particularité des PAC est que les réactifs sont stockés à l'extérieur du système d'où le mode de fonctionnement en continu. On ne peut donc, en toute rigueur, affecter à une PAC un nombre de kW.h car l'énergie stockée dépend de la taille du réservoir [26].

2.2.Différents types de piles à combustible

Les piles à combustible sont classées selon la température de fonctionnement et le type d'électrolyte [27]. Le tableau 2.1 rassemble les principales caractéristiques de chaque type de PAC. Il est important de noter que dans la littérature, les piles de type DMFC sont souvent confondues avec les PEMFC [3].

Type de pile à combustible	Electrolyte	Espèce ionique	Combustible	Température de fonctionnement	Gamme De Puissance	Rendement Electrique	Domaine D'application
AFC	Potasse (liquide)	OH ⁻	Dihydrogène	80°C	1 à 100 KW	55-60%	Spatial Stationnaire Transport
PEMFC	Polymère (solide)	H ⁺	Dihydrogène	80°C	10 mW à 10MW	30-45%	Portable Stationnaire Transport
DMFC	Polymère (solide)	H ⁺	Méthanol	80°C	10 mW à 10MW	30-45%	Portable
PAFC	Acide phosphorique (liquide)	H ⁺	Dihydrogène	200°C	200 KW à 10 MW	35-45% +75% en cogénération	Stationnaire Transport Cogénération
MCFC	Sels fondus (liquide)	CO ₃ ²⁻	Dihydrogène, méthane, gaz de synthèse	650°C	500 KW à 10 MW	50-60%	Stationnaire Cogénération
SOFC	Céramique (solide)	O ²⁻	Dihydrogène, méthane, gaz de synthèse	600°C à 1000°C	1 KW à 1MW	50-55%70% en cogénération	Stationnaire Cogénération Transport

Tableau 2-1 Différents types de piles à combustible [3] [28] [25].

En fonction de leur température de fonctionnement, on distingue deux catégories de piles : les piles hautes températures, fonctionnant à des températures supérieures à 600°C, et celles basses températures fonctionnant à des températures inférieures à 200°C.

2.2.1. Piles à combustible hautes températures

Il existe deux types de piles à combustible à haute température : [25]

1) Pile à combustible à oxyde électrolyte solide « SOFC » :

La SOFC est une pile fonctionnant à une température pouvant atteindre les 1000 °C. Elle est composée d'un électrolyte solide en zircone stabilisée yttrine YSZ ou Y₂O₃-ZrO₂ constituant le cœur de la pile et séparant une anode et une cathode poreuses. L'anode est un cermet Ni/YSZ. La cathode est un oxyde de type pérovskite LSM en général du lanthane dopé au strontium, La_{0,8}Sr_{0,2}MnO₃. Il est important de signaler que l'hydrogène n'a pas besoin d'être pur et peut contenir des traces de CO. Ces piles fonctionnent également avec du méthane, la température élevée de fonctionnement permettant de réaliser un reformage interne [29].

2) Pile à combustible à carbonate fondu « MCFC » :

Les MCFC fonctionnent à une température supérieure à 600°C. L'électrolyte de cette pile est en général un mélange eutectique, Li₂CO₃-K₂CO₃ conducteur des ions carbonates CO₃²⁻. La cathode est en oxyde de nickel, l'anode est en alliage nickel-chrome contenant au moins 10%

massique de chrome. Les combustibles qui peuvent être utilisés dans cette pile sont le gaz naturel, le méthanol, le charbon gazéifié, le gaz de synthèse et l'hydrogène. Le comburant doit être constitué d'un mélange de 70% d'air et de 30% de dioxyde de carbone.

Il est important de noter que les piles hautes températures, nécessitent des installations importantes centralisées pour assurer l'augmentation en température. De plus, beaucoup de progrès restent encore à faire, et ce compte tenu de la complexité du milieu et la durée de vie des différents composants utilisés. Elles sont néanmoins déjà utilisées dans le stationnaire, pour fournir de l'énergie à des bâtiments, comme les hôpitaux, hôtels, etc., nous pouvons citer comme exemple les usines Michelin en Allemagne [25].

2.2.2. Pile à combustible basses températures

Quant aux piles basses températures, elles nécessitent l'utilisation d'un catalyseur. Il en existe quatre principaux types [25]

a) Pile à combustible à acide phosphorique « PAFC » :

La PAFC est celle dont la technologie est la plus mature. Ce genre de pile est actuellement particulièrement employé dans les applications stationnaires. L'acide phosphorique concentré chauffé à plus de 200°C est utilisé comme électrolyte et est incorporé dans une matrice en carbure de silicium recouverte de Téflon. Aux électrodes (anode et cathode), du platine supporté sur du carbone de haute surface spécifique est utilisé. Toutefois, de nombreux problèmes subsistent sur ce type de pile. Malgré une utilisation possible en cogénération, les PAFC rencontrent des difficultés comme celles liées au démarrage à froid, l'utilisation de grandes quantités de Platine à la cathode suite à la lenteur de la cinétique de la réaction de réduction de l'oxygène, problèmes de corrosion des matériaux d'électrode liés au milieu et aux conditions de fonctionnement de la pile [25].

b) Pile à combustible à méthanol direct :

Les piles à combustible à méthanol direct (DMFC) sont une sous-catégorie de piles à combustible à membrane d'échange de protons dans lesquelles le combustible, le méthanol CH_3OH , alimente directement la pile à combustible. Le méthanol, étant utilisé directement, permet un stockage plus facile que l'hydrogène. La réaction d'oxydation du méthanol est catalysée par un mélange de platine et de ruthénium au niveau de l'anode et la réduction du dioxygène de l'air par du platine à la cathode. L'électrolyte est une membrane en polymère

échangeuse de proton. Un support en graphite ou en métal est utilisé dans les électrodes. Toutefois, la diffusion du méthanol à travers la membrane diminue le rendement de la réduction d'oxygène à la cathode. De plus, la production de CO₂ à la cathode comme sous-produits implique un processus supplémentaire nécessitant sa neutralisation ou son utilisation éventuelle dans le procédé. Aussi, le méthanol est beaucoup moins réactif que l'hydrogène. Il est donc nécessaire d'utiliser une grande quantité de catalyseur [30].

c) Pile à Combustible à Membrane Echangeuse de Protons :

Les piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC) sont considérées comme des sources d'énergie prometteuses dans le domaine des applications mobiles ou stationnaires [28]. Ces piles sont constituées d'une membrane polymère solide (Nafion®) utilisée comme électrolyte séparant les deux électrodes siège des réactions chimiques à savoir l'oxydation de l'hydrogène à l'anode et la réduction de l'oxygène à la cathode. Ces électrodes composées de carbone (support) et platine (catalyseur), assurent le transport des électrons et le Nafion® assure le transport des protons. Alors que les plaques bipolaires permettent de maintenir l'ensemble AME/GDL (Assemblage Membrane Electrode/ Gas Diffusion Layers) et sont accolées aux supports d'anode et de cathode, leur rôle consiste à canaliser les gaz venant de l'extérieur, collecter le courant et évacuer la chaleur produite [26]. Les principaux atouts de la PEMFC sont un rendement élevé environ 60%, une faible température de fonctionnement (80°C), et un cœur de pile de faible épaisseur. Cependant, l'expansion des PEMFC est freinée par son coût de fabrication trop élevé (membrane > 10000 \$ / m² [31] et le platine > 60 € le gramme en 2011[32]). De plus, le dihydrogène produit majoritairement du reformage, génère du CO et du CO₂, et le monoxyde de carbone est un polluant du Platine et donc conduit à une diminution des performances des piles à combustible. La tolérance au CO dans les PEMFCs augmente avec la température (>100°C). Cependant, la conductivité protonique du Nafion® à ces températures s'effondre à cause de la perte des molécules d'eau associées aux groupes sulfonate du Nafion®. C'est pour cela qu'aujourd'hui, de nombreux travaux se sont orientés vers l'élaboration de nouvelles membranes polymères à conduction protonique susceptibles de fonctionner à hautes températures [26].

d) Pile à combustible alcaline :

La pile à combustible alcaline (AFC) est celle de Bacon utilisée lors des programmes spatiaux de la NASA des années 60. Il s'agit d'une pile à combustible hydrogène/air. La température de travail de cette pile avoisine les 100°C. La potasse concentrée (30 à 50% en masse de

KOH) est utilisée comme électrolyte. Les ions hydroxydes interviennent en effet dans les réactions mises en jeu aux électrodes [33].

Ces dernières années, la pile à combustible alcaline (AFC) a attiré une attention croissante en raison de la possibilité d'utiliser un catalyseur en métal non noble. De plus, il est reconnu que l'électrocinétique de la réaction de réduction de l'oxygène en milieu alcalin est beaucoup améliorée par rapport à un milieu acide [34]. C'est dans ce contexte qu'est né ce travail. Pour ce travail, nous nous intéresserons uniquement à ce type de pile, sa description détaillée sera présentée dans ce qui va suivre.

2.3.Pile à combustible alcaline

Cette pile a été présentée en 1953 par l'ingénieur britannique Francis-Thomas Bacon. Elles ont été l'une des premières technologies de piles à combustible développées, et le premier type largement utilisé dans le programme spatial américain pour produire de l'énergie électrique et de l'eau à bord des engins spatiaux. Ces piles à combustible utilisent une solution d'hydroxyde de potassium comme électrolyte et peuvent utiliser une variété de métaux non précieux comme catalyseur à l'anode et à la cathode.

2.3.1. Principe

Comme illustré à la figure 2-1, les AFC utilisent une solution d'électrolyte liquide d'hydroxyde de potassium (KOH) en raison de sa conductibilité élevée de l'hydroxyde alcalin [35]. Les AFC génèrent de l'électricité à partir d'hydrogène dans lequel l'ion hydroxyle (OH^-) de l'hydroxyde de potassium migre de la cathode vers l'anode. A l'anode, l'hydrogène gazeux réagit avec les ions OH^- pour produire de l'eau et libérer des électrons et de la chaleur [36,37]. 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 [38].

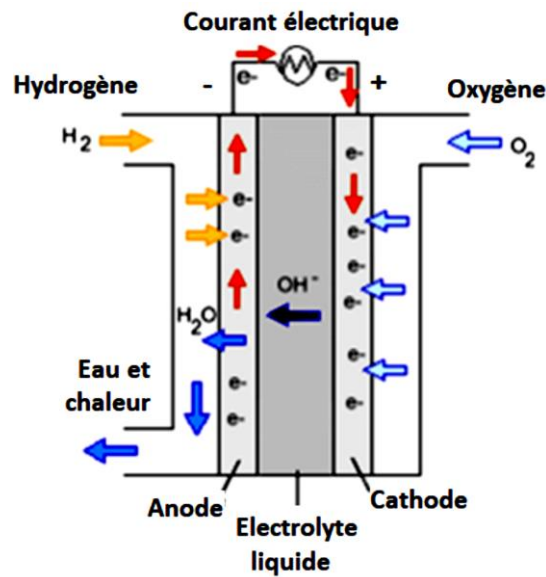


Figure 02-1 Schéma de principe d'une pile à combustible alcaline [39].

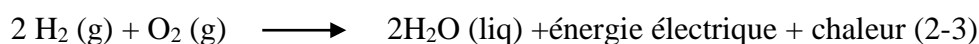
Les réactions qui se produisent à l'anode et à la cathode sont les suivantes [30] :

- À l'anode, on a :

$$2\text{H}_2 + 4\text{HO}^- \longrightarrow 4\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \text{ (2-1)}$$
- À la cathode, on a :

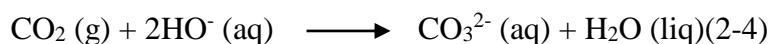
$$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \longrightarrow 4\text{HO}^- \text{ (2-2)}$$

La réaction globale est :



Il ressort de la réaction chimique globale que l'anode produit deux fois plus d'eau que la cathode peut consommer, ainsi la recirculation de l'eau fait partie intégrante d'une pile à combustible. Cela peut être fait en réticulant l'électrolyte et en utilisant l'excès d'eau comme liquide de refroidissement, permettant ainsi l'élimination de l'eau par évaporation.

Ce type de pile utilise l'oxygène pur comme comburant, si l'air est utilisé, l'électrolyte peut réagir avec le dioxyde de carbone contenu dans l'air ou dans le carburant pour former un composé de carbonate :



Ce phénomène réduit la conductivité ionique de l'électrolyte et bouche les pores à cause de

la formation de carbonate de potassium (K_2CO_3) insoluble. La conséquence est une réduction importante du rendement de la pile à combustible [40].

La pile à combustible alcaline fonctionne à des températures de $80^\circ C$ à $150^\circ C$ pour les applications terrestres et de $200^\circ C$ à $250^\circ C$ pour les applications spatiales. Dans le premier cas, la pile travaille à la pression atmosphérique tandis que dans le second cas, la pression est de l'ordre de 0,5 MPa. La tension par élément est comprise entre 0,7 V et 1 V. Le rendement peut atteindre 60 % [40].

2.3.2. Constituants de la AFC :

L'électrolyte est une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium (KOH). Dans les applications terrestres, l'électrolyte circule grâce à une pompe, alors que dans les applications spatiales, l'électrolyte est immobilisé par imprégnation d'une membrane. Les électrodes sont en carbone ou en nickel poreux. Le catalyseur est de l'oxyde de nickel, de l'argent ou du platine-or à l'électrode positive (anode) et du nickel ou du platine-palladium à l'électrode négative (anode) [40] (Voir figure 2-2).

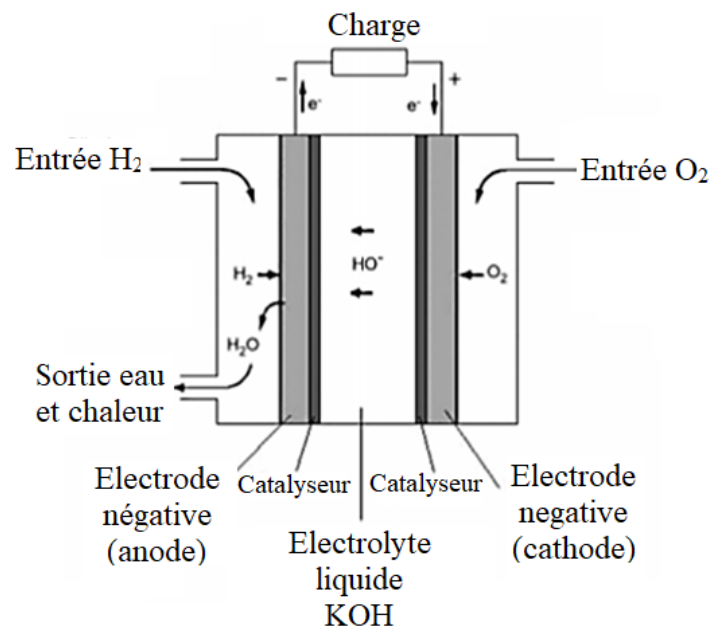


Figure 2-2Schéma des constituants de la AFC [40].

2.3.3. Les avantages des AFC

Leurs principaux avantages sont la vitesse à laquelle les réactions électrochimiques ont lieu dans la cellule et leurs efficacités électriques élevées (supérieure à 60%), elles sont envisagées pour les applications fonctionnant du Watt au kiloWatt. En effet, une cinétique de réaction plus élevée au niveau des électrodes entraîne des tensions de cellule considérablement plus élevées que leurs homologues PEMFC [22]. Ce rendement électrique élevé permet l'utilisation de quantités plus faibles d'un catalyseur de métal noble coûteux comme le platine [35] ou il permet également l'utilisation d'électro catalyseurs métalliques non nobles et à faible coût tels que l'argent et le nickel.

De plus, les AFC offrent certains avantages par rapport aux autres piles à combustible, principalement une température de fonctionnement relativement basse, qui facilite leur manipulation. Les AFC haute température fonctionnent à des températures comprises entre 100°C et 250°C. Cependant, les nouvelles conceptions AFC fonctionnent à des températures beaucoup plus basses allant de 23°C à 70°C. Les AFC produisent de l'eau potable en plus de l'électricité. Par conséquent, ils ont été un choix logique pour les engins spatiaux. La plupart des AFC ont été conçus pour des applications de transport [41].

2.3.4. Les inconvénients des AFC

Malgré les nombreux avantages de l'utilisation des AFC, aucun système de pile à combustible n'est parfait. L'une des contraintes des AFC est liée à la quantité d'électrolyte liquide. Si le liquide est supérieur ou inférieur au niveau requis, cela peut entraîner une inondation ou un dessèchement des électrodes [35]. Toutefois, comme nous avons pu le voir précédemment, l'un des principaux problèmes des AFC est l'empoisonnement avec du dioxyde de carbone. En effet, la présence d'une faible quantité de CO₂ dans l'air peut affecter considérablement la performance et la durabilité des cellules en raison de la formation de carbonates, qui provoquent la dégradation des électrodes et de la solution d'électrolyte [42, 35]. Par conséquent, il a été une contrainte majeure de maintenir la concentration de CO₂ au minimum. 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. Notre travail s'inscrit dans cette thématique de la recherche d'un électrolyte alternatif de type membranes solide échangeuses d'anions pour les applications de piles à combustible alcalines.

2.4.Membranes échangeuses d'ions

2.4.1. Généralités :

Les membranes échangeuses d'ions (MEI), appelées aussi membranes perméables aux ions ou membranes ioniques sont constituées d'une matrice polymère fonctionnalisée par des entités ioniques. Elles sont constituées d'un matériau généralement macromoléculaire, plus ou moins réticulé en un réseau tridimensionnel insoluble dans l'eau, sur lequel sont fixés de façon covalente des groupements fonctionnels ionisés appelés aussi des ions fixes, neutralisés électriquement par des ions mobiles de signe opposé appelés ions compensateurs ou contre-ions. Ce sont les ions fixes qui sont à la base de la spécificité de la membrane, s'ils sont de charge négative, la membrane sera sélective aux cations et est dite alors échangeuse de cations (MEC), dans le cas contraire il s'agit d'une membrane échangeuse d'anions (MEA). Suivant le type de sites échangeurs (de cations, d'anions ou des deux à la fois), on obtient [33] :

2.4.2. Les membranes monofonctionnelles (homopolaires) :

Les membranes homopolaires ne contiennent qu'un seul site échangeur d'ions, elles peuvent être cationiques ou anioniques. Les membranes échangeuses de cations ou cationiques (MEC) contiennent des groupes fonctionnels chargés négativement tels que SO^{3-} , PO^{3-} , COO^- . Tandis que les membranes échangeuses d'anions ou anioniques (MEA), ne portent que des sites chargés positivement tels que NH_3^+ , RNH_2^+ , R_3N^+ . Les membranes homopolaires appartiennent à deux grandes catégories, selon le procédé de leur synthèse : les membranes hétérogènes et homogènes.

2.4.3. Membranes bipolaires bifonctionnelles:

Ce sont des échangeurs hétérogènes qui portent à la fois des sites échangeurs chargés positivement et négativement. En effet, elles sont composées d'une couche échangeuse de cations et d'une couche échangeuse d'anions séparées par une jonction hydrophile. Ces membranes possèdent la propriété de dissocier l'eau à la jonction sous l'effet d'un champ électrique [43]. Elles permettent de régénérer l'acide et la base à partir du sel et de les séparer simultanément. On distingue trois types :

a) Membranes mosaïques :

elles sont constituées de plages juxtaposées de sites chargés positivement et négativement placées côte à côte et perpendiculairement à la surface de la membrane. Ces membranes

possèdent une perméabilité très élevée pour les sels et font l'objet d'essais en piézodialyse [44].

b) Membranes amphotères :

Ce sont des membranes, pour lesquelles les groupements fonctionnels positifs et négatifs sont entremêlés à l'échelle moléculaire. [44]

c) Membranes modifiées :

Ce sont des membranes homopolaires dont une face a été revêtue d'une fine couche portant une charge fixe de polarité opposée. Par suite, elles laissent surtout passer les contre-ions monovalents et bloquent une grande partie des contre-ions multivalents [45, 46, 47]. Par exemple, la membrane cationique commerciale Selemion CSV de la société Asahi Glass laisse bien passer les ions sodium (avec un nombre de transport de 0,92) et bloque le passage des ions divalents tels que le calcium et le magnésium (avec un nombre de transport de 0,04) [44].

2.4.4. Propriétés des membranes échangeuses d'ions :

L'utilisation des MEI dans les procédés électro-membranaire nécessite une très bonne amélioration de toutes les propriétés qui sont classées en trois catégories : structurales, mécaniques et physico-chimiques [33].

✓ **Les propriétés structurales comprennent :**

- a. La texture (homogène, hétérogène)
- b. Le type de membrane (MEA et MEC) associé à la nature du groupe échangeur (acide/base fort ou acide/base faible).
- c. La présence ou non d'une trame armant la membrane
- d. La nature chimique de la matrice organique qui porte les groupements fonctionnels (polyéthylène, etc...).

✓ **Les propriétés mécaniques :**

L'épaisseur, la résistance à la traction, la stabilité dimensionnelle selon le milieu où la membrane se trouve immergée.

- ✓ **Les propriétés physico-chimiques que les MEI doivent présenter sont essentiellement :**
- a. Une capacité d'échange suffisamment élevée.
 - b. Une résistance électrique faible (Conductivité élevée).
 - e. Une bonne perméabilité sélective ionique : la membrane idéale doit être perméable aux contre-ions, totalement imperméable aux co-ions et au solvant.
 - f. Une stabilité chimique et thermique : les membranes doivent être inertes vis-à-vis des réactifs chimiques à traiter notamment, dans le domaine de pH compris entre 0 et 14 et en présence d'agents oxydants. Elles doivent également, dans certains cas, résister aux hautes températures égales ou supérieures à 50 C°.

Dans ce qui va suivre nous allons exposer les grandeurs caractéristiques des membranes échangeuses d'ions [33]

1. Résistance électrique :

La résistance électrique de la membrane doit être la plus faible possible car une trop forte résistance électrique des membranes entraîne des chutes ohmiques élevées et constitue un obstacle économiquement rédhibitoire. La conductivité de la MEI dépend de trois paramètres [48] :

- Sa structure (taux de réticulation, taux de greffage).
- La concentration de la solution dans laquelle la membrane est équilibrée.
- La nature de l'électrolyte (valence et taille des contre ions) [49]
- La température (la mobilité des contre ions et par conséquent la conductivité de la membrane augmente avec la température).

Afin de comparer différentes membranes, il est nécessaire d'effectuer les mesures de conductivité dans des solutions de même nature et de même concentration et d'introduire la notion de conductivité spécifique de la membrane car ainsi l'on tient compte de l'épaisseur de celle-ci.

2. Gonflement des membranes :

Les MEI sont des matériaux insolubles, mais comme leur réseau macromoléculaire est lacunaire et contient des fonctions hydrophiles (sites échangeurs d'ions), les ions mobiles et le solvant peuvent pénétrer à l'intérieur et provoquer un gonflement. Ce phénomène de

gonflement des échangeurs d'ions s'explique par la tendance des ions fixes et mobiles. En phase aqueuse, les principaux paramètres qui favorisent le gonflement sont :

- ✓ Un faible taux de réticulation,
- ✓ Un fort caractère hydrophile du site échangeur d'ion,
- ✓ Une forte capacité d'échange,
- ✓ Une solvataion importante,
- ✓ Une faible valence des contre-ions,
- ✓ Une faible concentration de la solution externe.

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. Expérimentalement la masse de l'eau dans la membrane est obtenue par la différence entre la masse de la membrane humide et sa masse après séchage à l'étuve jusqu'à l'invariance de sa masse [50].

Le gonflement est susceptible de varier suivant le pH et dépend très fortement de la porosité de la résine, c'est-à-dire de son taux de pontage (réticulation), car plus le réseau macromoléculaire est moins serré plus l'eau y pénètre facilement. Le gonflement dépend aussi de la nature des groupements fonctionnels de la résine et surtout de celle des ions fixés sur ces derniers. En général, le taux de gonflement augmente lorsque la capacité d'échange est élevée, le taux de réticulation faible et la solution externe diluée [51].

3. Capacité d'échange :

La capacité d'échange représente le nombre de groupements fonctionnels que contient un échangeur d'ions par unité de masse de l'échangeur déshydraté. La valeur de la capacité d'échange est théoriquement en relation avec le nombre de sites greffés au sein de la membrane. En réalité, la valeur de cette capacité d'échange peut varier selon l'électrolyte en fonction de paramètres d'ordre stérique contrôlant l'accessibilité des sites fonctionnels de l'ion échangeable. Ces paramètres sont par exemple le taux de gonflement et de réticulation du faisceau macromoléculaire de la membrane ainsi que la taille des contre-ions échangés [52].

4. Permsélectivité :

La permsélectivité (perméabilité sélective) d'une membrane est l'une de ses propriétés les plus importantes. Une MEI séparant deux solutions électrolytiques est dite permsélective si

elle favorise le passage des contre ions d'un compartiment à l'autre par rapport aux co-ions. La permselectivité n'est pas une constante caractéristique de la membrane, mais dépend de la nature des électrolytes, de la différence de concentration entre les solutions et de la force motrice de transfert [53].

5. Exclusion ionique :

Du fait de la répartition asymétrique des ions de part et d'autre de la membrane, il existe une différence de potentiel appelé potentiel de Donnan (potentiel qui permet d'annuler le flux diffusif des ions). Prenons l'exemple d'une membrane échangeuse de cations pour expliquer le phénomène de répulsion électrostatique. En effet, pour une membrane cationique, les anions fixés sur la matrice polymère sont en équilibre (pour assurer l'électro neutralité obligatoire de la membrane) avec les cations mobiles (contre-ions). De ce fait, les anions libres contenus dans l'électrolyte (co-ions) sont presque totalement rejetés de la membrane. Ce rejet est appelé exclusion ionique de DONNAN[54]

2.4.5. Méthodes de fabrication

Les MEI homopolaires sont principalement utilisés dans les piles à combustible. On distingue deux grandes familles de MEI homopolaires selon leur mode de fabrication : les membranes homogènes et les membranes hétérogènes [55].

Les membranes hétérogènes sont préparées à partir de grains de résines échangeuses d'ions dispersés dans un liant inerte pour former un gel qui est enduit sur une trame. L'intérêt de ces membranes réside dans la variété des possibilités d'association des propriétés du support avec les qualités physico-chimiques de l'échangeur d'ions. Toutefois, elles présentent divers inconvénients tels qu'une résistance électrique élevée, une faible tenue mécanique et un prix de revient élevé.

Les membranes homogènes sont obtenues par la fixation d'un groupement fonctionnel sur un support inerte. Les sites ioniques sont répartis de façon uniforme sur toute la matrice polymère, et l'échangeur d'ions est disposé en une phase continue sous forme de film.

Il existe trois méthodes de préparation des membranes échangeuses d'ions [55] :

✓ La méthode chimique :

C'est la méthode la plus utilisée, qui est mise en œuvre sur un polymère contenant déjà des

noyaux aromatiques que l'on fonctionnalise par voie chimique.

✓ **La méthode radiochimique :**

C'est la méthode qui comporte généralement le greffage, sous l'influence d'un rayonnement (gamma, X ou électronique), d'un composé aromatique sur un support inerte (PE, PTFE).

✓ **La méthode photochimique :**

C'est une méthode qui nécessite la présence de fonctions photosensibles dans le polymère.

2.5.Membrane alcaline échangeuse d'anions utilisée dans les AFC

Les membranes échangeuses d'anions (MEA) sont des membranes électrolytiques 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⁻ [56, 57]. Avec l'utilisation de MEA comme électrolyte pour les AFC, la réaction de réduction de l'oxygène est améliorée [58] et les fuites d'électrolyte et la précipitation du carbonate sont évitées [59] en raison de la séparation efficace du carburant et de l'oxydant.

Pour l'application en pile à combustible, une grande variété de membranes a été développée. Les chercheurs ont diversifié leurs efforts pour créer de nouveaux types de membranes en faisant varier la chimie des polymères mis en jeu et les méthodes de mise en forme ou de fonctionnalisation de ces polymères [13].

Il existe plusieurs classes de MEA alcalines fabriquées pour le fonctionnement de pile à combustible rapportées dans la littérature. Comme mentionné précédemment, la classe la plus courante de MEA est celle basée sur des groupes d'ammonium quaternaire en raison de leur stabilité appréciable en milieu alcalin [60].

Des exemples de membranes échangeuses d'anions pour piles à combustible et électrolyseurs ont été rapportés dans la littérature, comme le poly(éthersulfone) quaternisé [61], le poly(phénylène) quaternisé [62], le poly(oxyéthylène) [63], les méthacrylates [64] et le poly(épichlorhydrine) [65]. Les AEM dopés au polybenzimidazole ont également été étudiés pour leur faisabilité pour les applications de piles à combustible [40, 53]. Ces dernières se sont avérées d'une excellente endurance à la fois en milieu alcalin [68] et à température

élevée [69].

Par ailleurs, certaines membranes échangeuses alcalines prometteuses ont été évaluées pour une utilisation dans les membranes alcalines pour piles à combustible. Les membranes ont été fabriquées principalement à partir de copolymères, dont les co-monomères quaternisés comportent un anion comme porteur de charge, tels que le polysiloxane[70], les poly(oxyéthylène) méthacrylates[71], le polysulfone [72], le polyéthersulfonecardo [73], le poly(phthalazinone éther sulfone cétone) [74], le poly(éther-imide) [75] et le PVDF et FEP [76]. Malheureusement, le polymère quaternisé est instable en milieu alcalin à des températures supérieures à 60°C et à des concentrations élevées de KOH [77-78]. Généralement, de nombreux composés organiques sont plus stables dans des conditions acides que dans des conditions alcalines. La stabilité chimique des membranes échangeuses de cations peut être améliorée en perfluorant le squelette polymère, comme dans le cas de la membrane Nafion. Cependant, les groupes ammonium quaternaire, qui sont des groupes fonctionnels dans les MEA, se décomposent dans des solutions alcalines concentrées via la réaction de dégradation d'Hofmann [79]. En raison de l'environnement caustique des piles à combustible alcalines, la membrane électrolytique alcaline doit être chimiquement et thermiquement stable [80,81]. Par conséquent, il est impératif de développer des membranes avec une stabilité alcaline améliorée [80, 81, 82].

Les matériaux et les méthodes nécessaires pour synthétiser l'AEM 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. 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 hydroxydes [83]. Dans cette optique, le défi majeur est de synthétiser des AEM avec une conductivité élevée des ions OH⁻, ce qui peut être fait en utilisant un squelette polymère à haute capacité d'échange d'ions.

2.6. Membrane polymérique anionique à base de PVA/PVP :

Le poly(alcool vinylique), PVA, est l'un des polymères de base les plus importants en raison de ses bonnes propriétés mécaniques, thermiques et son faible coût[84-85]. En effet, le PVA est un polymère polyhydroxylé, très couramment utilisé dans les applications pratiques en raison de sa facilité de préparation et de sa biodégradabilité et solubilité dans l'eau [86]. De plus, le PVA possède une capacité filmogène, des propriétés hydrophiles et une haute densité de fonctions chimiques réactives favorables à la réticulation par irradiation, traitements

chimiques ou thermiques [87]. Il a également une résistance élevée à la traction, une bonne absorption d'eau et une bonne flexibilité bien que ces propriétés dépendent de l'humidité.

Contrairement à la plupart des polymères vinyliques, le PVA n'est pas préparé par polymérisation du monomère correspondant mais par diverses méthodes indirectes qui impliquent l'alcoololyse (également connue sous le nom de saponification ou hydrolyse) de l'acétate de polyvinyle [14]. La structure monomère du PVA est représentée sur la figure suivante :

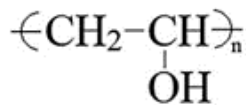


Figure 2-3 Structure monomère du PVA [14].

Le PVA peut être réticulé par différentes techniques en raison de son caractère hydrophile. Parmi les techniques de réticulation les plus populaires, la réticulation chimique par insertion de groupes acides, bases ou mélanges, outre les méthodes thermiques, est généralement appliquée [87]. Grâce à des réactions de réticulation entre les hydroxyles de la base libre de la base polymère et les groupes fonctionnels de l'agent de réticulation, une réticulation peut se produire, entraînant la réduction de la solubilité dans l'eau du polymère, augmentant la rigidité et la stabilité chimique du polymère [20].

La poly(vinylpyrrolidone), PVP, est un polymère synthétique soluble dans l'eau avec une excellente hydrophilie. Le PVP est généralement utilisé comme additif dans la préparation de membranes, il agit comme un agent porogène en dissolvant et en retrait tard dans la préparation de la membrane par induction thermique séparation de phase (TIPS) et séparation de phase induite sans solvant. Dans les travaux précédents, certains chercheurs ont ajouté du PVP dans la solution de filage afin d'éviter la rupture des fibres causée par la cristallinité excessive du PVDF. De même, le PVP peut également être utilisé pour faire des pores dans la fibre de filage électrostatique par simple immersion. Et le PVP résiduel dans la fibre améliore l'hydrophilie de la membrane en raison de sa richesse en fonctions carbonyles. Ces pores offrent également des conditions favorables au chargement des nanoparticules inorganiques.

Le PVP, en tant qu'hydrophilisant et stabilisant, peut grandement améliorer la stabilité oxydative et la stabilité chimique de la membrane [88]. Sur la base de cette considération, nous rapportons ici une nouvelle membrane électrolytique polymère solide alcaline composée

à base de poly(alcool vinylique)/poly(vinylpyrrolidone), PVA/PVP, réticulée ou pas par glutaraldéhyde et dopé au KOH. La structure de la membrane est terminée en mélangeant du PVA et du PVP, puis en réticulant chimiquement les groupes hydroxyle du PVA avec la formation d'un cycle acétal en utilisant du glutaraldéhyde comme agent de réticulation. Les propriétés de la membrane, telles que la conductivité ionique, le comportement de gonflement, l'absorption d'eau, la microstructure de la membrane, la forte tolérance alcaline à haute température, la stabilité thermique et la durabilité à long terme ont été systématiquement étudiées afin de poursuivre une membrane qui a un potentiel pour des applications électrochimiques, comme dans les membranes anioniques pour pile à combustible.

Chapitre 3

Matériel et méthodes expérimentales

3.1. Introduction

Ce chapitre est consacré à la présentation des diverses méthodes et matériels utilisés au cours de nos travaux de recherche pour l'aboutissement de ce mémoire. Il est structuré en deux parties. La première partie présente les méthodes utilisées pour la réalisation des membranes alcalines. La seconde partie présente les méthodes de caractérisation physico-chimique et structurale des différentes membranes réalisées.

3.2. Préparation de la membrane polymérique :

Les membranes ont été formées par un procédé de coulée évaporation. Une solution aqueuse mère de Poly(vinylalcohol), (PVA-124 hydrolysé à 98 – 99%, poids moléculaire moyen $M_w=124,000$; Biochem), a été préparée en dissolvant 20 g de PVA dans 100 mL d'eau distillée, puis en chauffant à 90°C sous agitation continue jusqu'à ce qu'une solution transparente ait été obtenue.

L'additif polymère, Polyvinylpyrrolidone, PVP, a été préparé séparément ($M_w = 40\ 000$; Sigma-Aldrich). La quantité appropriée pour les deux solutions a ensuite été mélangée dans le rapport de mélange 1 : 0,5 en masse, cette proportion a montré de bons résultats dans des travaux antérieurs [20].

Le mélange résultant a pris un aspect homogène et transparent. La solution résultante a été versée dans des boîtes de Pétri en plastique et l'eau a été évaporée dans des conditions ambiantes (voir figure 2). Lorsqu'elle est devenue visuellement sèche, la membrane a été décollée du substrat en plastique. L'épaisseur de la membrane obtenue est d'environ 90 ± 30 μm . L'épaisseur des membranes peut être facilement contrôlée en ajustant le volume de la suspension. Les membranes obtenues sont ensuite laissées pour sécher à l'air libre jusqu'à obtention d'une masse constante. La membrane est conservée dans un sachet plastique à fermeture Zip. Une photo de la membrane obtenue est présentée sur la figure 3-1.

Chapitre 3: Materials et methods expérimentales

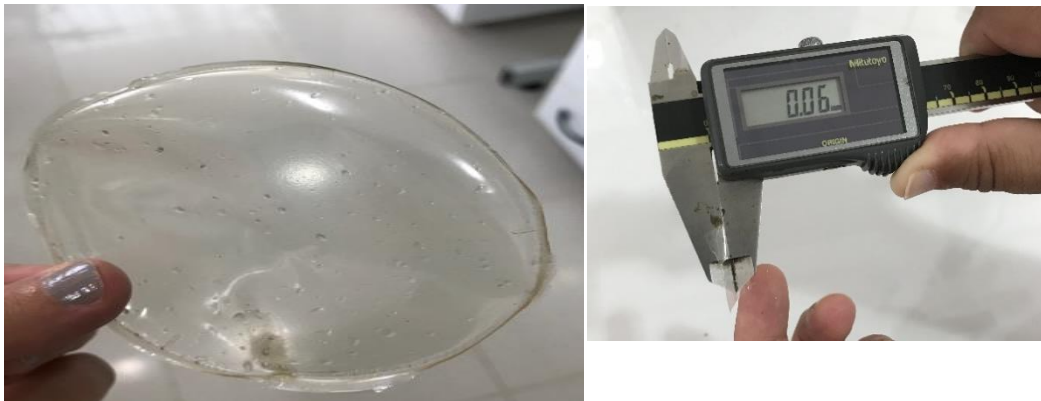
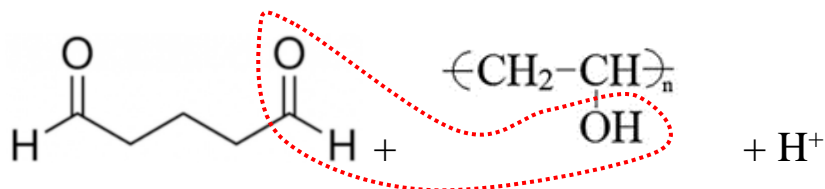


Figure3-1 Membrane PVA/PVP obtenue

3.3.Réticulation chimique du PVA/PVP :

Des échantillons carrés de 2 cm de la membrane ont été trempés dans une solution réactionnelle contenant 10 % en masse de Glutaraldéhyde (GA) (solution à 25 % en poids dans l'eau ; Biochem) dans de l'acétone à température ambiante pendant 0, 30, 60, 120, 240 min. La réticulation s'est déroulée entre le groupement -OH du PVA et le groupement -CHO du GA dans la membrane en raison d'une réaction catalysée par un acide lors de l'ajout d'une petite quantité de HCl à la solution.



Le PVP a donc été interpénétré dans le réseau PVA en raison de l'augmentation de la densité de réticulation. Des membranes transparentes et planes ont été obtenues et ont été laissées à sécher pendant 24h à température ambiante (voir figure 3-2).

Chapitre 3: Materials et methods expérimentales

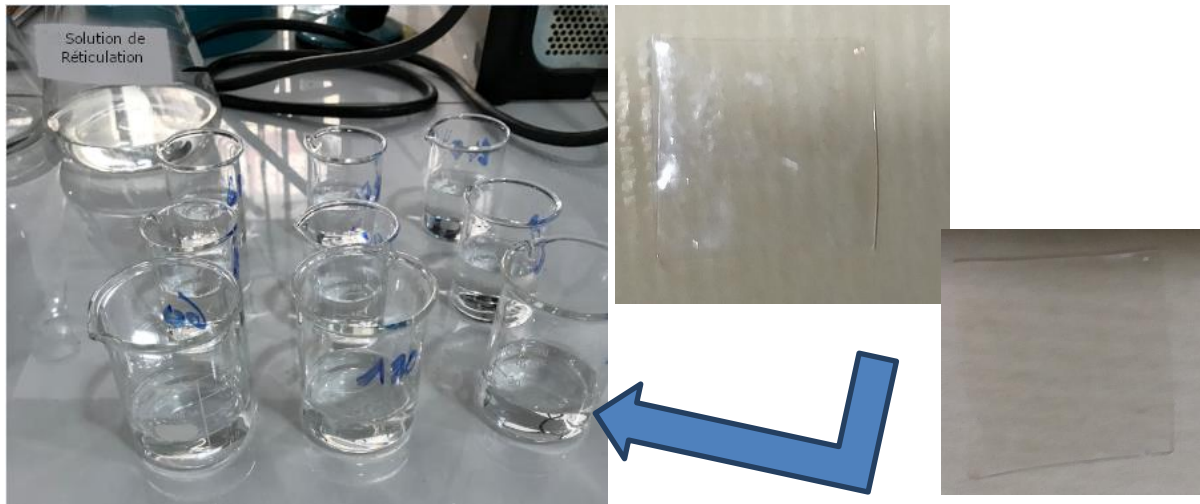


Figure 3-2 Echantillons trempés dans le réticulant à différents temps de séjour.

3.4. Préparation de membrane alcaline PVA/PVP :

La membrane PVA/PVP dopée au KOH a été rendue conductrice par immersion de la membrane dans une solution de KOH à une concentration de 4M et équilibrée pendant 48h. A ce stade, la PVA/PVP dopée a été retirée et utilisée directement pour les différentes mesures. La figure 3-3 illustre schématiquement la préparation de la membrane alcaline PVA/PVP réticulée et dopée au KOH.

Les membranes ainsi préparées ont été caractérisées par mesures des taux de gonflement en eau (η_g) et d'assèchement de la membrane (η_a), la capacité d'échange ionique (CEI). Durant ces tests, trois répétitions ont été réalisées pour chaque essai afin d'établir une moyenne pour chaque point.

Chapitre 3: Materials et methods expérimentales

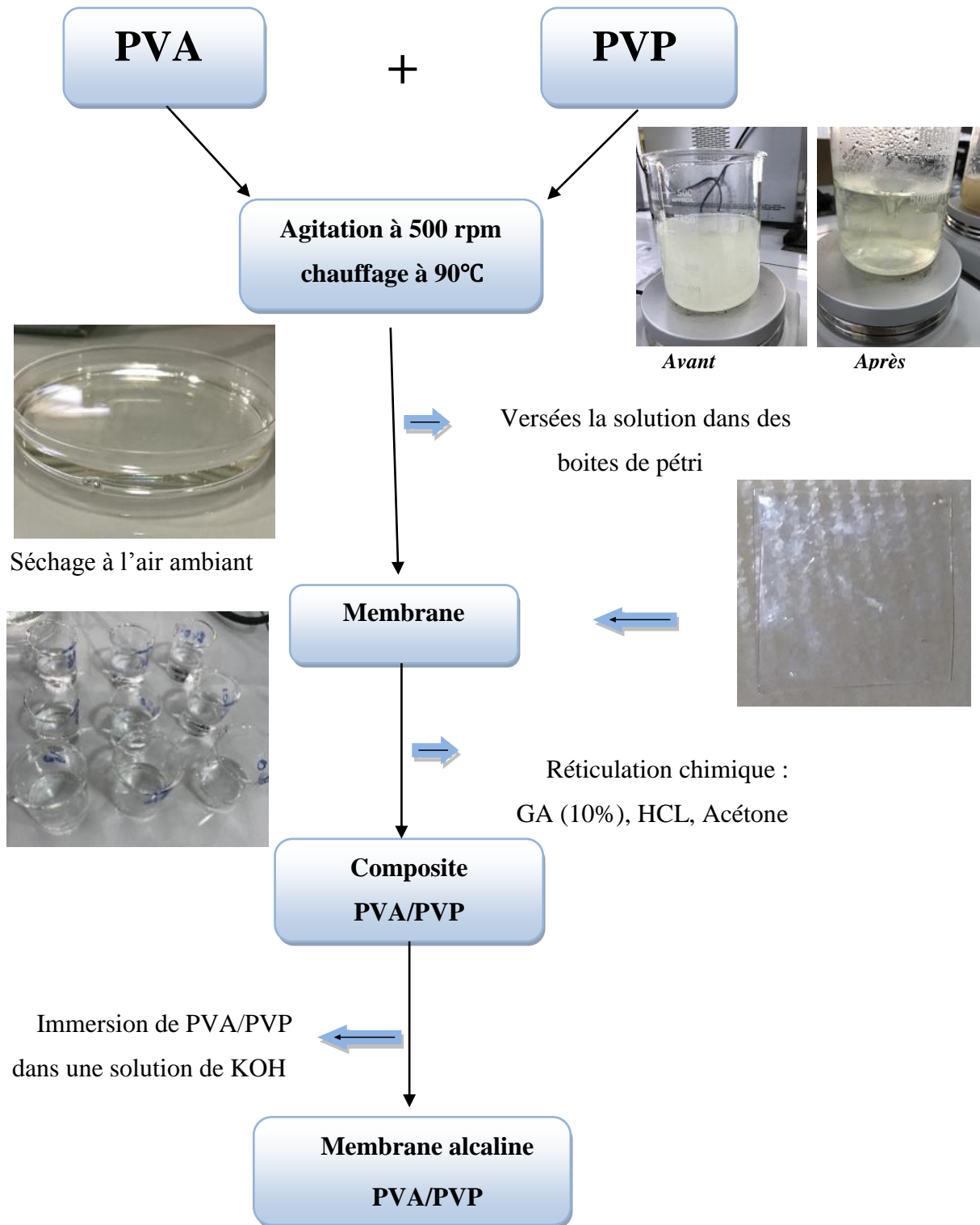


Figure 3-3 Schéma de la préparation de la membrane alcaline PVA/PVP réticulée et dopée au KOH.

Chapitre 3: Materials et methods experimentales

3.5.Taux de gonflement :

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 basique. 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 (1) suivante [1] :

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

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

3.6.Capacité d'échange ionique :

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 elle est très utilisée pour comparer les polymères entre eux. Il existe plusieurs méthodes pour sa détermination ; l'utilisation de traceurs radioactifs ou la méthode de titrage acido-basique sont les plus usuelles. Pour notre travail, la capacité d'échange d'ions (CEI) des membranes PVA a été évaluée en utilisant la technique de titrage (Voir figure 3-4). La membrane sous forme basique est plongée dans une solution de HCl 10⁻¹ M pendant 24 h, période pendant laquelle tous les ions OH⁻ présents dans la membrane sont 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 de 2 M NaOH, comme titrant, et phénolphaléine, comme indicateur. La capacité d'échange ionique CEI (mmol/g) est déterminée par la relation suivante [2, 3] :

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

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} : est la masse sèche de l'échantillon de membrane de surface 2x2 cm².

Chapitre 3: Materials et methods expérimentales



Figure 3-4 Echantillons trempés dans le réticulant à différents temps de séjour.

3.7. Taux d'assèchement de la membrane :

Pour le calcul du taux d'assèchement de la membrane, les membranes gonflées ont été mises en étuve à 90°C pour déterminer le taux d'assèchement de ces membranes par la pesée des échantillons à un intervalle régulier. La quantité d'eau d'absorption est obtenue par la formule (3) suivante :

$$\eta_a = \frac{m_h - m_{as}}{m_h} \cdot 100 \quad (III-3)$$

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

Il est important de noter que le séchage et la réhydratation répétés conduisent à des tensions et à la rupture de la plupart des résines de type gel, il y a donc lieu de toujours conserver les résines à l'état humide [51].

3.8. Analyses microscopiques

La morphologie de la surface de la membrane a été également suivie par microscopie optique de type YJ-2006 Series. L'observation des coupes transversales des membranes par microscopie optique va permettre de visualiser l'épaisseur de la couche de la membrane.

CHAPITRE 4

RESULTATS ET

INTERPRETATIONS

4.1.Introduction :

Ce chapitre est consacré au traitement et à l'interprétation des différents résultats obtenus au cours de ce travail. En effet, dans ce qui va suivre, nous avons réalisé des caractérisations physico-chimique et structurale des différentes membranes synthétisées à partir PVA/PVP dans le rapport de mélange 1:0,5 en masse, non réticulées et réticulées dans une solution de Glutaraldéhyde à différents temps de séjours 30, 60, 120, 240 mn, et enfin dopées avec 4M de KOH à température ambiante. Ces caractérisations englobent la capacité d'échanges ionique (CEI), le taux de gonflement, le taux d'assèchement de la membrane, la morphologie de la surface et d'une coupe transversale de la membrane. Les résultats de ces caractérisations sont présentés ci-dessous. Il est à noter que les résultats indiqués sont les valeurs moyennes établies sur la base de mesures réalisées sur au moins trois échantillons. Le résumé des conditions de synthèse de la membrane anionique sont résumées dans le tableau. 4-1.

Parameters	Valeurs
PVA/PVP	1:0,5 en masse
KOH	4M
Temperature de dopage KOH	Ambiante
Type de réticulation	Chimique
Réticulant	Glutaraldéhyde
Temps de réticulation	30, 60, 120, 240 mn

Tableau 4-1 Conditions de la synthèse de la membrane anionique.

4.2.Taux de gonflement :

Le taux de gonflement (η_g) est l'un des paramètres caractéristiques des membranes échangeuses d'ions. Il est basé sur la mesure de la masse de l'échantillon de la membrane à l'état sec et hydraté. La figure 4-1 montre les variations du taux de gonflement en fonction des temps de réticulation de la membrane PVA/PVP avec la solution de Glutaraldéhyde.

Chapitre4: Resultants et interpretations

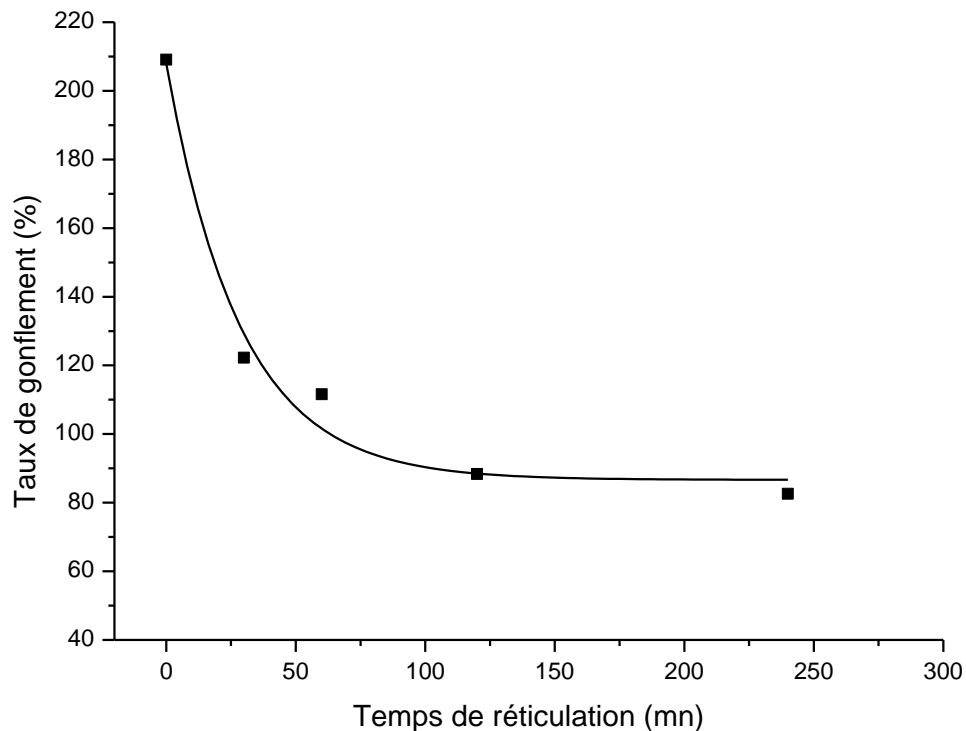


Figure 4-1 Effet du temps de réticulation sur le taux de gonflement.

Comme nous pouvons le voir sur la figure 4-1, le temps de réticulation influe considérablement sur le taux de gonflement. En effet, le taux de gonflement de la membrane diminue de façon exponentiellement décroissante avec l'augmentation du temps de réticulation. Nous pouvons aussi remarquer que le taux de gonflement d'une membrane sans réticulation est de 210%, alors que cette valeur diminue à 122%, soit une diminution de 72% avec un temps de réticulation de 30mn, jusqu'à atteindre les 80% avec un temps de réticulation de 240mn (4heures) soit une réduction de 34% par rapport celui de 30mn. C'est-à-dire que toutes les membranes PVA/PVP réticulées ont un gonflement largement inférieur à la membrane non réticulée. Cela s'explique par le fait que le gonflement dépend très fortement de la porosité du polymère, c'est-à-dire de son taux de réticulation, car plus le réseau macromoléculaire est moins serré plus l'eau y pénètre facilement. D'autre part, la résistance mécanique peut varier considérablement d'un produit à un autre. Cette stabilité dépend aussi de la réticulation du polymère [51]. De ce fait, une membrane performante doit concilier entre ces deux caractéristiques, autrement dit, être hydrophile mais avec de bonnes caractéristiques mécaniques, d'où l'intérêt de la réticulation.

Chapitre4: Resultants et interpretations

4.3.Capacité d'échange ionique :

La capacité d'échange représente le nombre de groupements fonctionnels que contient un échangeur d'ions par unité de masse de l'échangeur déshydraté. La capacité d'échange ionique (CEI) est aussi un des paramètres caractéristiques des membranes échangeuses d'ions. Il est donc important de voir l'influence du temps de réticulation sur la capacité d'échange ionique. La figure 4-2 présente les variations de la capacité d'échange ionique (CEI) en fonction des temps de réticulation de la membrane PVA/PVP avec la solution de Glutaraldéhyde.

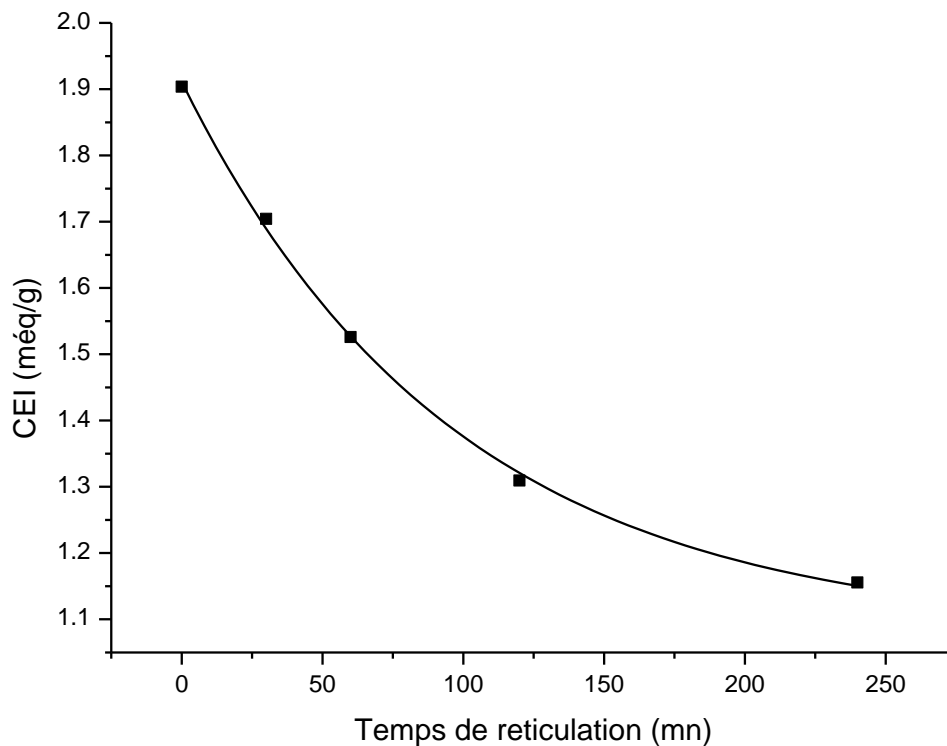


Figure 4-2 Effet du temps de réticulation sur la capacité d'échange ionique (CEI).

CEI : est la quantité de sites ioniques par unité de masse sèche (méq/g).

D'après les résultats de la figure 2, le temps de réticulation influe aussi, sur la capacité d'échange ionique (CEI). En effet, selon cette figure, comme pour le taux de gonflement, l'évolution de la courbe de la capacité d'échange ionique (CEI) suit la même tendance qui est exponentiellement décroissante avec l'augmentation du temps de réticulation. Nous pouvons aussi remarquer que la capacité d'échange ionique (CEI) d'une membrane sans réticulation

Chapitre4: Resultants et interpretations

est de 1,90mmol/g, et cette valeur diminue à 1,70mmol/g, soit une diminution de 10% avec un temps de réticulation de 30mn, jusqu'à atteindre les 1,15mmol/g avec un taux de réticulation de 240mn (4heurs) soit une réduction de 8% par rapport à celui de 30mn. C'est-à-dire que toutes les membranes PVA/PVP réticulées ont une capacité d'échange ionique inférieure à la membrane non réticulée. Les valeurs CEI de ces membranes sont en bon accord avec les valeurs du taux de gonflement. Cela s'explique, comme pour le taux de gonflement, par l'introduction d'une chaîne aliphatique, de l'agent réticulant, qui rend la membrane plus hydrophobe, ce qui a entraîné une baisse de la capacité d'échange ionique (CEI). Il est important de noter que ces deux caractéristiques dépendent tout deux du nombre de sites d'échange d'ions dans la membrane. En effet, la valeur de la capacité d'échange peut varier en fonction de paramètres d'ordre stérique contrôlant l'accessibilité des sites fonctionnels de l'ion échangeable. Parmi ces paramètres, il y a le taux de gonflement et de réticulation du faisceau macromoléculaire de la membrane ainsi que la taille des contre-ions échangés[33]. Toutefois, il est important de prendre en considération qu'un CEI trop faible, le transport anionique de la membrane est insuffisant, et à CEI trop élevée, le polymère devient hydrosoluble et perd ses propriétés mécaniques, de ce fait il est important de prendre en considération cela.

L'évolution de la capacité d'échange ionique (CEI) en fonction du taux de gonflement est représentée sur la figure 4-3. Comme nous avons pu le voir précédemment, ces deux paramètres évoluent proportionnellement. Il apparaît sur la figure 4-3 que cette courbe évolue suivant une tendance exponentiellement croissante. Le Nafion étant une membrane cationique de technologie mature et de référence, utilisé dans les piles à combustible à basse température de type PEMFC, sur ce même graph, nous avons présenté la capacité d'échange ionique et le taux de gonflement du Nafion 117[®] commercialisé (0,9 méq/g pour gonflement de 32 [13] afin de faciliter la comparaison avec nos résultats.

Chapitre4: Resultants et interpretations

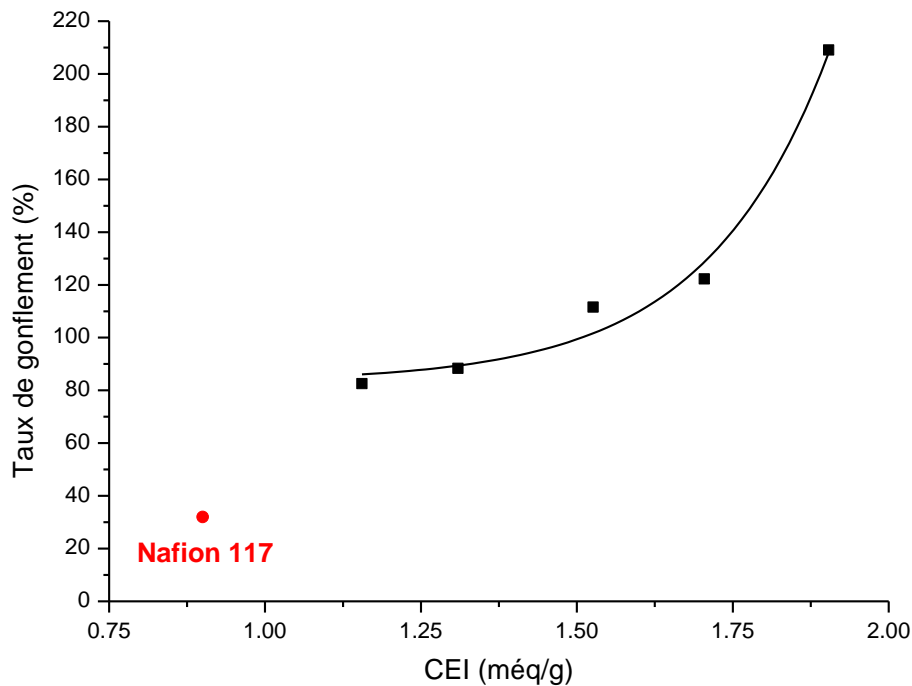


Figure 4-3Taux de gonflement en fonction de la capacité d'échange ionique (CEI).

La mesure de la capacité d'échange d'anion nous fournit aisément une indication sur la quantité des groupes fonctionnels introduits dans la membrane. Les résultats de la figure 4-3, montrent clairement que la capacité d'échange d'anion et le taux de gonflement augmentent tous les deux avec l'augmentation du temps de réticulation et par conséquent avec l'augmentation du taux de réticulation. Ces résultats peuvent s'expliquer facilement par le fait que la capacité d'échange ainsi que le taux de gonflement dépendent du nombre de sites échangeurs d'ions dans la membrane, comme nous avons pu l'expliquer précédemment. Il est important de noter que cela va certainement influencer la conductivité ionique qui dépend non seulement de la température mais aussi de la capacité d'échange ionique de la membrane ainsi que du taux de gonflement de la membrane.

De plus, nous pouvons voir, que cela soit pour le taux de gonflement ou pour la capacité d'échange ionique, les valeurs pour cette membrane anionique sont supérieures à celles du Nafion 117[®]. En effet, les valeurs trouvées varient entre 209% et 82% sont toutes largement supérieures à celle de la membrane Nafion commerciale (32 %). C'est la membrane avec un taux de réticulation de 240mn qui donne la valeur la plus proche du Nafion117[®]. Ces résultats démontrent l'efficacité de la réticulation chimique dans l'amélioration de la stabilité des membranes en diminuant leur caractère hydrophile. Toutefois, il est important de prendre en considération qu'à un CEI trop faible, le transport anionique de la membrane est

Chapitre4: Resultants et interpretations

insuffisant, et à CEI trop élevée, le polymère devient hydrosoluble et perd ses propriétés mécaniques, de ce fait il est important de prendre en considération cela. Dans notre cas des études complémentaires sur le transfert ionique et la caractérisation mécanique de cette membrane, nous permettrons de conclure sur l'efficacité de cette dernière par rapport au Nafion.

4.4. Taux d'assèchement :

La cinétique et le taux d'assèchement de la membrane ont aussi été étudiés dans ce travail. La figure 4-4, présente les cinétiques d'assèchement des membranes PVA/PVP réticulées à 0, 30, 60, 120 et 240mn dans la solution de Glutaraldéhyde.

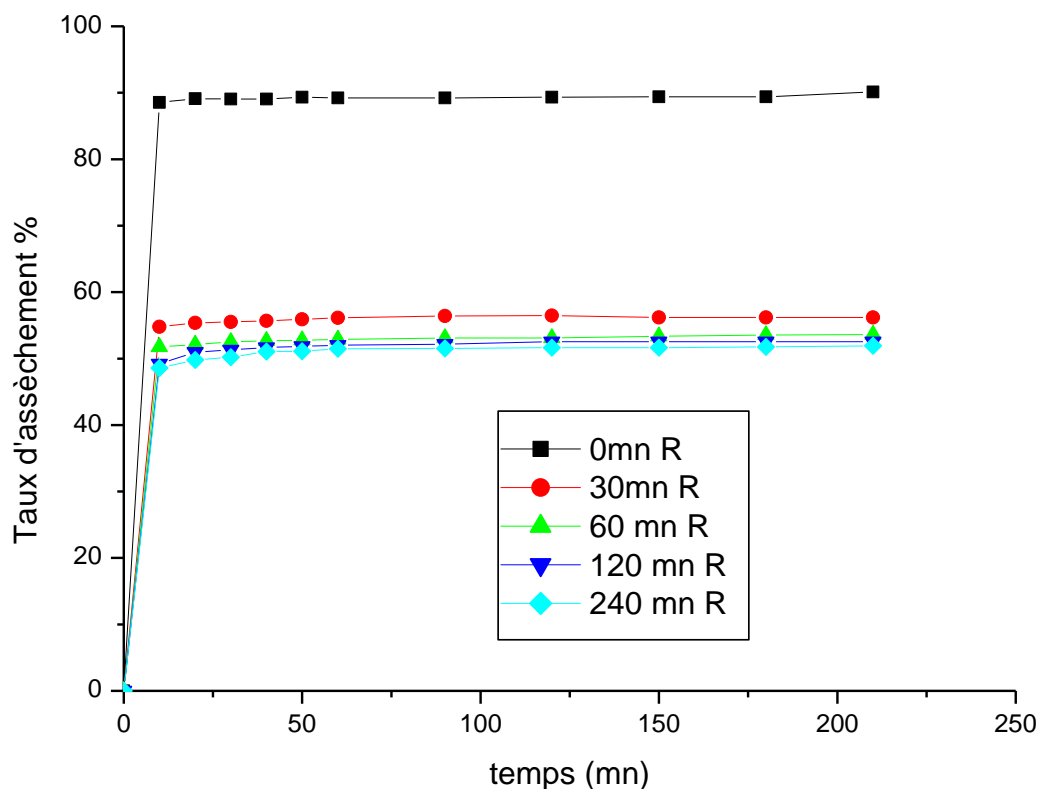


Figure 4-4 Cinétique de taux d'assèchement d'une membrane.

En premier, d'après la figure 4-4, nous pouvons remarquer que les différentes cinétiques se ressemblent parfaitement et elles croissent très rapidement puis elles atteignent un palier constant ou les taux d'assèchement des membranes se stabilisent. Ce palier signifie que la membrane a atteint un poids fixe donc elle est sèche.

De plus, d'après la figure 4-4, nous pouvons constater que la cinétique d'assèchement la plus rapide est celle de la membrane non réticulée avec le taux d'assèchement le plus élevé.

Chapitre4: Resultants et interpretations

La cinétique de cette dernière est suivie par les cinétiques des différentes membranes réticulées par ordre du temps de réticulation croissant. Donc la cinétique d'assèchement la plus faible est celle de la membrane réticulée à 240mn. Nous pouvons ainsi confirmer que le temps de réticulation influe d'une façon directe sur la cinétique du taux d'assèchement. L'évolution du taux d'assèchement en fonction du temps de réticulation est représentée sur la figure 4-5.

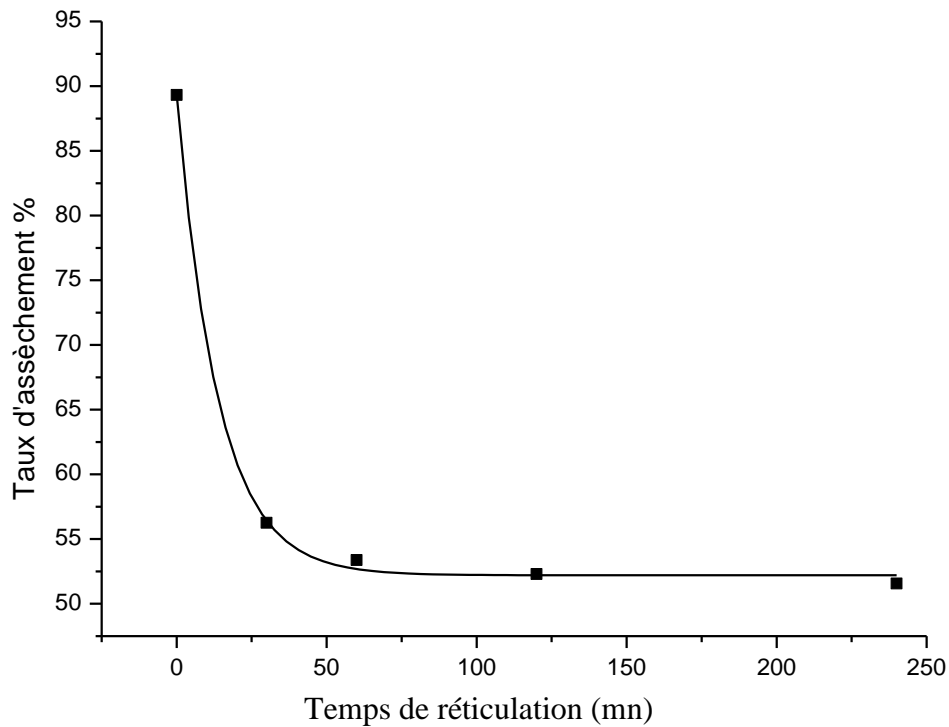


Figure 4-5 Effet de temps de réticulation sur le taux d'assèchement de la membrane

Nous remarquons que le taux d'assèchement diminue avec l'augmentation du temps de réticulation variant de 89% pour la membrane non réticulée jusqu'à 51% pour la membrane réticulée à 240mn. De plus, nous pouvons aussi voir grâce à cette figure que le taux d'assèchement d'une membrane sans réticulation est de 89%, alors que cette valeur diminue à 56%, soit une diminution de 37% avec un temps de réticulation de 30mn, jusqu'à atteindre les 51% avec un taux de réticulation de 240mn soit une réduction d'environ 9% par rapport celui de 30mn. Toutefois, nous remarquons une réduction de seulement 3% entre la membrane réticulée à 60mn comparativement à celle réticulé à 240mn. Ces résultats, présentés dans la figure 5, démontrent donc que le taux d'assèchement des membranes ne varie pas d'une manière significative au-delà de 60mn dans la réaction de réticulation. Une explication

Chapitre4: Resultants et interpretations

possible, est la réticulation des chaînes polymères, même lorsque la réticulation n'est que partielle, ces réactions inter-chaînes créent des branchements longs qui augmentent sensiblement les longueurs de chaînes rendant la membrane partiellement hydrophobe et plus rigide ce qui diminue le taux d'assèchement. Ces chaînes réticulées, empêchent un gonflement important de la membrane qui s'accompagne d'une perte des propriétés mécaniques, ce qui fait de cette dernière une membrane plus stable et résistante.

L'évolution du taux d'assèchement en fonction du taux de gonflement est représentée sur la figure 4-6 suivante.

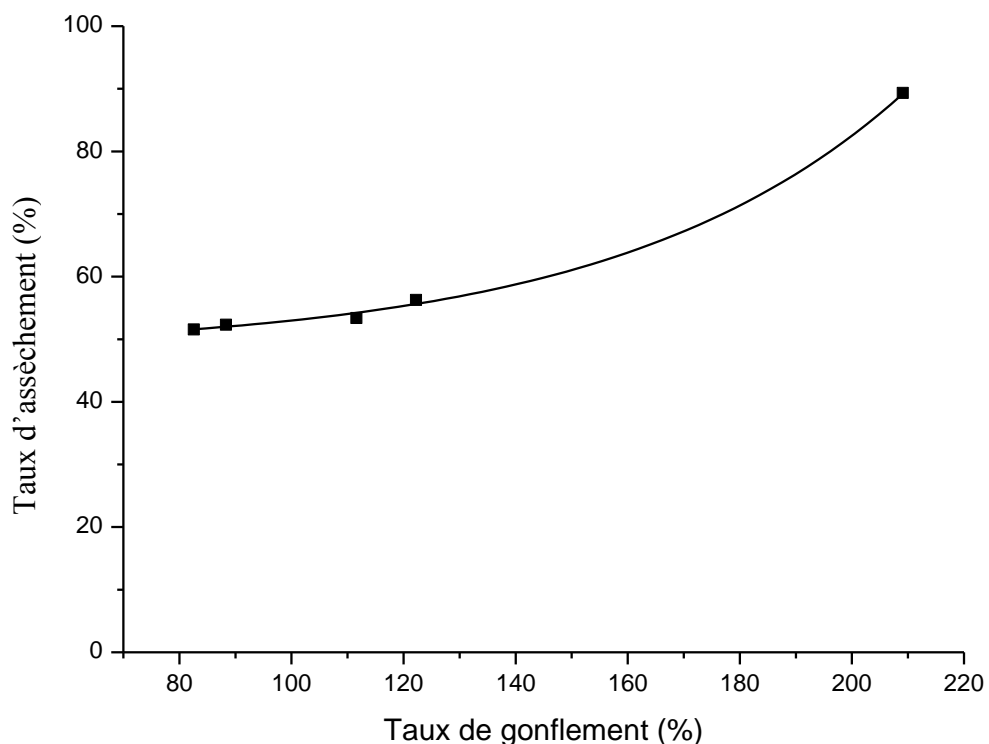


Figure 4-6 Taux d'assèchement de la membrane en fonction du taux de gonflement.

D'après la figure 4-6, nous pouvons voir une augmentation remarquable du taux d'assèchement en fonction de l'accroissement du gonflement en eau de la membrane, c'est à dire que, la membrane non réticulée qui présente un gonflement en eau très élevée possède un taux d'assèchement très important. Par contre, les membranes PVA/PVP réticulées sont moins sensibles au gonflement en eau, et présentent un taux de gonflement moins important. Il est à noter que ces deux paramètres évoluent proportionnellement, et leur courbe suit une tendance croissante exponentielle. Par contre, il est intéressante de voir que pour le cas du taux

Chapitre4: Resultants et interpretations

d'assèchement, la perte de poids s'effectue sur des temps plus longs que pour le gonflement, mais conduit à une perte des molécules d'eau intégrées par gonflement. Ceci montre que l'hydratation est relativement rapide et réversible. D'autre part, l'augmentation du taux d'assèchement est toujours suivi d'une perte de masse qui est associée à la perte de groupes latéraux de la chaîne polymère.

4.5.Résultats Microscope optique :

Des micrographies de la surface des membranes polymères avec un rapport de composition PVA : PVP = 1 :0,5 non réticulées et réticulées à 30, 60,120 et 240mn ainsi que celle de la membrane Nafion 117, sont présentées sur la Fig. 4-7.

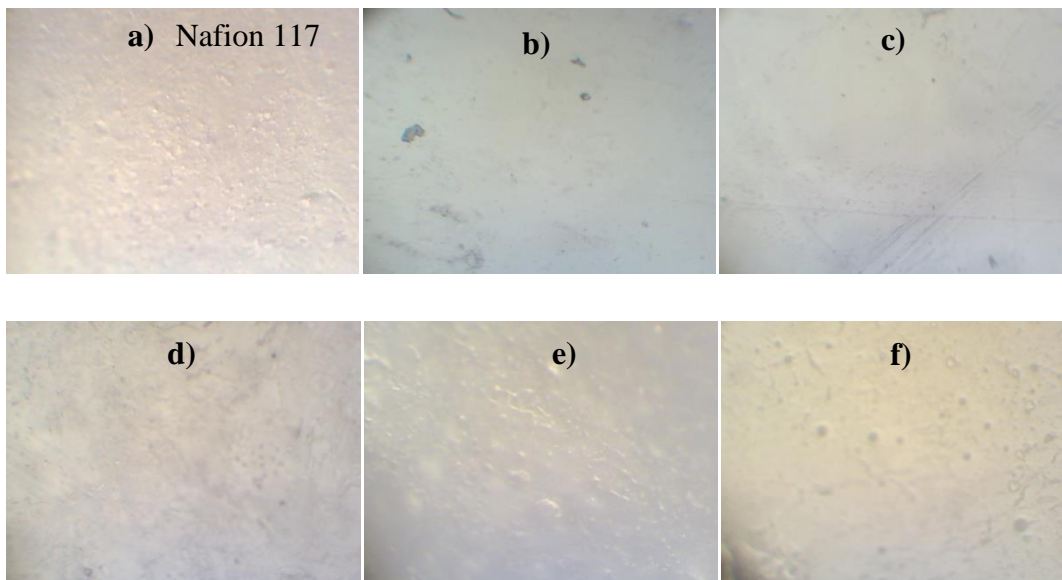


Figure 4-7 Vue surface des particules de a) Nafion 117 et de PVA-PVP réticulées GA à différents temps : b) 0mn ; c) 30mn ; d) 60mn, e)120mn et f) 240mn.

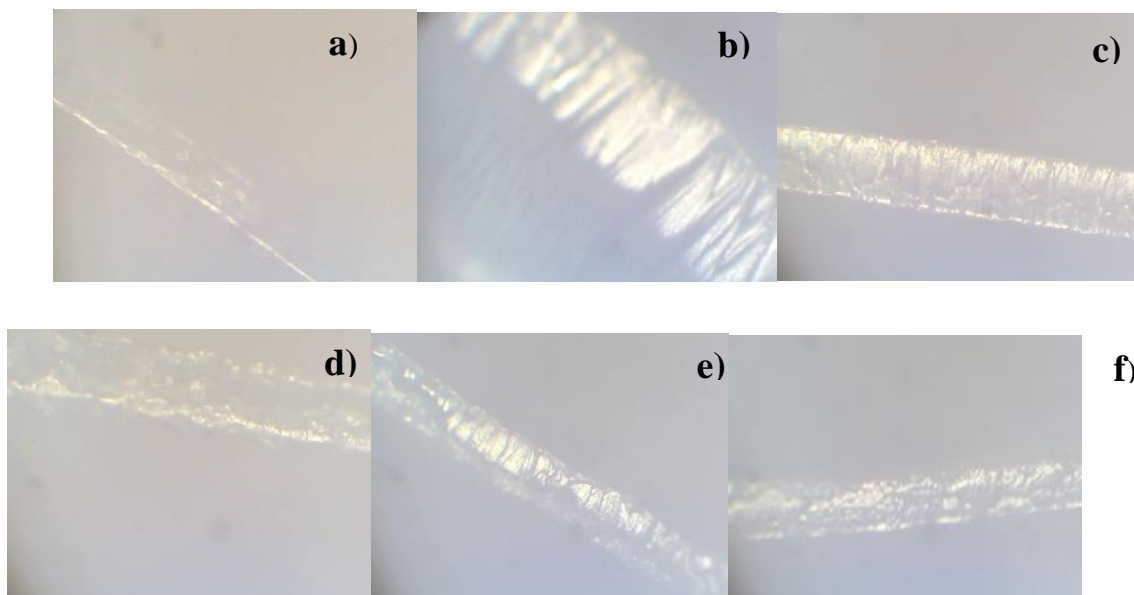
Selon la figure 4-7, la morphologie de surface de la membrane Nafion117 et celles PVA-PVP non réticulées, et réticulées, montre une surface uniforme et homogène, un indicateur de l'intégrité de sa structure ainsi que ses propriétés mécaniques. Il a été trouvé qu'il n'y a pas de séparation de phase se produisant pour la membrane polymère PVA/PVP ainsi que celle Nafion. Tous les échantillons de membrane polymère PVA/PAA et Nafion apparaissent translucides. Ceci indique que le polymère PVA et le polymère PVP forment une structure de membrane homogène et stable. Les membranes réticulées représentées par une phase plus foncé correspondent à la matrice PVA.

Chapitre4: Resultants et interpretations

La figure 4-7 (a) montre l'image microscope de la membrane Nafion 117, nous pouvons voir que la membrane présente une surface rugueuse. La figure 4-7 (b) montre l'image de la membrane brute (sans réticulation). Nous pouvons voir clairement que la membrane présente une surface lisse, ce qui veut dire que les particules de PVP sont bien dispersées au sein de la matrice polymère PVA. Les images c-d-e-f montrent la morphologie de surface des membranes réticulées à 30, 60, 120 et 240min, respectivement. Ces membranes présentent des surfaces similaires à celle de Nafion 117. Cependant, aucune dégradation de surface ou endommagement de la membrane, tels que l'apparition de trous ou de phénomènes de séparation de phase, n'a pu être détecté. La structure est considérée comme très compacte dans les images de la figure 4-7 (d-e-f), ce qui explique que le temps de réticulation possède un rôle important dans la structure des membranes alcalines.

Il convient de mentionner que le PVP a été signalé comme étant utilisé comme agent porogène car il se lessivait lors de la coulée de la membrane, laissant des pores observés dans les images(e et f). Lorsque la membrane est immergée dans une solution d'électrolyte, la solution pénètre dans le réseau poreux, ce qui rend la membrane conductrice ionique.

La figure 4-8, présente des photographies au microscope en coupe transversale des membranes polymères avec un rapport de composition PVA : PVP = 1 : 0,5 non réticulées et réticulées à 30, 60,120 et 240 mn ainsi que celle de la membrane Nafion 117.



Chapitre4: Resultants et interpretations

Figure 4-8 Vue d'une coupe transversale de a) Nafion 117 et PVA-PVP réticulées GA : b) 0mn ; c) 30mn ; d) 60mn, e) 120mn et f) 240mn.

Selon la figure 4-8, les membranes présentent une morphologie de structure de couche uniforme. De plus, nous observons dans les images illustrées sur la Figure 4-8, une zone lumineuse en surbrillance qui montre l'épaisseur de la membrane, et révèlent une forte concentration en éléments. Nous remarquons aussi que cette zone cette épaisseur diminue avec l'augmentation du temps de réticulation. Ces résultats peuvent être dus à la formation de chaînes polymères interpénétrées de PVP dans le réseau PVA hautement réticulé, ce qui améliore non seulement la conductivité ionique mais également la stabilité des membranes.

CHAPITRE 5

CONCLUSION

GENERALE

5.1. Conclusion générale :

Pour satisfaire les objectifs mondiaux de réduction des émissions de gaz à effet de serre, et pour assurer une sécurité d'approvisionnement énergétique, l'hydrogène carburant, apparaît comme une solution alternative aux énergies fossiles. De son côté, le gouvernement algérien vise, dans son plan d'action, à atteindre "la croissance verte" en faisant de la transition et de l'efficacité énergétiques l'axe fondamental de la stratégie nationale du secteur de l'Energie. Ce Plan d'action, entre autres, envisage la mise en place d'un plan national ambitieux portant sur la production de l'hydrogène "vert", et la consécration d'un nouveau modèle énergétique qui tend vers un "mix énergétique équilibré", à l'échéance 2030. Ainsi, le gouvernement a mis un point d'honneur sur le développement de l'hydrogène "vert" en le présentant comme "un objectif prioritaire".

D'autre part, l'hydrogène est au centre du Power-to-X et est la clé pour une décarbonisation efficace. Power-to-X (P2X) décrit le processus de conversion de l'énergie électrique en quelque chose d'autre, le X. Il existe un grand nombre de pays potentiellement producteurs de Power to-X. L'Algérie a un grand potentiel éolien et photovoltaïque pour devenir un producteur de Power-to-X.

La pile à combustible constitue un maillon essentiel de l'économie basée sur l'hydrogène. Mais, en dépit des progrès réalisés depuis des décennies, ce maillon est encore loin d'être stabilisé sur le plan technologique et souffre encore d'un coût de production trop élevé. Le bilan environnemental est particulièrement favorable à l'émergence des piles à combustible, tant en terme d'émission de bruit que d'émission de polluants et de CO₂.

Ces dernières années, une avancée importante dans la recherche et le développement des piles à combustible a été enregistrée avec le développement d'une Pile à combustible à membrane polymérique alcaline hautes performances, utilisant des métaux non précieux, comme catalyseurs pour les deux électrodes.

Le travail de ce mémoire a eu pour objectif la synthèse et la caractérisation de nouvelles membranes à échange anionique avec une bonne stabilité alcaline et peu coûteuses pouvant

Chapitre 5 : Conclusion générale

remplacer l'électrolyte liquide dans les piles à combustible alcaline. En effet, ce travail entre dans le cadre de la recherche de nouvelles membranes électrolytiques alcaline à polymère solide sur la base d'un mélange poly(alcoolvinylique) et poly(vinylpyrrolidone) et d'une réticulation chimique, avec dopage par l'Hydroxyde de potassium KOH, dans laquelle le PVP sert à la fois de plastifiant et de stabilisant. Pour ce travail, la préparation des membranes électrolytique alcaline à base de PVA poly(alcoolvinylique) a été choisi pour son bas coût, son caractère hydrophile et sa bonne stabilités chimique et mécanique en milieux acide ou basique. L'additif PVP, a été ajouté à la solution pour apporter plus de stabilité chimique à la membrane en tant qu'hydrophobisant et stabilisant. L'immersion de la membrane synthétisée dans la solution glutaraldéhyde, permet une réticulation chimique de la membrane synthétisée et apporte de meilleurs caractéristiques mécanique.

L'objectif de ce travail est d'étudier l'influence du temps de réticulation chimique sur les caractérisations physico-chimique et structurelle d'une nouvelle membrane échangeuse d'anion dédiée aux piles à combustible alcalines. Cette membrane est synthétisée à partir de PVA/PVP dans un rapport de mélange 1:0,5 en masse. Puis elle a subi une réticulation chimique dans une solution de GA à des temps de réticulation de 0, 30, 60, 120et 240 mn. Et enfin elle a été dopée avec une solution 4M de KOH à température ambiante. En effet, les propriétés de la membrane, telles que le taux de gonflement en eau (η_g) et d'assèchement de la membrane (η_a), la capacité d'échange ionique (CEI), ont été caractérisées. Durant ces tests, trois répétitions ont été réalisées pour chaque essais afin d'établir une moyenne pour chaque point.

Les résultats de cette étude ont démontré que le taux de gonflement, la capacité d'échanges ionique et le taux d'assèchement de la membrane se sont avérés fortement dépendants du temps de réticulation.

Pour le taux de gonflement, il diminue avec la réticulation chimique appliquée à la membrane. En effet, les membranes PVA/PVP réticulées ont un gonflement largement inférieur à la membrane non réticulée. Le gonflement dépend très fortement de la porosité du polymère, c'est-à-dire de son taux de réticulation, car plus le réseau macromoléculaire est moins serré, plus l'eau y pénètre facilement.

Quant à la capacité d'échange ionique(CEI) des membranes synthétisées, ses valeurs sont en bon accord avec les valeurs du taux de gonflement. La CEI est exponentiellement décroissante avec l'augmentation du temps de réticulation. La capacité d'échange ionique

Chapitre 5 : Conclusion générale

d'une membrane sans réticulation est de 1,90mmol/g, cette valeur diminue de 10% jusqu'à 1,70mmol/g à 30min de temps de réticulation. Ces résultats permettent de conclure que les membranes PVA/PVP réticulées ont une capacité d'échange ionique inférieure à la membrane non réticulée. Cela s'explique, par la chaîne aliphatique de l'agent réticulant, qui rend la membrane plus hydrophobe ce qui a entraîné une baisse de la capacité d'échange ionique.

Il est à noter que la capacité d'échange d'anion et le taux de gonflement augmentent simultanément avec l'augmentation du temps de réticulation. De plus, le taux de gonflement et la capacité d'échange ionique des membranes synthétisées ont tous des valeurs supérieures à ceux du Nafion 117[®] (0,9 méq/g pour un gonflement de 32%). Toutefois, la membrane avec un taux de réticulation de 240mn, se rapproche le plus du Nafion117[®]. Ces résultats démontrent l'efficacité de la réticulation chimique dans l'amélioration de la stabilité mécanique des membranes en diminuant leurs caractères hydrophiles.

Alors que les résultats obtenus de l'étude de la cinétique du taux d'assèchement des membranes synthétisées, nous ont permis de visualiser la croissance rapide puis l'alignement en palier constant qui montre la stabilité du poids des membranes. De plus, la membrane sans réticulation présente une cinétique de taux d'assèchement plus élevée contrairement à celle réticulée à 240min. Ces résultats confirment que la réticulation influe d'une façon directe sur la cinétique du taux d'assèchement.

Il a aussi été constaté, une diminution du taux d'assèchement de la membrane avec l'augmentation du temps de réticulation. Toutefois ce taux ne varie pas d'une manière significative au-delà de 60mn de réticulation. Une explication possible, est la réticulation des chaînes polymères, ces réactions inter-chaînes créent des branchements longs qui augmentent sensiblement les longueurs de chaînes rendant la membrane partiellement hydrophobe et plus rigide ce qui diminue le taux d'assèchement. De plus, la membrane non réticulée qui présente un gonflement en eau très élevée possède un taux d'assèchement très important. L'augmentation du taux d'assèchement et toujours suivi d'une perte de masse qui est associée à la perte de groupes latéraux de la chaîne polymère.

Les résultats des observations au microscope, montrent que le polymère PVA et le polymère PVP forment une structure de membrane homogène et stable. Il est possible de clairement constater que la membrane présente une surface lisse, ce qui veut dire que les particules de PVP sont bien dispersées au sein de la matrice polymère PVA. Les membranes réticulées présentent des surfaces et coupe transversales similaires à celles de Nafion 117.

Chapitre 5 : Conclusion générale

Cependant, aucune dégradation de surface ou endommagement de la membrane, tels que l'apparition de trous ou de phénomènes de séparation de phase, n'a pu être détecté. Cela signifie que le temps de réticulation possède un rôle prépondérant dans la structure des membranes alcaline. Lorsque la membrane est immergée dans une solution d'électrolyte, la solution pénètre dans le réseau poreux, ce qui rend la membrane conductrice ionique.

De plus, des zones lumineuses sont apparues lors de l'examen des coupes transversales des membranes au microscope. Il a été constaté que cette luminosité diminue avec l'augmentation du temps de réticulation. Ces résultats peuvent être dus à la formation de chaînes polymères interpénétrées de PVP dans le réseau PVA hautement réticulé, ce qui améliore non seulement la conductivité ionique mais également la stabilité des membranes.

Pour conclure, d'après les résultats obtenus, il est possible de dire que la membrane PVA/PVP non réticulée possède un caractère hydrophile (taux de gonflement) et une capacité d'échange ionique bien supérieurs à ceux des autres membranes PVA/PVP réticulées et le Nafion 117. Toutefois, il est important de prendre en considération qu'à une CEI trop faible, le transport anionique de la membrane est insuffisant, et à CEI trop élevée, le polymère devient hydrosoluble et perd ses propriétés mécaniques, c'est ce qui rend la réticulation indispensable. De ce fait, des analyses complémentaires sont à envisager pour conclure définitivement sur l'efficacité de ces membranes.

5.2.Perspectives:

Sachant que pour l'aboutissement à une conclusion définitive sur ce travail, nous préconisons comme perspectives futures, de compléter ce travail avec les analyses suivants :

- Caractérisation structurale des polymères
 - a) Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)
 - b) Spectromètre Infra rouge à transformée de Fourier (FT-IR)
 - c) Calorimétrie à balayage Différentiel (DSC)
 - d) Analyse Thermogravimétrique (ATG)
 - e) Analyse par rayons X (XRD)

- Caractérisation des membranes
 - a) Nombre de transport par la cellule de Hittorf pour membrane
 - b) Analyse thermomécanique et dynamique (DMTA)

Chapitre 5 : Conclusion générale

- c) Spectroscopie d'Impédance électrochimique pour membrane
- d) Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

D'autre part, il sera aussi intéressant de tester ces membranes sur des piles alcalines et de les caractériser.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] **Z. Zhang**, Modélisation mécanique des interfaces multi-contacts dans une pile à combustible, thèse de doctorat, l'université d'évry-val d'essonne, 2010.

[2] **A. Haddad**, Modèle dynamique non linéaire de la pile à combustible du type pem : application à la régulation de l'humidité dans la membrane électrolytique. Automatique / robotique. Université de technologie de belfort-montbeliard, 2009.

[3] **R.Hadjadj**, 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, 2019.

[4] **M. Belatel, F.Z. Aissous et F. Ferhat**, Contribution à l'étude d'une pile à combustible de type PEMFC utilisée pour la production d'énergie électrique verte, université Mentouri route Ain el Bey, Constantine, Algérie, revue des énergies renouvelables vol. 15 n°1 (2012) 13 – 28.

[5] **I.Hachemi**, Développement et optimisation d'électrolytes pour piles à combustible à conduction protonique de type PCFC. Université Montpellier, 2021.

[6] **M. Fontana**, Tapis de nanotubes de carbone structurés comme nouveau microporeux pour couche de diffusion de gaz des piles à combustible. Génie des procédés. Université Grenoble Alpes [2020], 2021.

[7] **I.Elferjani**, De la réactivité des plaques bipolaires métalliques à la dégradation de la membrane : Modélisation couplée du vieillissement des piles à combustible, thèse de doctorat, université de Lyon, 2021.

[8] Report: Perspectives of power-tox technologies in switzerland, supplementary report to the white paper, july 2019.

[9] Les aspects internationaux d'une stratégie «power-to-x», la revue de l'énergie n° 648 – janvier-février 2020.

[10] **Y. Wang , H. Yuana , A. Martinez b, P. Honga , H. Xuc, F. R. Bockmiller,** Polymer electrolyte membrane fuel cell and hydrogen station networks for automobiles: status, Technology and perspectives, 2021.

[11]**S. Lyonnard,** Membranes pour piles à combustible : structure et transport. Apport de la diffusion neutronique, 2010.

[12] **J. LACHAIZE,** Etude des stratégies et des structures de commande pour le pilotage des systèmes énergétiques à Pile à Combustible (PAC) destinés à la traction, docteur de l'institut national polytechnique de Toulouse, 2004.

[13] **W. Mabrouk,**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, 2012.

[14]**C.Yik Wong, W. Yin Wong, K. ShyuanLoh, W. Ramli Wan Daud, K. Long Lim, M. Khalid &R.Walvekar :** Development of Poly(Vinyl Alcohol)- Based Polymers as Proton Exchange Membranes and Défis. Dans l'application des piles à combustible, 2019.

[15] **H. Watanabe, H. Takahashi, T.Takeguchi, T. Yamanaka, and W. Ueda,** Performance of Solid Alkaline Fuel Cells Employing Layered Perovskite-Type Oxides as Electrolyte, The Electrochemical Society, Inc. 2010.

[16] **S. Lu, J. Pan, A. Huang, L. Zhuang, and J, Lu.** Alkaline polymer electrolyte fuel cells completely free from noble metal catalysts, PNAS, 105 (52), 2008, 20611–20614. <https://doi.org/10.1073/pnas.0810041106>.

[17] **S. C. S. Chen, H. Peng, M. Hu, G. Wang, L. Xiao, J. Lu, and L. Zhuang.** Ultrathin Self-Cross-Linked Alkaline Polymer Electrolyte Membrane for APEFC Applications. ACS Appl. Energy Mater, 4 (5), 2021, 4297–4301.

[18] **K. Asazawa, K. Yamada, H. Tanaka, A. Oka, M. Taniguchi&T. Kobayashi.** A platinum-free zero-carbon-emission easy fuelling direct hydrazine fuel cell for vehicles. AngewChem. Int. Ed. 46, 2007, 8024 – 8027.

[19] **T.B. Ferriday and P. H. Middleton.** Alkaline fuel cell technology - A review.

International Journal of Hydrogen Energy, 46 (35), 2021, 18489-18510.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.02.203>

[20] **J. Qiao, J. Fu b, R. Lin, Jianxin. Ma ,Jianshe. Liu**, Membranes électrolytiques polymères solides alcalines à base de PVA/PVP avec stabilité améliorée aux alcalis, Chine, 2010.

[21] **F. Campos do Nascimento, L. ContinoVianna de Aguiar, L. Aparecida Toledo Costa, M. Teodoro Fernandes, R. José Marassi, A. de Souza Gomes J. Adilson de Castro**, Formulation et caractérisation de membranes en alcool polyvinylique (PVA) réticulé : effets des agents de réticulation, 2020.

[22] **M.Zandi**. Contribution au pilotage des sources hybrides d'énergie électrique. Autre. Institut national polytechnique de Lorraine, 2010. Français.

[23] **J. Larminie et A. Dicks**, fuel cellSystemsexplained, 2001.

[24] **D. M Paclisan**, Optimisation par la modélisation de l'expérimentation vibratoire des systèmes pile à combustible pour le transport terrestre, thèse de doctorat, université de technologie de Belfort-Montbéliard, 2013.

[25] **P. Stevens, F. Novel-Cattin, A. Hammou, C. Lamy, M. Cassir**, Techniques de l'Ingénieur, Traité de Génie électrique, D3 340, 2000.

[26] **H. Ben Attia**, Elaboration et caractérisation des membranes à base de Nafion®/H3 et Nafion®/H1 pour les piles à combustible. Thèse de doctorat, université de Grenoble, 2013.

[27] **M. Bouthaina**, Architectures intégrées de gestion de l'énergie pour les multi systèmes autonomes utilisant le stockage par accumulateurs, thèse de doctorat, université des frères Mentouri- Constantine, 2018.

[28] **S. Saker**, Modélisation et contrôle du système, pile à combustible, convertisseurs et super condensateur. Thèse de magister en électrotechnique de l'université Mohamed Khider, 2013.

[29] **E. Peyrelade**, Elaborations et caractérisations électrochimiques et physiques de matériaux d'anode de PEMFC peu sensibles à l'empoisonnement au CO : Etude d'alliages et de composites à base de platine-molybdène et de platine-tungstène. Thèse de doctorat université de Toulouse, 2006.

[30] **H. Vaghari, H. Jafarizadeh-Malmiri, A. Berenjian and N. Anarjan**, Recent advances in application of chitosan in fuel cells, *Sustainable Chemical Processes*, 2013.

[31] **R.L. Borup, J.R. Davey, F.H Garzon, D.L. Wood, and M.A. Inbody**, *Journal of Power Sources*, 163 (2006) 76-81.

[32] **X.W. Yu and S.Y. Ye**, *Journal of Power Sources*, 172 (2007) 133-144.

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

[34] **H. Watanabe, H.takahashi, T.Takeguchi, T. Yamanaka, and W. Ueda**, performance of solid alkaline fuel cells employing layered perovskite-type Oxides as Electrolyte Catalysis Research Center, Hokkaido University, Sapporo 001-0021, Japan, 2010

[35] **G.Merle, M. Wessling, K.Nijmeijer**, Anion exchange membranes for alkaline fuel cells: A review. *J.Membr. Sci.*, 2011, 377:1–35.

[36] **H.W. Cooper**. A future in fuel cells. *Chem. Eng. Progress*, 2007, 103:34–43.

[37] **K.Sopian, W. Daud RW**. Challenges and future developments in proton exchange membrane fuel cells. *Renew Energy*, 2006, 35:719–727.

[38] **K.D.Kreuer**. On the development of proton conducting polymer membranes for hydrogen and methanol fuel cells. *J.Membr. Sci.*, 2001, 185, 29–39.

[39] **L. Xianguo**: Principles of Fuel Cells. New York London: Taylor and Francis group; 1962.

[40] **P.Mayé**, Générateurs Electrochimiques (Piles, accumulateurs et piles à combustibles), Livre. © Dunod, Paris, 2010. ISBN 978-2-10-055564-2.

[41] **A.O.Odeh, P.Osifo, H.Noemagus**: Chitosan: a low cost material for the production of membrane for use in PEMFC-A review. *Energ. Sources Part A* 35 (2013) 152–163.

[42] **J.R. Varcoe, R.C.T. Slade**, Prospects for Alkaline Anion-Exchange Membranes in Low Temperature Fuel Cells, *Fuel Cells*, 5 (2005) 187-200.

[43] **H.Hamani**, Membranes échangeuses d'ions : caractérisation physicochimique d'une

membrane Echangeuse de cation modifie chimiquement avec un polymère conducteur, Thèse de Magister université des sciences et de la technologie d'Oran Mohamed- Boudiaf, 2006.

[44] **O. Van Volden**, Membranes d'électrodialyse- propriétés physico-chimiques des membranes monofonctionnelles constituant les membranes bipolaires, thèse de doctorat ULB, 2000.

[45] **J. Chen, M. Asano, T. Yamaki, M. Yoshida**, J. Membr. Sci., 256 (2005) 38.

[46] **B. Gupta, G. Sherrer**, *Chimia*, 48 (1994) 127.

[47] **J. Chen, M. Asano, T. Yamaki, M. Yoshida**, J. Membr.Sci., 269 (2006) 194.

[48] **A.Maurel**, dessalement des eaux par électrodialyse, Techniques de l'ingénieur – J(1985), 2850, 1.

[49] **J.H.B. George**, A Courant, conductance and water transfer in a leachedcationexchangemembrane, the journal of PhysicalChemistry (1967), 71 (2), 246.

[50] **F.Helfferich**, Ion exchange, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, (1962),

[51] **M. Amara**, thèse de doctorat, Matériaux échangeurs d'ions : Sélectivité et spécificité. Application à la séparation des ions. University of Science and Technology Houari Boumediene, 2003.

[52] **H. P.George, M. J.Hamilton, J. Becheret, F. Bernstein**, Studies on ion exchange resins. Titration, capacity and swelling of meth acrylic acid resins, J.phys.Chem, (1955) 59 (2) 874.

[53] **M. Kamèche**, Transport properties of hydrogenboundedsolvents, M. Phil thesis, UREA, England.1987.

[54] **F.G. Donnan**, The theory of membrane equilibrium in presence of non dialyzable electrolyte, Z.Electrochem., (1911) 17, 572.

[55] **H. Boulehdid**. Elaboration et caractérisation d'une membrane cationique mono sélective par modification chimique d'un film ETFE. Thèse de doctorat, université libre de Bruxelles, 2008.

[56] **J.R. Varcoe, M. Beillard, D.M. Halepoto, J.P. Kizewski, S. Poynton, R.C.T.**

Slade, Membrane and Electrode Materials for Alkaline Membrane Fuel Cells, ECS Transactions, 16 (2008) 1819-1834.

[57] **SJ. Song, JH. Moon, JH.Lee, TH. Dorris, SE.Balachandran** U: Thickness dependence of hydrogen permeability for Ni-BaCe, Solid State Ion 2008,179:1854–1857.

[58] **Y. C. Cao, X. Wang, M. Mamlouk, K. Scott**, Preparation of alkaline anion exchange polymer membrane from methylated melamine grafted poly(vinylbenzyl chloride) and its fuel cell performance, Journal of Materials Chemistry, 21 (2011) 12910.

[59] **E. Antolini, E.R. Gonzalez**, Alkaline direct alcohol fuel cells, Journal of Power Sources, 195 (2010) 3431-3450.

[60] **J.R. Varcoe, J.P. Kizewski, D.M. Halepoto, S.D. Poynton, R.C.T. Slade, F. Zhao**, Fuel cells – Alkaline Fuel Cells | Anion-Exchange Membranes, in: G. Editor-in-Chief: Jürgen (Ed.) Encyclopaedia of Electrochemical Power Sources, Elsevier, Amsterdam, 2009, pp. 329-343.

[61] **G. Wang, Y. Weng, D. Chu, R. Chen, D. Xie**, Developing a polysulfone-based alkaline anion exchange membrane for improved ionic conductivity, Journal of Membrane Science, 332 (2009) 63-68.

[62] **M.R. Hibbs, C.H. Fujimoto, C.J. Cornelius**, Synthesis and Characterization of Poly(phenylene)-Based Anion Exchange Membranes for Alkaline Fuel Cells, Macromolecules, 42 (2009) 8316-8321.

[63] **M. Mamlouk, X. Wang, K. Scott, J.A. Horsfall, C. Williams**, Characterization and application of anion exchange polymer membranes with non-platinum group metals for fuel cells, Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part A: Journal of Power and Energy, 225 (2011) 152-160.

[64] **Y. Luo, J. Guo, C. Wang, D. Chu**, Quaternized poly(methyl methacrylate-co-butyl acrylate-co-vinylbenzyl chloride) membrane for alkaline fuel cells, Journal of Power Sources, 195 (2010) 3765-3771.

[65] **D. Stoica, L. Ogier, L. Akrou, F. Alloin, J.F. Fauvarque**, Anionic membrane based on polyepichlorhydrin matrix for alkaline fuel cell: Synthesis, physical and electrochemical properties, ElectrochimicaActa, 53 (2007) 1596-1603.

[66] **J.R. Varcoe, R.C.T. Slade**, Prospects for Alkaline Anion-Exchange Membranes in Low Temperature Fuel Cells, *Fuel Cells*, 5 (2005) 187-200.

[67] **H. Hou, G. Sun, R. He, B. Sun, W. Jin, H. Liu, Q. Xin**, Alkali doped polybenzimidazole membrane for alkaline direct methanol fuel cell, *International Journal of Hydrogen Energy*, 33 (2008) 7172-7176.

[68] **O. Savadogo, B. Xing**, Hydrogen/oxygen polymer electrolyte membrane fuel cell (PEMFC) based on acid-doped polybenzimidazole (PBI), *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, 3 (2000) 345-349.

[69] **D.W. Tomlin, A.V. Fratini, M. Hunsaker, W. Wade Adams**, The role of hydrogen bonding in rigid-rod polymers: the crystal structure of a polybenzobisimidazole model compound, *Polymer*, 41 (2000) 9003-9010.

[70] **JJ.Kang ,WY.Li, Y. Lin , XP. Li, XR. Xiao, SB. Fang**, Synthesis and ionic conductivity of a polysiloxane containing quaternary ammonium groups. *Polym. Adv. Technol.*, 15 (2004) 61-4.

[71] **F.Yi, X.Yang, Y.Li, SB. Fang**, Synthesis and ion conductivity of poly(oxyethylene)methacrylates containing a quaternary ammonium group. *Polym. Adv. Technol.*, 10 (1999) 473-5.

[72] **S.Lu, J.Pan, A. Huang, L. Zhuang, J, Lu**, Alkaline polymer electrolyte fuel cells completely free from noble metal catalysts. *Fuel Cell* (2009); 2:6.

[73] **L.Li, TX.Wang**, Quaternized polyethersulfone cardo anion exchange membranes for direct methanol alkaline fuel cells. *J.Membr. Sci.* 262 (2005) 1-4.

[74] **J. Fang, PK. Shen**, Quaternized poly(phthalazinon ether sulfone ketone) membrane for anion exchange membrane fuel cells. *J.Membr. Sci.*, 285 (2006) 317-22.

[75] **G.Wang, Y. Weng, D, Chu, D. Xie, R. Chen**, Preparation of alkaline anion exchange membranes based on functional poly(ether-imide) polymers for potential fuel cell applications. *J.Membr. Sci.*, 326 (2009) 4-8.

[76] **JR. Varcoe, Slade RCT**. An electron-beam-grafted ETFE alkaline anion-exchange membrane in metal-cation-free solid-state alkaline fuel cells. *Electrochem. Commun.*, 8 (2006) 839-43.

[77] **Y. Wang, L. Li, L.Hu, L. Zhuang, JT. Lu, BQ, Xu**, A feasibility analysis for alkalinemembrane direct methanol fuel cell: thermodynamic disadvantages versus kinetic advantages. *Electrochem. Commun.*, 5 (2003) 662-6.

[78] **H.Herman, Slade RCT, Varcoe JR**. The radiation-grafting of vinylbenzyl chloride onto poly(hexafluoropropylene-co-tetrafluoroethylene) films with subsequent conversion to alkaline anion-exchange membranes: optimisation of the experimental conditions and characterisation. *J.Membr. Sci.*, 218 (2003) 147-63.

[79] **T. Sata, M. Tsujimoto, T. Yamaguchi, K. Matsusaki**, Change of anion exchangemembranes in an aqueous sodium hydroxide solution at high temperature. *J. Membr. Sci.*, 112 (1996) 161-70.

[80] **US, Hwang, JH. Choi**, Changes in the electrochemical characteristics of a bipolar membrane immersed in high concentration of alkaline solutions. *SeparatPurifTech*48 (2006) 16-23.

[81] **EN. Komkova, DF. Stamatialis, H. Strathmann, M. Wessling**, Anion-exchangemembranes containing diamines:preparation and stability in alkaline solution.*J MembrSci*244 (2004) 25-34.

[82] **JM. Yang, HZ. Wang, CC. Yang**, Modification and characterization of semi-crystallinepoly(vinyl alcohol) with interpenetrating poly(acrylic acid) by UVradiation method for alkaline solid polymer electrolytes membrane. *J.Membr. Sci.*, 322 (2008) 74-80.

[83]**M. Zhang, H.K. Kim, E. Chalkova, F. Mark, S.N. Lvov, T.C.M. Chung**, New Polyethylene Based Anion Exchange Membranes (PE–AEMs) with High Ionic Conductivity, *Macromolecules*, 44 (2011) 5937-5946.

[84] **L. Lebrun, E. Da Silva, M.Metayer**,Elaboration of ion- exchange membranes with semi- interpenetrating polymer networks containing poly (vinyl alcohol) as polymer matrix, *Journal of Applied Polymer Science*, 84(8), 1572–1580, 2002. <https://doi.org/10.1002/app.10420>

[85] **G. Hirankumar, S. Selvasekarapandian, M.S. Bhuvanewari, R. Baskaran, M.Vijayakumar**, AC impedance studies on proton conducting polymer electrolyte complexes (PVA+ CH₃ COONH₄), *Ionics*, 10(1–2), 135–138, 2004. DOI: 10.1007/BF02410322

[86] **J-S. Park, J-W. Park, E.Ruckenstein**, A dynamic mechanical and thermal analysis of unplasticized and plasticized poly(vinyl alcohol)/methylcellulose blends. *J. Appl. Polym. Sci.*, 80(2001) 1825-34.

[87] **L. Lebrun, N. Follain, M. Metayer**, Elaboration of a new anion-exchange membrane with semi-interpenetrating polymer networks and characterization. *Electrochim. Acta*, 50 (2004) 985-93.

[88] **JL. Qiao, T. Hamaya, T. Okada**, New highly proton-conducting membrane poly(vinylpyrrolidone)(PVP) modified poly(vinyl alcohol)/2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid (PVAePAMPS) for low temperature direct methanol fuel cells (DMFCs). *Polymer* 46 (2005) 10809-16.