

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**  
**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**  
**UNIVERSITE FERHAT ABBAS- SETIF-1**

**THÈSE**

Présentée à la **FACULTE DE TECHNOLOGIE**  
**DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCÉDES**

Pour l'Obtention du Diplôme de  
**DOCTORAT EN SCIENCES**

**Option : GENIE ELECTROCHIMIQUE**

**Par**

**M<sup>elle</sup> OULMI Kafia**

**THEME**

**ÉTUDE DES MÉCANISMES DE DISSOCIATION DE L'EAU  
DANS LES MEMBRANES ÉCHANGEUSES D'IONS.**

Soutenue le : **25 Février 2014** , devant le jury composé de :

<b>D. BENACHOUR</b>	Professeur Université Ferhat ABBAS, Sétif 1	Président
<b>K. E. BOUHIDEL</b>	Professeur à Université CHL, Batna	Rapporteur
<b>B. SAIDANI</b>	Professeur à Université à Abderrahmane MIRA, Bejaia	Examineur
<b>L. MAKHLOUFI</b>	Professeur à Université à Abderrahmane MIRA, Bejaia	Examineur
<b>L. ZEROUAL</b>	Professeur à Université Ferhat ABBAS, Sétif 1	Examineur
<b>B. NESSARKH</b>	Professeur à Université Ferhat ABBAS, Sétif 1	Examineur

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

## **REMERCIEMENTS.**

*Ma profonde gratitude est envers mon créateur le tout puissant qui m'a toujours guidé dans ma vie et qui ma fait savoir que la science est le flambeau qui mène à la vraie connaissance de sa majesté.*

Cette thèse a été réalisée au Laboratoire de Chimie et Chimie de l'Environnement (L.C.C.E) à l'Université de Batna sous la direction du Professeur **Kamel eddine BOUHIDEL**. Je tiens à lui exprimer toute ma reconnaissance et mes sincères remerciements pour m'avoir accueilli au sein de son Equipe de recherche : Chimie de l'Eau, du dessalement et de l'Environnement du laboratoire (LCCE).

Je remercie Monsieur le Professeur **Djafer BENACHOUR** Directeur du Laboratoire **Préparation, modification et application des matériaux polymériques multiphasiques**, Université F.Abbes Sétif d'avoir accepté de présider ce jury et d'avoir porté intérêt à ce travail.

Je remercie Monsieur le Professeur **Boualem SAIDANI** Recteur de l'université A.Mira Béjaia et Directeur du Laboratoire **L.T.M.G.P. Equipe Electrochimie Corrosion** la faculté des sciences de l'ingénieur et Monsieur le Professeur **Laid MAKHLOUFI**, de l'Université A.Mira Béjaia de m'avoir fait l'honneur d'examiner ce travail et de participer à ce Jury.

Je remercie Monsieur le Professeur **Larbi ZEROUAL** Directeur du **Laboratoire Energétique et d'électrochimie du solide**. Université, F.Abbas Sétif et Monsieur le Professeur **Belkacem NESSARK** du Laboratoire **d'Electrochimie et Matériaux** à l'Université F.Abbas Sétif de m'avoir fait l'honneur d'examiner ce travail et de participer à ce Jury;

Je remercie également Monsieur le Professeur **Tahar BENDAIKHA**, Doyen de la faculté des sciences et Directeur **du Laboratoire chimie et chimie de l'environnement (LCCE)**, Université de Batna pour l'aide qu'il ma apporté .Je suis bien consciente qu'un seul mot Merci n'est jamais suffisant je leur doit beaucoup.

J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur le Professor **Seung Hyeon Moon** et tout les membres du laboratoire ; **Laboratory for Environment-oriented Electrochemical Engineering (L.E.E.E)** du **Departement of Environmental Science and Technology (K\_JIST) Kwangju, Korea** sous la Direction de Monsieur Professor **Seung Hyeon Moon**, je cite le Docteur, **Choi Eun-Young, J.C. Pack, Song Jung Hoon**, pour les manipulations sur AUTOLAB PGSTAT30, réalisation des capillaires Luggin et pour la documentation.

Tous mes remerciements à **J.C.Pack** pour les manipulations; linéaire sweep voltammetrie ; chronopotentiometrie avec cellule à quatre électrodes sur autolab.

Que Monsieur le Dr. **Maarten VanBrussel**, de EcoChimieAutolab Netherlands trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance pour l'aide qu'il ma apporté pour l'utilisation de l'équipement AUTOLAB PGSTAT30.

J'adresse mes sincères remerciement à tous les membres du laboratoire L.T.M.G.P. Equipe Electrochimie Corrosion Université A.Mira Béjaia sous la Direction de monsieur le Professor **Boualem SAIDANI** je cite le Professeur **Laid Messaoudi**, Docteur M<sup>elle</sup>, **Razika Aitout, Hassiba**, pour leur disponibilité, gentillesse et l'aide qu'ils m'ont apporté pour des démonstrations sur l'équipement AUTOLAB PGSTAT30.

Je remercie également Le Professeur **Abderzak Hammouche**, Universite de Sétif pour tout son aide.

Mes remerciements Aux Professeurs **H.H.Giraut, S.F.Timashev, Y.Tannaka**, pour la documentations ; leurs livres ainsi que leurs articles .

**H.H.Giraut** : Electrochimie physique et analytique Deuxième édition revue et augmentée, presses polytechniques et universitaires romandes (2007).

**S.F.Timashev** : Physical chemistry of membrane processes Elis Hoorwod,(1991).

**Y.Tannaka** : Ion Exchange Membranes-Fundamentals and applications, volume 12 (2007).

J'adresse ma profonde reconnaissance à tout les membres du laboratoire LCCE et en particulier ceux de l'équipe : Chimie de l'Eau, du dessalement et de l'Environnement, je cite :, **Ramdhan, Nacer, Ridha, Dhaouadi ,Chérif, Madjid, Fatiha,Toufik Samir, Sara..**

Je nous pourrais terminer sans remercier tous mes collègues ; **Seloua, Hassina,Louisa, Meriem , Hayet , Nadia, Djamel, Hocine...**pour leurs encouragements et leur soutiens .

*Je dédie ce modeste travail*

*A la mémoire de mon père*

*A la mémoire de ma mère*

*A mes Sœurs*

*A mes nièces et mes neveux.*

# **INTRODUCTION GÉNÉRALE**

Les mécanismes du courant supracritique et du phénomène de la polarisation de concentration dans l'électrodialyse (E.D) à membranes échangeuses d'ions ne sont pas encore bien compris, malgré l'histoire d'un demi-siècle (**Wessling 2006; Strathmann 2010; Urtenov et al. 2013**).

H. Strathmann caractérise ED comme une technologie mature, qui présente encore des limites techniques et commerciales. Il ya un besoin substantiel de base ainsi que de recherche appliquée afin d'améliorer les processus impliqués (**Strathmann 2010**).

Dans ce procédé, il est désirable de travailler à une densité de courant élevée afin d'achever un dessalement rapide. En pratique, cependant, les courants opératoires sont limités par le phénomène de la polarisation de concentration et ses conséquences néfastes (courant limite, plateau, dissociation de l'eau, variation de PH, précipitation, colmatage, diminution de rendement).

La polarisation de concentration, des M.E.I, est définie par analogie avec la polarisation des électrodes métalliques. Elle recouvre l'ensemble des phénomènes qui font que lors d'un passage du courant électrique, associé à un transfert ionique, la réponse courant potentiel (I-V) s'écarte du comportement ohmique (fig.1).

D'une part, le phénomène de polarisation de Concentration (CP) se produit dans la solution dessalée et la solution concentrée lors ED.D'autre part, CP entraîne une consommation d'énergie plus élevée, une limitation de la vitesse du processus et conduit à des phénomènes électrocinétiques non-linéaires.

La courbe expérimentale courant voltage (I-V) d'un système électro membranaire est composée de trois régions (Fig.I.1, FigI.2) :

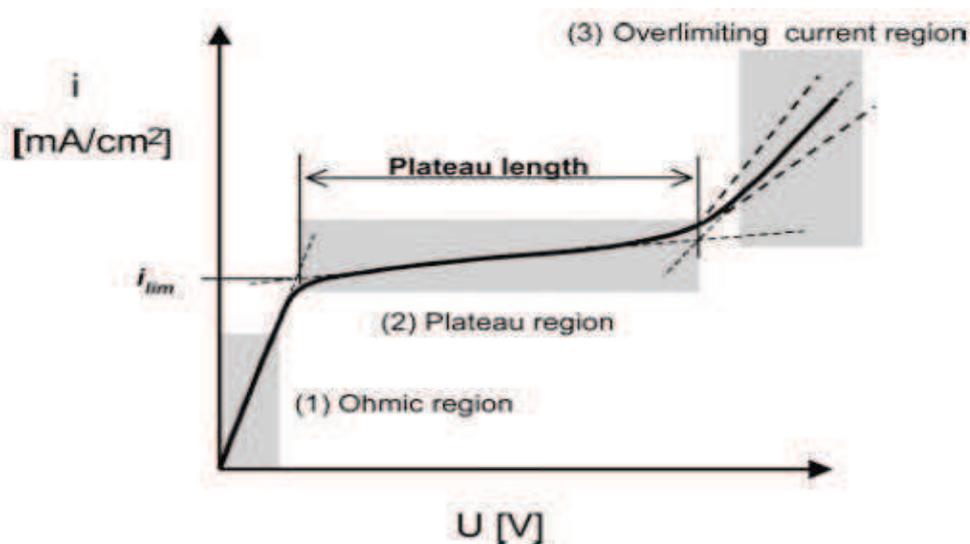


Figure I.1: Courbe typique (I-V) relative aux MEI homopolaires (**Balster et al. 2007**).

- ✚ La région ohmique pour les faibles densités de courants (région1) ;
- ✚ Un comportement de saturation (plateau) caractérisé par le courant limite  $i_{lim}$ .
- ✚ Une remonté de courant et un bruit électrique caractéristique de la région 3 (Fig. I.1, FigI.2).

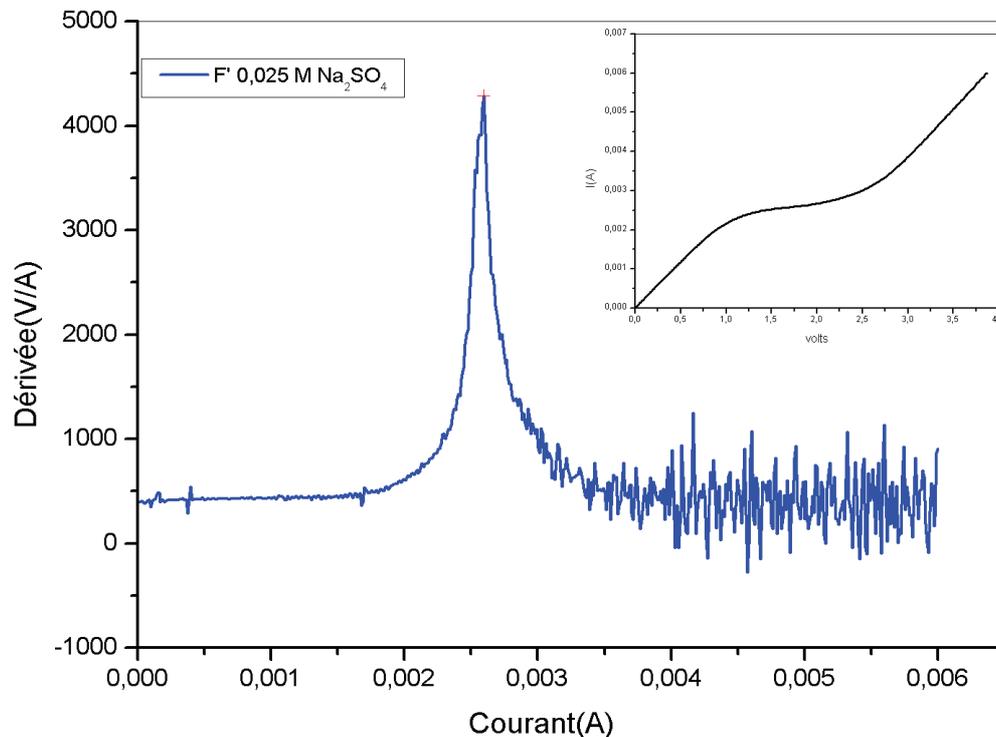


Figure I.2: la courbe de polarisation d'une M.E.C et sa dérivée .Illustrant le courant limite et le bruit dans la région 3 .membrane CMX  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.025M,  $10\mu\text{A}/\text{sec}$  (Oulmi & Bouhidel 2012 ;2013 ).

Théoriquement, sous hypothèse d'électroneutralité (LEN) locale, la densité de courant,  $i$ , est limitée par une valeur (la densité de courant limite,  $I_{lim}$ ) qui correspond à la concentration de l'électrolyte à la surface de l'une des membranes, formant le canal de dessalement, égale à zéro. Conformément à la théorie de la polarisation de concentration (Nernst-Planck et LEN), les courants supérieures à la densité de courant limite ne devrait pas être attendue. Cependant, dans la pratique, le courant supracritique est toujours observé (Fig.I 2).

La modélisation physique et mathématique du transfert overlimiting représente un défi majeur en raison de la nature multi-physique et multi-échelle du problème. Les modèles 1D (Listovnichy 1989; Nikonenko et al.1989; Urtenov et al.1993;2007) inspiré du premier

article de Rubinstein et Shtilman (**Rubinstein & Shtilman 1979**) utilisent l'équation de Poisson à la place de la condition d'électroneutralité local( E.N.L)"classique".

La courbe IV calculée en utilisant le modèle de Nernst-Planck–Navier-Stokes (NP/NS) 2D (**Sonin & Probstein 1968; Gnusin, et al. 1986**) présente une zone quasi-linéaire à faible polarisation de concentration, et un plateau horizontal correspondant à  $i_{lim}$  (Fig. I. 3).

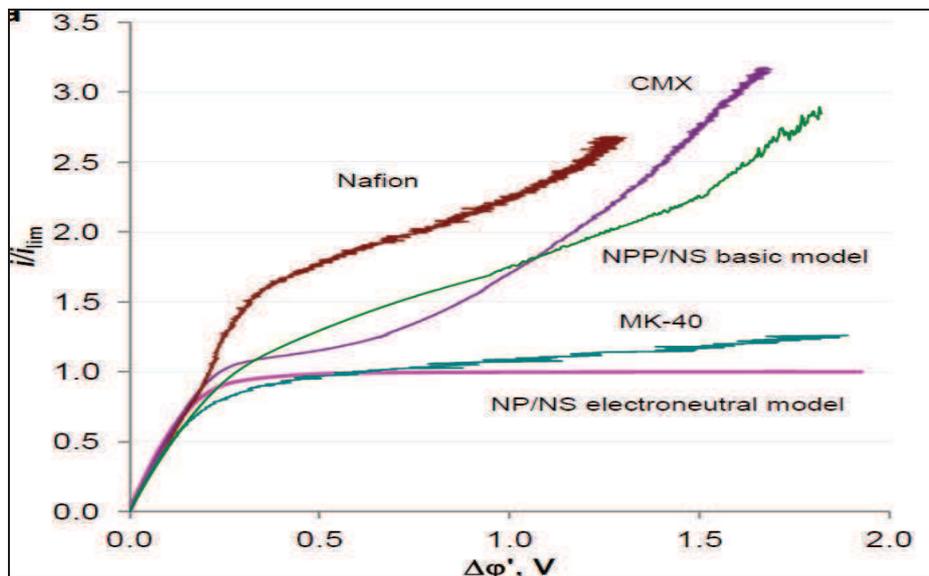


Fig. I.3 : Le rapport  $i/i_{lim}$  en fonction de la différence de potentiel corrigée ( $\Delta\phi'$ ) pour les membranes. (**Urtenov et al. 2013**).

M.K. Urtenov et al. 2013 proposent un modèle 2D de transfert supracritique des ions dans un canal membranaire ED avec prise en compte à la fois de la convection forcée et du courant induit en l'absence d'effets chimiques. Le modèle est basé sur le couplage des équations de Nernst-Planck-Poisson et Navier-Stokes (NPP/NS). La figure I. 3 représente un exemple de résultats de ce modèle. D'autres études théoriques et expérimentales sont nécessaires pour traiter les phénomènes qui se produisent dans les régimes de courants intenses.

Quatre effets fournissant la conductance de courant supracritique sont examinés dans la littérature (**Sata et al. 1969; Simons 1979; Rubinstein et al. 1979 ; 2010; Zabolotsky et al. 1998; Bouhidel & Oulmi 2000 ; Shaposhnik et al. 2006; Tanaka 2007; Krol et al. 2007 ; Nikonenko et al. 2010 ; Zabolotsky et al. 2012**) Fig. I.4.

Deux d'entre eux sont liés à dissociation de l'eau: l'apparition de porteurs de charge supplémentaire ( $H^+$  et  $OH^-$  ions) et à l'effet d'exaltation.

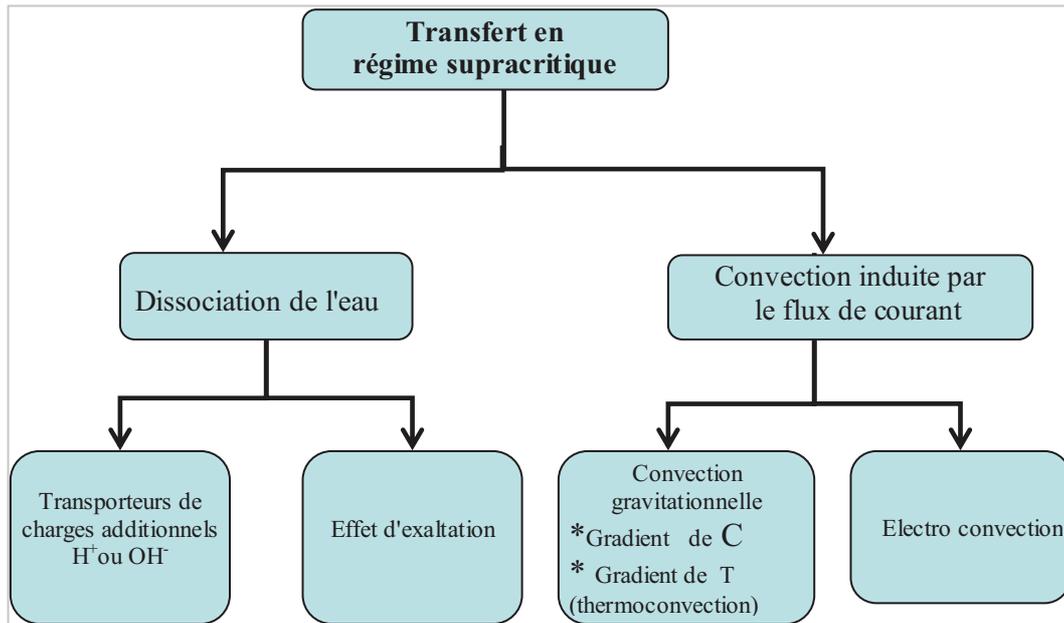


Figure I.4 : Schéma des mécanismes de transfert et des éventuels effets secondaires en régime supracritique. (Zabolotsky et al. 1998; 2007; Pismenskaya et al. 2012).

Deux autres sont dues à la convection couplées conduisant à la réduction partielle de la couche limite de diffusion: convection gravitationnelle (gradient de concentration, gradient de température ; thermoconvection) et électro convection (Fig. I.4). Ces effets résultant de la formation de gradients de concentration ; appelés polarisation de concentration causés par le courant circulant dans des conditions où les nombre de transports ioniques dans la membrane et dans la solution sont différentes.

Le comportement d'un système à M.E.I aux densités de courants élevées (courants supracritiques) inclut en plus des changements de pH, d'autres phénomènes tels que ; le bruit électrique (Green et al.1968 ;Fang et al. 1982; Timashev et al. 2007 ; Oulmi & Bouhidel 2013 ; Urtenov et al. 2013) et le changement des propriétés diélectriques des électrolytes dans la membrane (Zhao et al.1992 Tanioka et al.1998; Kang Moon-Sung et al.2004 ;Pintauro et al.2006) qui ne sont pas encore bien élucidés.

Deux théories ont été proposées pour expliquer le mécanisme de la dissociation l'eau et le courant supracritique : La théorie de Simons qui utilise les deux effets WIEN et la réaction de protonation-déprotonation. La théorie de Rubinstein qui est basée sur le phénomène d'électro convection.

Les méthodes électrochimiques stationnaires ;voltammétrie, pH-courant et pH-temps sont d'excellent outils pour l'étude de ces systèmes .Ces techniques ont permis la détermination des paramètres ;courant limite ,épaisseur de la couche de diffusion ( $I_{lim}, \delta$ ).Elle

sont complétés par les apports des méthodes transitoires ;chronopotentiométrie, chronoampérométrie et les méthodes spectrales ; spectroscopie d'impédance électrochimique. Elles déterminent les paramètres temps de transition, pourcentages d'hétérogénéités et coefficient de diffusion de l'électrolyte ( $\tau, \varepsilon, D$ ) et permettent d'expliquer les mécanismes de transport ayant lieu aux courants supracritiques (bruit électrique, réactions chimiques ,résistance ...).

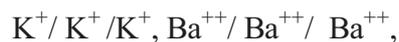
L'objectif de ce travail de thèse est de contribuer à l'étude du phénomène de la polarisation de concentration et des mécanismes de dissociation de l'eau dans les systèmes électromembranaires ; électrode/ MEI /électrode et Electrode/Electrolyte solide/Electrode.

Nous avons conçu et fabriqué un dispositif expérimental pour étudier les changements dynamiques de la tension électrique autour d'une membrane échangeuse d'ions. Il est constitué d'une cellule à deux compartiments et quatre électrodes (électrode de travail et électrode auxiliaire en graphite et électrode de référence et sensors en or). La membrane commerciale échangeuse de cations CMX (Tokuyama Soda Ltd., Tokyo, Japan), utilisée en dessalement d'eau est étudiée.

Les méthodes expérimentales appliquées sont basées sur l'enregistrement des réponses courant différence de potentiel transmembranaire (I-V); linéaire sweep voltammetrie, et des chronopotentiogrammes (V-t) au moyen d'un équipement Potentiostat/Galvanostat (Autolab PGSTAT30) piloté par un logiciel GPES 4.9.

Notre étude s'intéresse particulièrement à :

- L'influence de la vitesse de balayage ;
- L'influence de la concentration et la nature de l'électrolyte
- Comparaison du comportement des contre ions potassium et ammonium;
- Evaluation de la contribution des ions issus de la dissociation de l'eau ( $i_{H^+}$ ) et du courant d'exaltation ( $i_{exal.}$ ) au courant supracritique pour les ions  $K^+$ ,  $NH_4^+$ .
- L'influence de l'état initial de la membrane ;Le contre ion dans la membrane est de même nature que celui en solution :



Le contre ion dans la membrane est de nature différente que celui en solution :



- Effet de l'addition d'un électrolyte faible (Phénol et  $NH_3$ ) sur les courbes I-V, V-t.
- L'influence de la nature du contre ion ( $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$  et  $NH_4^+$ ) sur l'intensité du bruit électrique ; en particulier, la variation de densité du bruit.

- L'application du model théorique basé sur les équations de transport NERNST-PLANK (NP) aux systèmes : électrode MEI électrode ED, (PEMFC) et Electrode/Electrolyte solide/Electrode (SOFC).

**La structure de cette thèse :** Cette thèse est constituée de trois parties :

**La première partie** (Chapitre I,II,III et IV)est une revue bibliographique approfondie sur :

- Les membranes échangeuses d'ions et les systèmes ; électrode/électrolyte/électrode.
- Les théories et les modèles de transport dans les systèmes électromembranaires ED PEMFC et SOFC.
- Le phénomène de polarisation de concentration et les méthodes électrochimiques d'étude des systèmes électromembranaires.
- La dissociation de l'eau et le courant supra critique: Etat de l'art ;

**La deuxième partie** (Chapitre V) est une présentation :

- Du matériel, des produits software et des méthodes expérimentales appliquées ; linéaire sweep voltammétrie et chronopotentiométrie.
- Des modèles de traitement des données (tangentes, dérivées, logiciels, ....)

**La troisième partie** (Chapitre VI, VII, VIII) est Consacrée à la présentation des résultats expérimentaux et leurs discussions.

- Les courbes courant potentiel transmembranaire,
- Les courbes potentiel transmembranaire temps
- Le courant supra critique, le spectre du bruit électrique et thermoconvection.

Enfin, une conclusion générale rapporte les principaux résultats obtenus.

Nous essayons de répondre aux questions suivantes :

1. Où se déroule la polarisation à l'interface ou à l'intérieur de la membrane ?
2. Que signifie la longueur du palier ?
3. Quel est le mécanisme de dissociation de l'eau aux interfaces M.E.I/ solution ?
4. Dans quelle mesure la dissociation de l'eau contribue à l'apparition d'un courant overlimiting avec les membranes mono polaires.
5. Existe-il des évidences expérimentales supportant la représentation physique d'une conductivité ionique non uniforme à travers la membrane induisant l'électroconvection.
6. Comment sont ils transportés les électrolytes faibles et les ampholytes dans les systèmes électro membranaires ?

### Références.

- 1 **Balster J., M. H. Yildirim, D. F. Stamatialis,, R. Ibanez, R. G. H. Lammertink,V. Jordan, and M. Wessling** ; Morphology and Microtopology of Cation-Exchange Polymers and the Origin of the Overlimiting Current ;J. Phys. Chem. B 2007, 111, 2152-2165.
- 2 **Bouhidel Kamel-Eddine, Kafia Oulmi** ;Concentration polarization in electrodialysis: Buffer solutions experimental method ,Desalination, Vol.132, Issues 1–3, 20 December 2000, P.199-
- 3 **Fang Y., Q. Li and M.E. Green**, Noise spectra of sodium and hydrogen ion transport at a cation membrane - solution interface,J. Coll.and Interf. Sci. 88 N°1 (1982) p. 214-220.
- 4 **Gnusin N. P.** Electrodialysis in overlimiting mode: the role played by dissociation of water. Russian journal of electrochemistry. Vol. 34, N° 11, 1989,pp. 1179-1184. Translated from elektrokimiya. Vol. 34, N° 11, (1998), 1310-1315.
- 5 **Gnusin, N.P. V.I. Zabolotsky, V.V. Nikonenko, M.Kh. Urtenov**, Convective–diffusion model of the electrodialytic desalination. Limiting current and diffusion layer, Soviet Electrochemistry, 22 (1986), p. 273 (Elektrokimiya 22, (1986) 298).
- 6 **Green M. E.and Yafuso M.**, A study of noise generated during ion transport across membranes; J. Phys. Chem. 72, 12(1968) 4072-4078.
- 7 **Kang Moon-Sung, Yong-Jin Choi, and Seung-Hyeon Moon**, Effects of charge density on water splitting at cation exchange membrane surface in the over-limiting current region, Korean J.Chem.Eng., ( 2004),21(1)221-229.
- 8 **Krol Jacco John**, Monopolar and Bipolar ion exchange Membranes-Mass transport limitations enschede, the Netherlands,(1997) Ph. Thesis University of Twente.
- 9 **Listovnichy A.V.**, Passing of currents more than limiting one throw a system electrode— electrolyte solution, Elektrokimiya, 25 (1989), p. 1651
- 10 **Nikonenko V.V., V.I. Zabolotskii, N.P. Gnusin** ; Electric transport of ions through diffusion layers with impaired electroneutrality;Soviet Electrochemistry,25(1989), p. 262 ([Elektrokimiya 25 (1989) 301]).
- 11 **Nikonenko Victor V., Natalia D. Pismenskaya, Elena I. Belova, Philippe Sistat, Patrice Huguet, Gérald Pourcelly, Christian Larchet**, ;Intensive current transfer in membrane systems: Modelling, mechanisms and application in electrodialysis,Advances in Colloid and Interface Science, Volume 160, Issues 1–2, 15 October 2010, pp1-123.
- 12 **Oulmi K., Bouhidel K.E.** Noise Spectra of  $K^+$  and  $NH_4^+$  Ion Transport at a Cation Exchange Membrane Interface Procedia Engineering, Vol. 44, 2012, pp 997-999.
- 13 **Oulmi K., Bouhidel K. E and G. M. Andreadis**; Noise spectra of  $K^+$  and  $NH_4^+$  ions at over-limiting current in an electrochemical system with a cation exchange Membrane ;Journal of water reuse and desalination;vol.3( 2013)291-296,
- 14 **Oulmi K., B. Zitouni, H. Ben Moussa , H. Abdenebi ,G.M. Andreadis** ; Total polarization effect on the location of maximum temperature value in planar SOFC; inter.J.of Hydrogen energy 36 (2011) 4236-4243.
- 15 **Pintauro P.N.** proceeding NAMS 2006.

- 16 **Pismenskaya N.D., V.V. Nikonenko, N.A. Melnik, K.A. Shevtsova, E.I. Belova, G. Pourcelly, D. Cot, L. Dammak, C. Larchet**, Evolution with time of hydrophobicity and microrelief of a cation-exchange membrane surface and its impact on overlimiting mass transfer, *J. Phys. Chem. B*, 116 (2012), p. 2145.
- 17 **Rubinstein I., B. Zaltzman**, Extended space charge in concentration polarization; *Advances in Colloid and Interface Science*, 159 (2010), p. 117
- 18 **Rubinstein I. and L. Shtilman**, Voltage against current curves of cation exchange membranes, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. II* 75 (1979) p. 231-246.
- 19 **Sata Toshikatsu., Reiichi Yamane, Yukio Mizutani**, Concentration polarisation phenomena in ion exchange membrane electrodialysis. I: Studies of the diffusion boundary layer by mean of six different measurements. *Bulletin of the chemical society of Japan*. Vol.42 (1969) 279-284
- 20 **Shaposhnik V. A., V. I. Vasil'eva, R. B. Ugryumov, M. S. Kozhevnikov** ; Thermoconvective instability during electrodialysis; *Russian Journal of Electrochemistry* ; 2006, Vol.42, Issue 5, pp 531-537 .
- 21 **Simons R.**, The origin and elimination of water splitting in ion exchange membranes during water demineralisation by electrodialysis, *Desalination* 28 (1979) p. 41-42.
- 20 **Sonin A.A., R.F. Probstein**, A hydrodynamic theory of desalination by electrodialysis , *Desalination*, 5 (1968), p. 293.
- 22 **Strathmann H. 2010**, Electrodialysis, a mature technology with a multitude of new applications , *Desalination*, Volume 264, Issue 3, 31 December 2010, Pages 268-288.
- 23 **Taky. M.**, Contribution à l'étude de la polarisation électrochimique des membranes échangeuses d'ions, (1991), Thèse de Doctorat, Université de Montpellier 2.
- 24 **Tanaka Yoshinobu** ; Acceleration of water dissociation generated in an ion exchange membrane. *Journal of Membrane Science* 303 (2007) 234–243.
- 25 **Tanioka Akihiko and Msako Kawaguchi , Masato Hamada and Kiyonori Yoshie**, Dissociation Constant of a Weak Electrolyte in Charged Membrane, *J. Phys. Chem. B* (1998) 102, 1730-1735.
- 26 **Timashev S. F. and Yuriy S. Polyakov**. Review of flicker Spectroscopy in electrochemistry. *Fluctuation and noise letters*. Vol 7, N° 2 0 2007. R15-R47.
- 27 **Urtenov M.A.-Kh, E.V. Kirillova, N.M. Seidova, V.V. Nikonenko** ; Decoupling of the Nernst–Planck and Poisson Equations. Application to a membrane system at overlimiting currents; *Journal of Physical Chemistry B*, 111 (2007), p. 14208.
- 28 **Urtenov M.K., A.M. Uzdénova, A.V. Kovalenko, V.V. Nikonenko, N.D. Pismenskaya, V.I. Vasil'eva, P. Sistat, G. Pourcelly** , Basic mathematical model of overlimiting transfer enhanced by electroconvection in flow-through electrodialysis membrane cells , *Journal of Membrane Science*, Vol.447, 15 November 2013, P 190-202.
- 29 **Urtenov M.Kh., V.V. Nikonenko**, Analysis of the boundary-value problem solution for the Nernst–Planck–Poisson equations. Case of 1:1 electrolyte, *Russian Journal of Electrochemistry*, 29 (1993), p. 314 .

- 30 **Wessling M** . Proceeding NAMS 2006.
- 31 **Zabolotskii V.I., V.V. Nikonenko, M.K. Urtenov, K.A. Lebedev, V.V. ; Bugakov**, Electroconvection in systems with heterogeneous ion-exchange membranes ; Russian Journal of Electrochemistry, 48 (7) (2012), p. 692.
- 32 **Zabolotsky V. I V. Nikonenko, N. D. Pismenskaya, E. V. Laktinov, K. Urtenov, H. Strathmann, M. Wessling, and G. H. Koops**, Coupled transport phenomena in overlimiting current electrodialysis, Separation and Purification Technology 14(1998) 255-267.
- 33 **Zhao. K, M. Yasuhiro, K. Asaka, K. Asami and T. Hanai**,” Dielectric analysis of concentration polarization phenomena at cation-exchange membrane/solution interfaces by frequency variation and d.c. bias application”, J. Membrane Sci., 64(1991), 163-172.

# **SOMMAIRE**

## Table des Matières

### *ÉTUDE DES MÉCANISMES DE DISSOCIATION DE L'EAU DANS LES MEMBRANES ECHANGEUSES D'IONS.*

REMERCIEMENTS.

i-ix

## INTRODUCTION GENERALE

### SOMMAIRE

#### *Partie I : THEORIES ET BIBLIOGRAPHIE SUR LES SYSTEMES ELECTROMEMBRANAIRES*

#### **CHAPITRE 1 : GENERALITES SUR LES SYSTEMES ELECTRO-MEMBRANAIRES.**

<b>1.1 Les membranes échangeuses d'ions</b> .....	1
1.1.1 Les différents types de membranes échangeuses d'ions.....	1
<b>1.2 Propriétés et caractéristiques des membranes échangeuses d'ions</b> .....	3
1.2.1 Capacité d'échange.....	3
1.2.2 Taux de gonflement.....	4
1.2.3 Réactions d'échange.....	5
<b>1.3. Principales caractéristiques des membranes échangeuses d'ions</b> .....	6
1.3.1 Phénomènes inter faciaux .....	6
<b>1.4 Caractéristiques du transfert membranaires</b> .....	8
1.4.1 Potentiel transmembranaire.....	8
1.4.2 Surtensions d'interfaces.....	9
<b>1.5 L'électrodialyse</b> .....	12
1.5.1 Principe de fonctionnement.....	12
1.5.2 Les membranes bipolaires.....	13
<b>1.6 Les piles à combustibles</b> .....	17
1.6.1 Le Principe de fonctionnement des piles à combustibles.....	17
1.6.2 Les différents types de piles à combustible.....	18
<b>Conclusion</b> .....	19

## **CHAPITRE 2 : LES MODELES DES THEORIQUES DU TRANSPORT DANS LES SYSTEMES ELECTROMEMBRANAIRES**

<b>2.1 Théories des transports dans les systèmes électromembranaires</b> .....	20
2.1.1 Théorie de Nernst-Planck (N.P).....	20
2.1.2 Théorie de la thermodynamique des processus irréversibles (T.P.L).....	22
2.1.3. Théorie des vitesses absolues.....	23
2.1.4. Autre formalismes.....	25
<b>2.2 Modèles des transports dans les systèmes électromembranaires</b> .....	27
2.2.1 Les modèles 1D de la courbe courant potentiel (I-V).....	27
2.2.2 Les modèles 2D de transfert dans la région 3 de la courbe I-V.....	33
2.2.3 Les modèles 1D dans la pile à combustible.....	38
2.2.4 Distribution de la température dans la pile à combustible.....	39
<b>Conclusion.</b>	43

## **CHAPITRE 3 : METHODES ELECTROCHIMIQUES D'INVESTIGATION DE LA POLARISATION DE CONCENTRATION**

<b>3.1. La polarisation de concentration</b> .....	44
3.1.1 La polarisation de concentration et densité de courant limite.....	44
3.1.2 La polarisation de concentration : Approche basé sur l'équation de N.P.....	47
<b>3.2 Les méthodes électrochimiques</b> .....	50
3.2.1 Voltampérométrie : courbes courant-potentiel.....	51
3.2.2 Chronopotentiométrie.....	54
3.2.2.1 Principe et Bibliographie.....	54
3.2.2.2 Théorie et Expression de la loi de SAND.....	57
3.2.2.3 Description du chronopotentiogramme.....	60
<b>3.3 Les paramètres qui influent sur la polarisation de concentration</b> .....	62
3.3.1 Les conditions hydrodynamiques, vitesse d'agitation.....	62
3.3.2 La concentration et la nature de l'électrolyte.....	63
3.3.3 La nature de la membrane.....	65
3.3.4 La température.....	65
3.3.5 La densité de courant.....	66
<b>3.4 Autres méthodes</b> .....	66
<b>3.5 Utilités des méthodes électrochimiques transitoires</b> .....	67
<b>3.6 Différences entre les systèmes membranaires et les systèmes à électrodes</b> .....	68
<b>Conclusion</b> .....	68

## **CHAPITRE 4 : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DE LA DISSOCIATION DE L'EAU ET DU COURANT SUPRACRITIQUE.**

<b>4.1 Nature du courant supra critique.....</b>	<b>70</b>
4. 1.1 La dissociation de l'eau : Modèles, théories et mécanismes.....	72
4. 1.1.1 le Modèle de N. Pintauro : Equation de transport.....	73
4. 1.1.2 Les théories de la dissociation de l'eau.....	76
4. 1.1.3 les mécanismes de la dissociation de l'eau.....	82
4. 1.1.4 Les paramètres qui influent sur la dissociation de l'eau.....	87
4. 1.1.4.1 La nature du contre ion .....	87
4.1.1.4.5 La nature de la membrane.....	88
4.1.1.4.6 Les sites fixes de la membrane.....	88
4. 1.1.4.7 Les solutions tampons.....	91
4. 1.2 La Convection couplée.....	93
4. 1.2 .1 Convection libre de gravitation.....	93
4. 1.2 .2 Electro convection et Convection non gravitationnelle.....	95
4. 1.2 .3 Thermoconvection.....	97
4.2 .3 Le bruit électrique.....	97
<b>Conclusion.....</b>	<b>99</b>
<b>Références Bibliographiques (partie I).....</b>	<b>100</b>

### ***PARTIE II : MATERIELS ET METHODES EXPERIMENTALES.***

## **CHAPITRE 5 : MATERIELS ET METHODES EXPERIMENTALES D'ETUDES DE LA POLARISATION DES MEMBRANES.**

<b>5.1 Matériels et montage expérimental.....</b>	<b>111</b>
5.1. 1 Membrane et Solutions d'électrolyte.....	112
5.1. 2 Cellule à deux compartiments et quatre électrodes.....	114
5.1. 3 Potentiostat/galvanostat et logiciel GPES.....	116
<b>5.2 Méthodes expérimentales.....</b>	<b>118</b>
<b>5.2.1 Linéaire sweep voltammetrie LSV (normal) et LSV(galvanostatique)....</b>	<b>118</b>
5 .2.1.1 Courbe courant-tension (I-V).....	118
5 .2.1.2 Procédure expérimentale.....	119
5.2.1.3 Analyse et traitement des Résultats.....	122
<b>5.2.2 Chronopotentiométrie.....</b>	<b>126</b>
5.2.2.1 Tracé de la courbe potentiel transmembranaire – temps.....	126
5.2.2.2 Expression du potentiel transmembranaire.....	127
5.2.2.3 La procédure Expérimentale.....	131
5.2.2.4 Analyse et traitement des Résultats.....	134
5.2.2.5 Méthodes de détermination du temps de transition.....	137
<b>Conclusion.....</b>	<b>138</b>
<b>Références Bibliographiques (Partie II).....</b>	<b>138</b>

## **PARTIE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS**

### **CHAPITRE 6 : ETUDE DE LA POLARISATION DE CONCENTRATION ET LA DISSOCIATION DE L'EAU : LINEAIRE SWEEP VOLTAMMETRIE (I-V).**

<b>6.1 Influence de la vitesse de balayage sur les courbes de polarisation.....</b>	<b>144</b>
6.1.1 Le mode potentiostatique ou normal.....	144
6.1.1.1 Variation de $I_{lim}$ en fonction de la vitesse de balayage.....	146
6.1.2 Effet de la vitesse de balayage mode Galvano statique.....	148
<b>6.2 Influence de la concentration d'électrolyte sur les courbes de polarisation.....</b>	<b>151</b>
6.2.1 Détermination de la relation ( $i_{lim}$ -C).....	154
<b>6.3 Influence de la nature de l'électrolyte sur les courbes de polarisation.....</b>	<b>155</b>
6.3.1 Comparaison des courbes de polarisation pour les contreions $NH_4^+$ et $K^+$ .....	157
6.3.2 Nature du contre ion et Bruit électrique.....	159
<b>6.4 Evaluation de la contribution des ions issus de la dissociation de l'eau à Iover.....</b>	<b>160</b>
6.4.1 Détermination de l'expression de la courbe I-V.....	160
6.4.2 Evaluation de la contribution des protons au le courant supracritique ( $i_{H^+}$ ).....	163
6.4.3 Comparaison de la contribution des ions $H^+$ pour $NH_4^+$ et $K^+$ .....	164
6.2.4 Evaluation du courant d'exaltation ( $i_{exal}$ ).....	164
<b>6.5 L effet de l'addition de l'électrolyte faible ammoniac (pKa=9.2).....</b>	<b>168</b>
<b>6.6 Effet de l'état de la membrane pour le système <math>Ba^{++}/K^+</math>.....</b>	<b>170</b>
<b>Conclusion.....</b>	<b>171</b>

### **CHAPITRE7: ETUDE DE LA POLARISATION DE CONCENTRATION ET LA DISSOCIATION DE L'EAU : CHRONOPOTENTIOMETRIE (V-t).**

<b>7.1 L'Effet du courant sur le temps de transition.....</b>	<b>174</b>
7.1.1 comparaisons des temps de transition théoriques et expérimentales.....	177
<b>7.2 L'Effet de la nature de l'électrolyte.....</b>	<b>180</b>
7.2.1 Comparaison de la courbe I-V en régime dynamique et en régime statique.....	181
<b>7.3 L'effet de la concentration sur le temps de transition.....</b>	<b>182</b>
7.3.1 Concentration de l'électrolyte et bruit électrique.....	184
<b>7.4 Effet de l'addition d'un électrolyte faible.....</b>	<b>185</b>
7.4.1 Cas de l'électrolyte Phénol ou Ammoniac.....	185
<b>7.5. La nature de l'électrolyte et bruit électrique.....</b>	<b>187</b>
7.5.1 L'Effet du contre ions alcalins et ammonium ( $NH_4^+$ ) sur la région 3.....	187
7.5.2 L'effet de la nature de l'électrolyte ( $Ca^{++}$ , $Ba^{++}$ ) sur la région 3.....	189
7.5.2 Comparaison des densités spectrales des ions alcalins ( $Li^+$ , $Na^+$ , $K^+$ ) et $NH_4^+$ .....	189
<b>Conclusion.....</b>	<b>190</b>
<b>Références Bibliographiques (partie III).....</b>	<b>191</b>
<b>CONCLUSION GENERALE.....</b>	<b>201</b>
<b>ANNEXES.</b>	
<b>RESUME.</b>	

**CHAPITRE 1 :**  
**GÉNÉRALITES SUR LES SYSTÈMES**  
**ÉLECTRO MEMBRANAIRES.**

**Chapitre 1 :**

**GENERALITES SUR LES SYSTEMES ELECTRO-MEMBRANAIRES.**

**1.1 Les membranes échangeuses d'ions :**

Les membranes échangeuses d'ions (M.E.I) sont des matériaux à travers lesquels peut s'établir un transport sélectif d'ions. Les échangeurs d'ions les plus courants sont organiques. Ils sont constitués de chaînes macromoléculaires réticulées formant une structure tridimensionnelle. Sur le réseau ainsi formé sont distribués des groupements fonctionnels ionisables qui sont à la base de la spécificité de la membrane. Si les sites fonctionnels ionisés sont de charge négative, la membrane est appelée échangeuse de cations (MEC), dans le cas contraire il s'agit d'une membrane échangeuse d'anions (MEA). Pour assurer l'électro neutralité dans le matériau, les sites ionisés doivent être compensés par un nombre équivalent d'ions mobiles appelés contreions. Comme la spécificité d'une membrane n'est jamais parfaite, le matériau membranaire peut être pénétré par une certaine quantité d'électrolyte; les ions dont la charge est de même signe que les sites échangeurs sont appelés co-ions. La structure schématique d'un matériau échangeur d'ions est décrite sur la figure 1.1.

**1.1.1 Différents types de membranes échangeuses d'ions.**

Il existe plusieurs sortes de MEI selon leurs structures et méthodes de fabrication :

- **Les membranes homopolaires et homogènes** : obtenues par greffage radiochimique de groupes fonctionnels, tous de même nature, dans une matrice inerte et homogène.
- **Les membranes homopolaires et hétérogènes** : obtenues le plus souvent par calandrage de résine (forcément hétérogène) finement broyée dans un liant qui peut être homogène ou hétérogène.
- **Les membranes hétéropolaires** : obtenues par association de membranes homopolaires.

Elles sont de trois sortes :

- **Les membranes bipolaires** résultant de l'association de deux couches échangeuses d'ions d'épaisseur comparables et accolées ; l'une est échangeuse de cations, l'autre échangeuse d'anions. La jonction contient un catalyseur qui sous l'effet d'un champ électrique, assure une protolyse de l'eau et produit sur une face un flux de protons et sur l'autre face un flux d'hydroxyles. Ce type de membranes connaît un développement important en raison de leurs applications en électrodialyse.

## Chapitre 1 : Généralités sur les systèmes électromembranaires.

– Les **membranes mosaïques** sont composées de micro-domaines juxtaposés de matériaux échangeurs de cations et de matériaux échangeurs d’anions. Ces membranes sont essentiellement utilisées en piézodialyse.

– Les **membranes modifiées** en surface, afin par exemple de réduire le phénomène de « colmatage ». Ces membranes sont réalisées par un dépôt superficiel de polymères fonctionnalisés dont la charge des sites fonctionnels est opposée à celle de la membrane, permettant la répulsion de contre-ions polyvalents pouvant saturer la MEI.

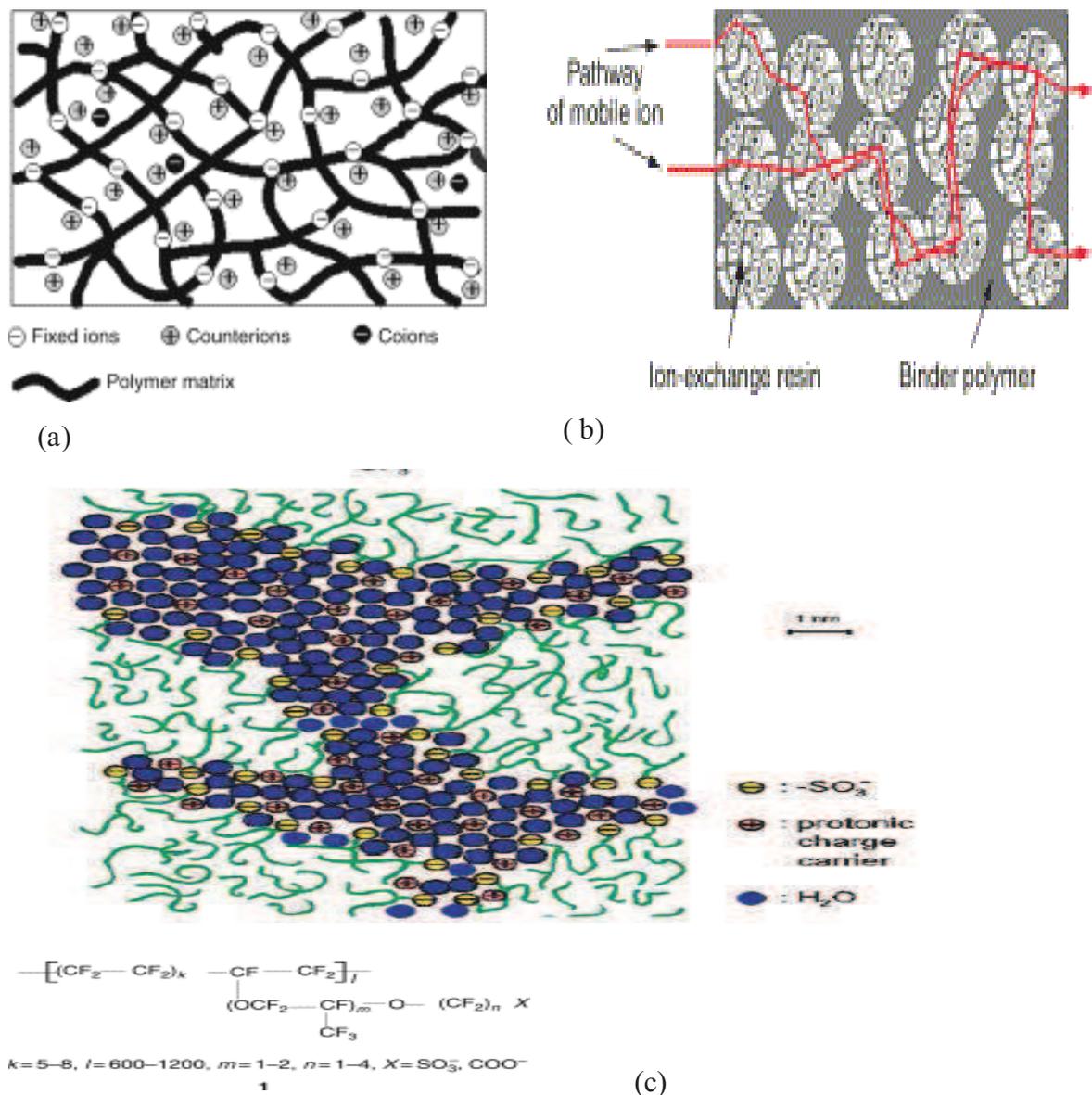


Figure 1.1 : Représentation d’un matériau échangeur d’ions (Strathmann 2010). (a) Exemple d’une membrane échangeuse de cations homogène (b) Une membrane échangeuse de cations hétérogène (c). La structure de la membrane Nafion. (Kreuer 2001).

## Chapitre 1 : Généralités sur les systèmes électromembranaires.

Quelques groupes échangeurs entrant fréquemment dans la composition des membranes échangeuses d'ions sont listés dans le tableau 1.1. Selon le cas, ils peuvent conférer à la membrane un caractère acide ou basique, fort ou faible.

### 1.2 Propriétés et caractéristiques des membranes échangeuses d'ions.

Pour être utilisées dans les techniques séparatives les membranes doivent posséder de bonnes propriétés de sélectivité (Helfferich 1995 ;2010 ;Mizutani 1990) une bonne résistance mécanique et ne pas se dégrader à l'utilisation par colmatage ou empoisonnement le plus fréquemment causés par le passage les ions organique (Bouhidel 1987) .Les membranes échangeuses d'ions possèdent certaines caractéristiques fondamentales qu'il est important de connaître et de pouvoir mesurer(Helfferich 1995 ;Tanaka 2007)tel que ; Capacité d'échange, Gonflement.

Tableau 1.1 : Groupements fonctionnels dans les membranes échangeuses d'ions (Helfferich 1995; Mulder 1998).

TYPE DE MEMBRANE	TYPE DE GROUPEMENT FONCTIONNEL	CARACTERE CONFERE A LA MEMBRANE
<b>MEC</b>	Sulfonique : - $SO_3^-$	Acide fort
	Phosphorique : - $PO_3^{2-}$	Acide faible
	Carboxylique : - $CO_2^-$	Acide faible
	Arsénique : - $AsO_3^{2-}$	Acide faible
<b>MEA</b>	Alkyl-ammonium : - $NR_3^+$	Base forte
	: - $NHR_2^+$	Base faible
	: - $NH_2R^+$	Base faible
	Vinylpyridium : - $C_5H_4NH^+$	Base faible
	Alkyl phosphonium : - $PR_3^+$	Base faible
Alkyl sulfonium : - $SR_2^+$	Base faible	

#### **1.2.1 Capacité d'échange.**

La capacité d'échange est la quantité de groupements échangeurs d'ions par unité de masse. Elle est généralement exprimée en milliéquivalents par gramme de membrane sèche, sous forme à précise ( $H^+$ ;  $Na^+$ ,etc..).On la note  $\bar{X}$  ou  $C_E$ .La capacité d'échange dépend habituellement des conditions dans laquelle la mesure est effectuée, on parle de capacité

d'échange apparente. Un échangeur d'ions à sites carboxyliques voit par exemple le nombre de ses sites ionisés varier avec la valeur du pH. Pour éviter la dépendance des conditions expérimentales, il est préférable de caractériser la membrane par sa capacité d'échange maximale on s'intéressera alors au nombre maximum d'équivalents ioniques échangeables.

En outre, on peut définir une capacité d'échange théorique qui est la quantité d'équivalents ioniques greffés par unité de masse d'échangeur. Comme tous les sites greffés ne sont pas accessibles aux ions échangés, le terme capacité d'échange théorique est donc approprié. Il faut noter que la capacité d'échange théorique n'est pas accessible expérimentalement.

### **1.2.2 Taux de Gonflement**

Les membranes sont sujettes au gonflement lorsqu'elles sont mises en contact avec des solutions aqueuses. Le groupement hydrophile qu'elles possèdent ainsi que leur structure lacunaire permettent au solvant de pénétrer à l'intérieur pour solvater les ions et les sites ioniques fixes. Le résultat est le gonflement de la membrane. Il peut se quantifier par le taux de gonflement de la membrane  $T_g$ , le taux d'hydratation  $T_H$  ou la teneur en eau.

Afin de déterminer  $T_g$  il faut réaliser la mesure de la masse d'un échantillon de membrane humide et la mesure du même échantillon séché. La détermination peut être faite dans des milieux variés. La masse à sec de l'échantillon est notée  $m_s$ , la masse humide  $m_h$  est mesurée après avoir délicatement éliminé le film d'eau restant à la surface de la membrane avec un tampon en papier filtre. La mesure de  $m_s$  doit être rapide à cause de l'évaporation de solvant. Le taux de gonflement  $T_g$ , que l'on exprime souvent en pourcent, peut alors être calculé par la formule :

$$T_g = \frac{m_h - m_s}{m_h}$$

Il est aussi possible de rapporter la quantité de moles d'eau ayant pénétré un certain volume de membrane à la capacité d'échange exprimée en milliéquivalents par gramme afin de définir le taux d'hydratation  $T_H$ .

$$T_H = \frac{T_g}{18 \cdot 10^{-3} C_E} \text{ en moles d'H}_2\text{O par site.}$$

## Chapitre 1 : Généralités sur les systèmes électromembranaires.

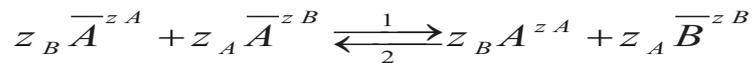
Le taux de gonflement varie avec la nature de l'électrolyte d'équilibrage ainsi que celle de la membrane.

On note plusieurs éléments susceptibles d'accroître le gonflement d'une membrane. Tel que :

- La diminution du taux de réticulation ;
- La présence d'ions de petite taille dans la solution d'équilibrage ;
- Une faible valence du contre-ion une fois solvaté ;
- Une concentration faible de la concentration externe ou forte valeur de la capacité d'échange ;
- Un fort caractère hydrophile des sites échangeurs ;

### 1.2.3 Réaction d'échange

Soit un échangeur dont les sites ont été préalablement équilibré avec des ions  $A$ . Si l'on amène cet échangeur au contact d'une solution contenant des ions  $B$ , de signe identique aux ions  $A$ , une réaction d'échange réversible se produira (dans le sens 1 de l'équation stoechiométrique ci-dessous).



Les espèces surmontées d'une barre sont celles qui sont à l'intérieur de la membrane ( $\overline{A}$  et  $\overline{B}$ ). Les autres sont celles qui se trouvent en solution ( $A$  et  $B$ ). Ainsi lors de l'échange, les ions  $A$  quittant la membrane sont remplacés, en nombre équivalent de charge, par les  $B$  pénétrant la membrane. L'équilibre étant réalisé, le rapport :

$$K_A^B = \frac{C_B^{z_A} \overline{C}_A^{z_B}}{\overline{C}_B^{z_A} C_A^{z_B}}$$

Définit le coefficient de partage  $K_A^B$ . Il permet de caractériser l'affinité de la membrane pour certains contre ions. La constante thermodynamique de l'échange est donnée par :

$$K = \frac{a_B^{z_A} \overline{a}_A^{z_B}}{\overline{a}_B^{z_A} a_A^{z_B}}$$

Où les  $a_k$  et  $\overline{a}_k$  sont les activités des ions en solution et dans la membrane.

**1.3. Les principales caractéristiques des membranes échangeuses d'ions**

**1. 3.1 Phénomènes inter faciaux : Equilibre inter facial et équation de DONNAN**

Considérons un échangeur au contact d'une solution d'électrolyte fort  $M^+, A^-$ . La solution peut pénétrer dans la membrane mais la concentration en contre-ions est plus grande dans l'échangeur que dans la solution, l'électrolyte est donc partiellement exclu de l'échangeur.

Le système évolue jusqu'à ce que l'égalité des potentiels électrochimiques des ions présents dans les deux phases soit atteinte. Le résultat est l'apparition d'un champ électrique interfacial. C'est DONNAN qui a pour la première fois analysé ce comportement en 1911 (Helfferich, 1995).

**Équation de DONNAN**

La distribution des ions entre la membrane et la solution peut être calculé à partir du potentiel électrochimique  $\bar{\mu}_i$  des ions dans la membrane et celui dans la solution. Le potentiel électrochimique d'un composé (i),  $\bar{\mu}_i$ , constitué à la fois du potentiel chimique,  $\mu_i$ , et du potentiel électrique selon la relation:

$$\bar{\mu}_i = \mu_i + Z_i F \Phi \quad (1.1)$$

Où  $Z_i$  est la valence électrochimique,  $F$  la constante de Faraday et  $\Phi$  est le potentiel électrique. Si la différence de pression entre la solution est négligeable le potentiel chimique est donné par:

$$\mu_i = \mu_i^0 + \ln a_i \quad (1.2)$$

où  $\mu_i^0$  est le potentiel chimique à l'état de référence et  $a_i$  l'activité du composé i. A l'équilibre, le potentiel électrochimique pour le composé i dans la solution  $\bar{\mu}_i^s$  est égale au potentiel électrochimique dans la membrane ( $\bar{\mu}_i^m$ ).

$$\mu_i^{0s} + RT \ln a_i^s + Z_i F \Phi^s = \mu_i^{0m} + RT \ln a_i^m + Z_i F \Phi^m \quad (1.3)$$

avec égalité de l'état de référence du potentiel chimique dans la solution et dans la membrane, (les potentiels chimiques standard), l'équation précédente conduit même au potentiel de donnée  $\phi_{Don.}$ , c'est-à-dire la différence de potentiel entre la membrane et la solution :

$$\phi_{Don.} = \Phi^m - \Phi^s = \frac{RT}{Z_i F} \ln \frac{a_i^s}{a_i^m} \quad (1.4)$$

## Chapitre 1 : Généralités sur les systèmes électromembranaires.

La différence de potentiel électrique entre les deux phases est appelée *Potentiel de Donnan*.

Supposant une M.E.C. est en contact avec une solution de NaCl. Le potentiel de DONONN est égal pour tous les composés en solution. Supposant une solution diluée, les activités peuvent être remplacées par les concentrations et l'équation précédente devient:

$$\phi_{\text{Don}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{C_{\text{Na}^+}^s}{C_{\text{Na}^+}^m} = -\frac{RT}{F} \ln \frac{C_{\text{Cl}^-}^s}{C_{\text{Cl}^-}^m} \quad (1.5)$$

A partir de laquelle on déduit que les concentrations

$$\frac{C_{\text{Na}^+}^s}{C_{\text{Na}^+}^m} = \frac{C_{\text{Cl}^-}^s}{C_{\text{Cl}^-}^m} \quad (1.6)$$

Les ions de sodium et de chlorure dans la membrane la solution sont liés selon L'éq.(1.6).

Dans la membrane échangeuse de cation l'électronutralité est maintenue. Ce qui indique que la concentration des ions sodium (qui est la concentration du contre ion) égale à la somme de la concentration des ions chlorure et la densité de charge fixe de la membrane(X).

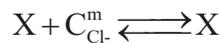
$$C_{\text{Na}^+}^m = X + C_{\text{Cl}^-}^m \quad (1.7)$$

Dans la solution, les concentrations des ions sodium et chlorure sont égales:

$$C_{\text{Cl}^-}^s = C_{\text{Na}^+}^s = C^s \quad (1.8)$$

L'introduction de l'équation (1.7) et (1.8) dans l'équation (1.6) donne une expression pour la concentration des ions chlorure dans la M.E.C., c'est-à-dire la concentration des co-ions :

$$C_{\text{Cl}^-}^m = \frac{(C^s)^2}{X + C_{\text{Cl}^-}^m} \quad (1.9)$$



Dans une première approximation, la concentration des ions chlorure est plus faible que la densité des charges fixe et l'équation précédente se récrit:

$$C_{\text{Cl}^-}^m = \frac{(C^s)^2}{X} \quad (1.10)$$

A partir de cette équation (Eq.1.10), on peut remarquer que l'exclusion de DONNAN, c'est-à-dire l'exclusion du co-ion est importante lorsque la concentration des sites fixes est élevée et lorsque la concentration de l'électrolyte en solution est faible.

## Chapitre 1 : Généralités sur les systèmes électromembranaires.

Si nous prenons l'exemple d'une membrane échangeuse de cations, des relations d'électro-neutralité en solution :

$$C_{M^+} = C_{A^-} = C \quad (1.12)$$

et dans la membrane,

$$C_{M^+} - C_{A^-} - C_E = 0 \quad (1.13)$$

$C_E$  Étant la capacité d'échange de la membrane exprimé en termes de concentrations, nous pouvons déduire les expressions des concentrations de chaque ion dans la membrane en fonction de sa concentration en solution. Il vient :

$$C_{A^-} = -\frac{C_E}{2} + \sqrt{\frac{C_E^2}{4} + \gamma_{\pm}^2 C^2} \quad (1.14)$$

$$C_{M^+} = \frac{C_E}{2} + \sqrt{\frac{C_E^2}{4} + \gamma_{\pm}^2 C^2} \quad (1.15)$$

$\gamma_{\pm}$  est le coefficient d'activité moyen de l'électrolyte  $M^+ A$  en solution, les coefficients d'activité dans la membrane seront supposés égaux à l'unité faute d'information supplémentaire.

Lorsque la concentration externe en l'électrolyte est faible, i.e.  $C \ll C_E$ , les relations (1.14) et (1.15) nous montrent qu'il y a exclusion des co-ions. On peut les développer en série de TAYLOR pour aboutir aux expressions simplifiées :

$$\begin{cases} C_{M^+} \approx C_E \\ C_{A^-} \approx \frac{C^2}{C_E} \end{cases} \text{ lorsque } C \approx C_E \quad (1.16)$$

### 1.4 Les caractéristiques du transfert membranaires.

#### 1.4.1. Potentiel de membrane : potentiel transmembranaire

C'est le potentiel qui apparaît lorsqu'une MEI sépare deux solutions électrolytiques. Cette grandeur qui peut être mesurée à l'aide de deux électrodes de référence plongées dans les solutions aqueuses de part et d'autre de la membrane est totalement indépendante de l'épaisseur et de la forme de la membrane.

Selon la théorie T.M.S. (Teorell, Meyer, Sievers) (Lakshminarayanaiah.1969 ; Helfferich. 1995 ; Kozmai A. E. et al 2010) le potentiel de membrane ( $E' - E''$ ) de part et

d'autre d'une MEI qui sépare deux solutions électrolytique de concentrations différentes est al somme algébrique de trois termes (figure I.3).

$(E' - \bar{E}')$  et  $(\bar{E}'' - E'')$  qui sont les potentiels de Donnan établis à chacune des interfaces et  $(\bar{E}' - \bar{E}'')$  représente le potentiel de diffusion dans le sein de la phase membrane.

En absence de contrainte électrique et dans le cas où la membrane n'est pas idéalement permsélective, l'expression du potentiel de membrane qui découle de la théorie TMS est la suivante :

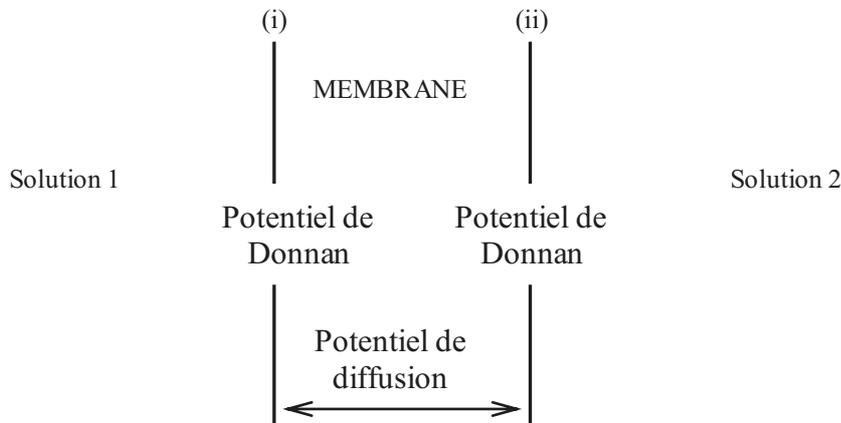


Figure I.2 : différentes composantes du potentiel de membrane (Taky 1991).

$$E_m = \frac{RT}{F} (2\bar{t}_+ - 1) \cdot \text{Ln}(a'/a'') \quad (1.17)$$

Où  $a'$  et  $a''$  sont les activités des espèces en solution de part et d'autre de la membrane.

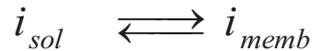
Donc pour  $I=0$   $\Delta V_{I=0} = (E' - \bar{E}') + (\bar{E}'' - E'') + (\bar{E}' - \bar{E}'') = (E' - \bar{E}') + (\bar{E}'' - E'') + E_m$

$$\Delta V_{I=0} = (E' - \bar{E}') + (\bar{E}'' - E'') + \frac{RT}{F} (2\bar{t}_+ - 1) \cdot \text{Ln}(a'/a'') \quad (1.18)$$

#### 1.4.2. Surtensions d'interfaces

Lorsqu'on applique un champ électrique à un système constitué de deux solutions électrolytiques séparées par une MEI, le système est alors parcouru par un courant  $I$  qui résulte du transfert des ions au travers de la membrane. Ce transport comporte cinq étapes : transport dans les couches non agitées, transfert interfaçial et transport dans la membrane.

Le transfert interfaçial d'un ion " i " de la phase solution à la phase membrane peut être considéré comme étant une réaction chimique :



La seule différence entre les ions " i " dans la solution et dans la membrane est l'état de solvatation qui est différent dans les deux phases. Le passage entre ces deux états s'effectue par un état de transition intermédiaire de haute énergie (puisque l'ion 'i' doit vaincre une barrière énergétique inter faciale).

Si on suppose qu'il n'y a pas accumulation des ions dans la membrane et si on néglige le courant de charges qui intervient à l'instant de l'interruption du courant, on peut écrire :

$$I = \sum_i z_i \cdot F \cdot J_i \quad (I.19)$$

Le nombre de transport de l'ion 'i' est la fraction du courant transférée par l'ion 'i' par rapport à la quantité globale du courant qui passe dans le système.

$$t_i = \frac{z_i \cdot F \cdot J_i}{I} \quad (I.20)$$

Avec :

$$\sum_i t_i = 1 \quad (I.21)$$

Au cours du passage d'un courant qui est dû à la réaction de transfert d'ions d'une phase à l'autre, la différence de potentiel entre deux plans équipotentiels situés de part et d'autre de la membrane se compose des termes suivants (*figure I.4*) :

Pour un courant non nul :

- Surtensions ohmiques dans la membrane (on suppose que la membrane reste homogène et de composition fixée).
- Surtension ohmique dans la partie de la solution qui reste homogène.
- Dans les couches non agitées, les expressions ohmiques ne peuvent être déterminées que par la solution des équations électrodiffusion.
- Surtensions interfaciales.

En absence de réactions électrochimiques à l'interface (réactions faisant apparaître de nouvelles espèces ioniques) ; la surtension interfaciale totale  $\eta_{tot}$  a deux origines (**Taky M.1991**)

- la première résulte du processus du transfert des ions à travers l'interface, l'équivalent de ce phénomène à l'interface métal-solution étant le transfert de charges qui intervient surtout à de faibles densités de courant. Cette surtension va dépendre de la nature de l'ion transporteur et du mécanisme mis en jeu : c'est la surtension de transfert ionique  $\eta_{ii}$ .

- La deuxième surtension peut apparaître à cause de l'établissement de gradients de concentration à l'interface membrane-solution dans la couche non agitée. Ce gradient de concentration s'établit à cause du processus de transfert ionique à travers l'interface. Une surtension de concentration interfaciale  $\eta_c$  apparaît alors. Cette surtension se réduit à une surtension de diffusion lorsqu'on adjoint un électrolyte support au système. Là encore ; la similitude avec l'interface métal-solution est parfaite.

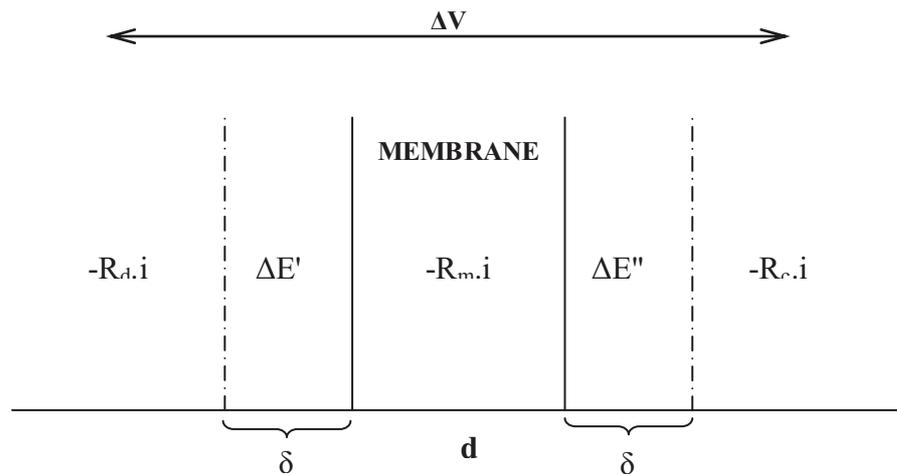


Figure I.3 : Différentes composantes de la ddp transmembranaire ( $\Delta V$ ) (grandeur mesurable)

Ainsi, la différence de potentiel transmembranaire quand le système est parcouru par un courant non nul est la suivante :

$$(\Delta V)_{I \neq 0} = -(R_m + R_c + R_d).i + \Delta E'' + \eta_c + \eta_{ti} \quad (I.22)$$

Le premier terme de l'équation (I.22) représente la surtension ohmique  $\Delta V_{\Omega}$ . Si on l'enlève de  $(\Delta V)_{I \neq 0}$  ; on obtient le terme correspondant à la surtension interfaciale totale  $\eta_{tot}$ .

$$\eta_{tot} = (\Delta V)_{I \neq 0} - (\Delta V)_{\Omega} \quad (I.23)$$

Toutes les surtensions ohmiques s'annulent à l'instant de l'interruption du ( $I = 0$ ). Les concentrations des espèces ioniques au niveau des extrémités des couches non agitées et de part et d'autre la surface de la membrane sont différentes. Des phénomènes de diffusion vont ramener le système à l'équilibre ( $t = \infty$ ). Il se crée alors deux potentiels de diffusion ( $E'_D$  dans la couche non agitée qui s'appauvrit et  $E''_D$  dans celle qui s'enrichit et un potentiel de

membrane  $E_m$ . La tension initiale pour le retour à l'état d'équilibre n'est autre que la surtension de concentration  $\eta_c$ .

$$(\Delta V)_{I=0} = E'_D + E''_D + E_m = \eta_c \quad (I.24)$$

A partir de traitement de Van Rysselberghe, relatif à l'étude des réactions électrochimiques aux interfaces des électrodes métalliques ; basée sur la thermodynamique des processus irréversibles ; C. Gavach a transposé ce modèle dans le cas où un seul ion traverse l'interface solution-membrane liquide (**Taky.1991**). Son hypothèse de départ était que lorsqu'un courant passe pendant un temps très court à travers cette interface, il n'apparaît pas de modifications importantes dans le profil de concentration. Le courant est alors transféré par un seul ion ( $t_i = 1$ ) qui détermine le potentiel. Dans ce cas, la surtension qui apparaît ne peut provenir que du transfert ionique ; c'est à dire de la réaction :



L'application du traitement thermodynamique aboutit à :

$$\eta_{ti} = \frac{1}{z_i F} \left( \bar{\mu}_i^s - \bar{\mu}_i^m \right)$$

Les  $\bar{\mu}$  sont les potentiels électrochimiques de l'ion " i " dans la phase membrane et dans la solution.

Tout au long de la durée ( $\Delta t$ ) ainsi, à chaque créneau de courant va correspondre une valeur de ( $\Delta V$ ). Pour de fortes densités de courant ; le  $\Delta V$  mesuré n'est qu'une valeur moyenne. Cela est dû à l'apparition des bruits électriques qui commencent à se manifester avant même d'atteindre le régime de polarisation et qui sont amplifiés par l'agitation.

### 1.5 Electrolyse.

#### 1.5.1 Principe de fonctionnement

La technique séparative la plus répandue utilisant des MEIs est l'électrodialyse (**Brun 1989; Audinos 1997 ; Park, Ji-Suk et al .2007; Strathmann. 2010**) . Le transfert de matière se produit par un champ électrique orthogonal au plan des membranes est appliqué à l'aide d'électrodes parallèles aux membranes. Sous l'effet du champ, les ions se déplacent respectivement vers l'anode ou vers la cathode. Des MECs et des MEAs sont disposés de manière alternée dans un électrodialyseur afin de créer des compartiments de dilution (*diluats*) et des compartiments de concentration (*concentrats*). Les MEAs bloquent les cations et laissent passer les anions, par contre, ces derniers sont bloqués par les MECs qui laissent

passer les cations. Les solutions sont renouvelées dans les compartiments par une circulation forcée parallèle au plan des membranes.

Le principe de l'électrodialyse conventionnelle est illustré sur la figure 1.4. Les électrodialyseurs reproduisent généralement en plusieurs exemplaires l'appareillage élémentaire MEC-MEA-MEC (Lee.Hang-Joo et al .2002 ; Strathmann .H.2010).

Le passage du courant à travers le système se traduit par des réactions d'électrolyse aux électrodes. Les deux compartiments où sont localisées les électrodes sont séparés des compartiments *concentrats* et *diluats* et ne forment qu'un seul circuit commun permettant de recombinaison des produits d'électrodes. Ceux-ci sont ainsi isolés des milieux traités.

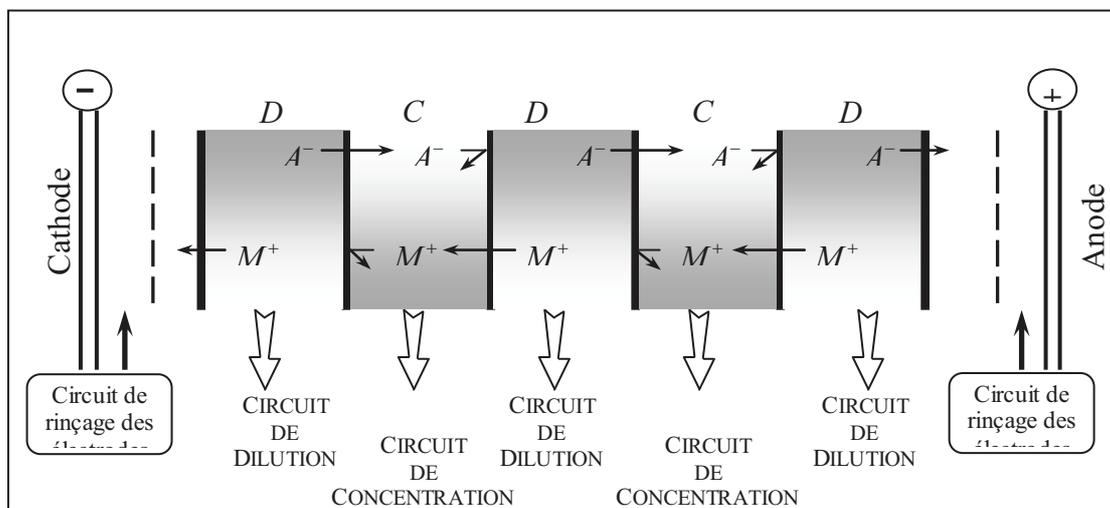


Figure 1.4 : Principe de l'électrodialyse d'une solution de sel  $M^+ A^-$  (Kemperman. 2000).

### 1.5.2 Les membranes bipolaires

**Principe :** Bien que déjà connu depuis le milieu des années cinquante (Strathmann, 1993 ; Wilhelm Friedrich Georg, 2001) un intérêt considérable a été porté dans la décennie dernière à un type spécial de membranes échangeuse d'ion, qui sont les membranes bipolaires.

Le principe des membranes bipolaires est schématiquement montré dans la figure (1.5). Supposons une membrane échangeuse de cation et une membrane échangeuse d'anions sont placées entre deux électrodes, la figure (1.7A) Sous l'influence d'un champ électrique, les ions de l'électrolyte sont extraits du compartiment entre les deux membranes (semblable à un compartiment de dessalement dans l'électrodialyse). Quand tous les ions de sel sont enlevés, les seuls ions qui peuvent transporter le courant dans ce compartiment sont les protons et les ions hydroxyl qui sont présents dans l'eau déionisée à une concentration d'environ  $10^{-7}$  mol/l (la figure (1.7B)). La conductivité d'eau déionisée est très basse et pour réduire la résistance

## Chapitre 1 : Généralités sur les systèmes électromembranaires.

électrique élevée de cette couche entre les deux membranes, elles doivent être placés très proche l'une de l'autre, formant ainsi une membrane bipolaire comme illustré dans la figure (1.7C) Les protons et les ions hydroxyl migrent de la membrane bipolaire sous l'influence du champ électrique appliqué dans la direction opposée. Les protons et des ions hydroxyl enlevés de l'interphase sont régénérés selon l'équilibre de dissociation d'eau. L'eau ainsi enlevée de l'interphase est remplacée de nouveau par l'eau se diffusant des solutions extérieures à travers les couches sélectives vers la région d'interphase où les deux couches chargées se rencontrent. La caractéristique intéressante des membranes bipolaires est, comme on le montreront dans Chap.4, que la dissociation d'eau se produit plus rapidement que celle d'un équilibre ordinaire de dissociation d'eau.

### Exigences bipolaires de membrane et préparation

Les membranes bipolaires devraient présenter les exigences suivantes :

- Une haute capacité de dissociation de l'eau,
- Une faible résistance électrique aux densités de courants élevés, haute perm sélectivité aussi bien qu'une bonne stabilité mécanique et chimique pour avoir une long durée de vie sous des conditions de fonctionnement (Strathmann et al ; 1993 ;2004 ; 2010)

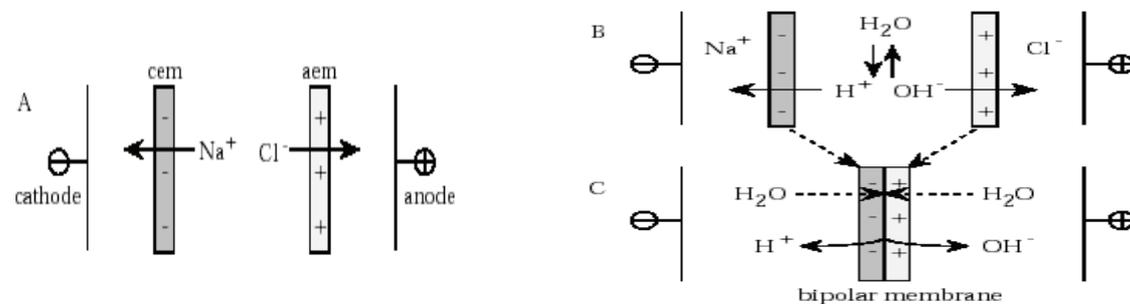


Figure 1.5 : Le principe d'une membrane bipolaire (Kemperman. 2000 ; Wilhelm, 2001) .

### Applications des membranes bipolaires .

La combinaison de la caractéristique de dissociation d'eau des membranes bipolaires et membranes échangeuses d'anion et échangeuses peut être utilisée pour produire des acides et des bases à partir de la solution du sel correspondant. Ce processus est illustré sur dans la figure 1. 6.

Cette figure montre des membranes échangeuse de cation et des membranes échangeuse d'anion et une membrane bipolaire arrangée en parallèle entre deux électrodes pour former des compartiments individuels. Si une solution de sel est introduite entre la membrane échangeuse de d'anion et cation, les cations du sel migrera vers la cathode, en traversant la membrane échangeuse de cation et forme une base avec les ions hydroxyl qui sont formés dans la membrane bipolaire et se transporte vers l'anode. De l'autre côté de la membrane bipolaire, qui est dirigée vers la cathode, les protons, qui sont formés simultanément avec les ions hydroxyl, forme un acide avec les anions migrant de la solution du sel vers l'anode à travers la membrane échangeuse d'anions. Le résultat net du processus illustré dans la figure (1. 6) est la production d'un acide et d'une base de la solution de sel correspondant dans un arrangement d'une cellule d'électrodialyse composée de trois compartiments individuels. Comme dans l'électrodialyse conventionnelle, les trois unités de compartiment peuvent être empilées entre une seule paire d'électrodes.

Les membranes bipolaires ont un intérêt considérable parce que leur capacité de dissociation de l'eau est un processus énergétiquement efficace pour produire des acides et des bases. La différence de potentielle théorique à travers la membrane bipolaire, 100% permselective, pour la génération d'une solution une fois molaire d'acide et de base à 25 °C est de 0.83 volts (**Krol .1997**). La différence de potentielle réelle à travers la membrane bipolaire est plus élevée que cette valeur théorique à cause des effets irréversibles dus à la résistance électrique des couches d'échange d'anion et des couches échangeuses d'anions et la région d'interphase de la membrane.

Une méthode alternative de produire des acides et des bases est l'électrolyse dans laquelle l'eau est décomposée par des réactions d'électrode pour obtenir  $H^+$  et  $OH^-$ . Comparé à l'électrolyse la production électro dialytique d'acides et des bases avec des membranes bipolaires a plusieurs avantages (**Krol.1997**).

La construction de la cellule unitaire pour la dissociation électro dialytique d'eau est simple. Un grand nombre de membranes est assemblé entre un jeu d'électrodes. Au contraire, l'électrolyse nécessite un jeu d'électrodes pour chaque cellule unitaire, conduisant aux coûts élevés des électrodes et des connexions électriques.

En addition, l'électrolyse exige assez d'énergie, à cause de la coproduction des gaz d'oxygène et d'hydrogène aux électrodes. Le besoin en énergie théorique pour la production d'acide et de la base par l'électrolyse dépend du sel utilisé; pour la plupart des sels le potentiel théorique pour produire un acide et une base une fois molaire varie entre 2.1 et 2.2 volts à

## Chapitre 1 : Généralités sur les systèmes électromembranaires.

25°C (Strathmann, 1992). L'avantage de l'électrolyse est l'obtention de concentrations importantes et les puretés élevées de l'acide et de la base selon Raucq D. et al. D'après (Krol, 1997).

La production des solutions d'acide et de base avec les membranes bipolaires offre un large champ d'applications. Une vue d'ensemble de possibilités d'applications dans le domaine du contrôle de pollution, le rétablissement de ressource et le traitement de produit chimique peut être trouvée dans la référence (Mani 1991). Malgré les nombreuses possibilités qui ont été identifiées, l'électrodialyse avec des membranes bipolaires est toujours en phase de développement.

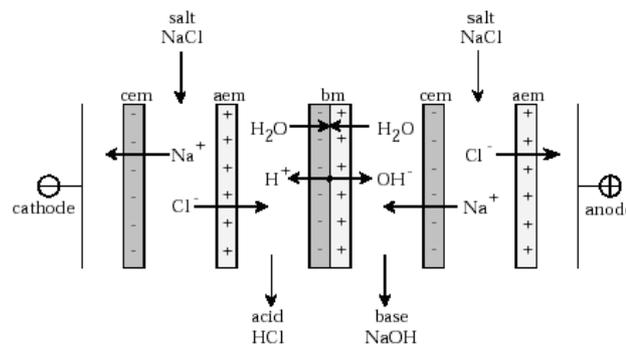


Figure 1.6: La production d'acide et de base avec une membrane bipolaire (Strathmann, et al. 1993 ; 2010 ; Kemperman.2000).

Tableau 1. 2: Les principales applications des membranes échangeuses d'ions et des membranes bipolaires (Strathmann 1993 ; Bazinet et al. 1998).

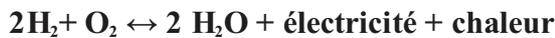
Procédé	Electrodialyse conventionnelle	Electro-électrodialyse	Electrodialyse à membranes bipolaires
Type de montage	MEA ↓ MEC	MEA ↓ MEC	MEA ↓ MBP ↓ MEC
Applications	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Dessalement d'eaux saumâtres</li> <li>- production de sel à partir d'eau de mer</li> <li>- Désacidification de jus de fruits</li> <li>- Déminéralisation de lactosérum</li> <li>- Reconcentration d'acides résiduels</li> <li>- Dénitration d'eaux potables</li> <li>- Double décomposition de sel.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Purification d'acide ou de base</li> <li>- Traitement de bains de décapage d'aciers inoxydables</li> <li>- Régénération d'acide sulfurique pour l'industrie papetière</li> <li>- Traitement de solutions de sels provenant de la régénération d'échangeurs d'ions.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Récupération des acides et des métaux par dépôt</li> <li>- Production d'acide et de base à partir d'un sel</li> <li>- Electrosynthèses organiques ou minérales</li> <li>- Séparation d'électrolytes : procédé chlore-soude, synthèse organique, électrolyse de l'eau.</li> </ul>

**I.6 Les piles à combustibles.**

Une pile à combustible (PAC) est un dispositif électrochimique, qui peut convertir en continu l'énergie chimique d'un combustible et un oxydant en énergie électrique (Eaton Brandon M. 2001 ; Rayment Chris & Sherwin Scott 2003, Ralliers 2011).

**1.6.1 Principe de fonctionnement**

Une pile à combustible est un dispositif qui utilise de l'hydrogène comme carburant pour produire des électrons, des protons, la chaleur et de l'eau. Le principe de la pile à combustible est l'inverse d'une électrolyse. Elle est basée sur la réaction de combustion simple donnée par l'équation suivante :



Une pile à combustible produit une tension électrique d'environ 0,7 à 0,8 volt, selon la charge (densité de courant) et produit de la chaleur. Il existe plusieurs types de piles à combustible basés sur cette réaction-bilan (Brandon M. Eaton 2001) ils se distinguent par la nature de l'électrolyte et des matériaux d'électrode et par la température de fonctionnement.

**1.6.2 Les différents types de piles à combustible.**

Les technologies des piles à combustible sont variées, mais les plus prometteuses sont sans doute la technologie à membranes échangeuses de protons (PEM-FC) et celle à oxydes solides (SO-FC). Jusqu'à présent les premières fonctionnent à basse température (<80°C) et les secondes à hautes températures (>600°C).

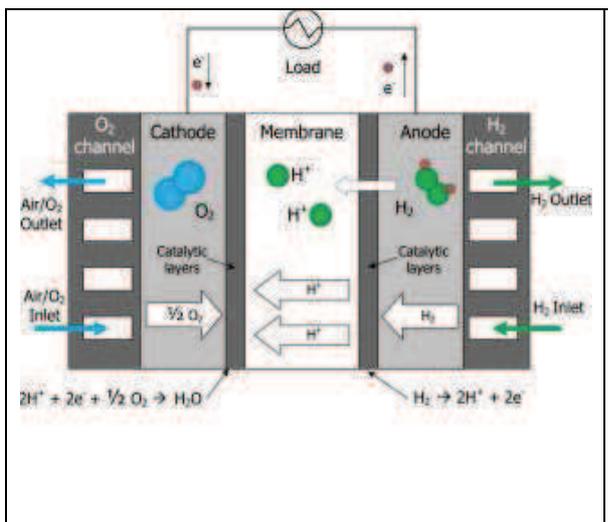


Figure 1.7 : Représentation schématique d'une pile PEMFC.

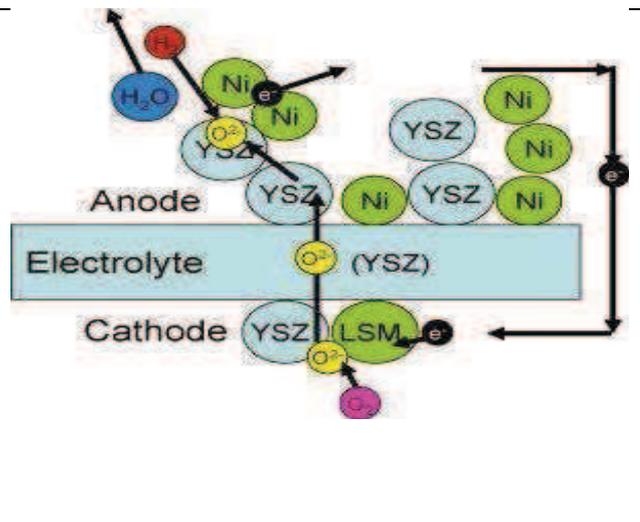


Figure 1.8: Représentation schématique d'une pile SOFC.

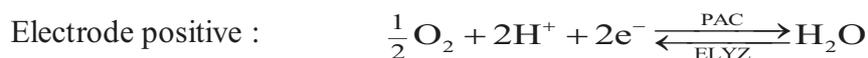
Les phénomènes de transport de masse qui ont lieu dans les deux types de générateurs sont illustrés au Chap .2.

### 1.6.1.1 La pile à membrane échangeuse de protons(PEMFC).

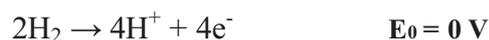
Elle est appelée PEMFC pour «Proton Exchange Membrane Fuel Cell»(**Brett Christopher & Brett Oliveira 1994; Rayment Chris & Sherwin Scott 2003**).L'électrolyte est une membrane polymère mince généralement per fluorée (Fig.1.1),sur laquelle sont greffés des groupements sulfonates ( $\text{SO}_3^-$ ) et qui permet le passage des protons  $\text{H}^+$ . La membrane de référence est aujourd'hui la Nafion (Du Pont® Co (USA)) (**Strathmann 2010**) qui est onéreuse et fonctionne à une température de 60 à 90 °C et à des pressions comprises entre 1 et 5 bars. Une pile à combustible à membrane échangeuse de protons comporte.

- Deux plaques bipolaires : une pour distribuer l'hydrogène. Et une autre pour distribuer l'oxygène et évacuer l'eau ;
- Deux électrodes : une anode et une cathode pour faire circuler le courant électrique ;
- Une membrane échangeuse de protons faisant fonction d'électrolyte : bloque le passage des électrons et laisse passer les ions  $\text{H}^+$  ;
- Des catalyseurs (platine) : accélèrent les réactions entre les gaz .

Comme dans tout composant électrochimique, ce sont en fait deux demi-réactions qui prennent place au sein du composant de type PEM.



L'hydrogène entre par la plaque bipolaire gauche. Arrivé à l'anode, le dihydrogène ( $\text{H}_2$ ) se dissocie (oxydation) en protons et en électrons selon :



Les protons traversent alors la membrane, mais les électrons, bloqués, sont contraints d'emprunter un circuit extérieur, ce qui va générer un courant électrique. Les ions hydronium associés aux molécules d'eau se déplacent dans l'eau qui remplit les nano-pores, assistée par des groupes sulfonates sur les parois des pores.

À la cathode, les protons, les électrons, et du dioxygène (pur ou provenant de l'air) se rencontrent pour former de l'eau selon :  $4\text{H}^+ + 4\text{e}^- + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$   $E_0 = 1.23 \text{ V}$ .

La combinaison de ces deux demi réactions donne la réaction inverse de l'électrolyse de l'eau :  $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$   $E_0 = 1.23 \text{ V}$ .

### **1.6.1.2 La pile à oxyde solide (SOFC).**

Le principe est similaire. La seule différence est que la membrane échangeuse de protons est remplacée par une autre membrane céramique appelée "membrane à oxyde solide". Dans ce type de générateur appelé SOFC pour «Solid Oxide Fuel Cell», l'électrolyte solide est une membrane céramique en zircone yttrée (Wang,2006 ; ] qui est un conducteur ionique à haute température pour les ions oxydes  $\text{O}^{2-}$ . On a alors  $t \approx 1$ . La température de fonctionnement est comprise entre 750 et 1 000. Les molécules dans la pile à combustible ne vont alors pas réagir de la même façon. Dans un premier temps, l'hydrogène entre par la plaque bipolaire gauche et arrive sur l'anode. Là, l'hydrogène se dissocie :  $2\text{H}_2 \rightarrow 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$ .

- Les électrons ( $\text{e}^-$ ) empruntent un circuit extérieur, mais les ions  $\text{H}^+$  (protons), au lieu de traverser la membrane, restent sur l'électrode.
- Après avoir traversé les dipôles, les électrons rejoignent la cathode chargée en dioxygène. Les deux molécules vont former un assemblage d'anions appelés ions oxyde ( $\text{O}^{2-}$ ) à la cathode :  $\text{O}_2 + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{O}^{2-}$ .
- Les ions  $\text{O}^{2-}$  traversent la membrane et se combinent avec les ions  $\text{H}^+$  pour former de l'eau à l'anode selon :  $4\text{H}^+ + 2\text{O}^{2-} \leftrightarrow 2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ .

## **CONCLUSION.**

Dans ce premier chapitre, nous avons décrit succinctement les différents types des membranes échangeuses d'ions et les procédés électro membranaires ; les utilisant. Ensuite, nous avons défini les principales caractéristiques physico-chimiques de ces membranes en présence ou en l'absence de transfert de matière.

Dans la dernière partie de ce chapitre, nous avons présenté le principe de fonctionnement des piles à combustible types PEMFC et SOFC.

**CHAPITRE 2 :**  
**LES MODELES THEORIQUES DU**  
**TRANSPORT DANS LES SYSTEMES**  
**ELECTROMEMBRANAIRES.**

**Chapitre 2:**  
**LES MODELES THEORIQUES DU TRANSPORT DANS LES SYSTEMES**  
**ELECTROMEMBRANAIRES**

**2.1 Les théories du transport membranaires**

L'étude du transfert de matière à travers une membrane est basée sur l'évaluation des flux des différentes espèces qui la traversent, il en est de même pour l'étude du transport en solution. Il existe plusieurs théories permettant de décrire ces flux et le plus souvent de les relier aux forces de transfert. Généralement, on suppose que le transfert se fait à travers des systèmes isothermes, bien qu'il existe de nombreux cas où cette hypothèse n'est pas vérifiée, les gradients de température pouvant alors donner lieu à de nouvelles forces de transfert.

L'étude fondamentale des phénomènes de transfert dans les membranes peut se faire selon des théories différentes

- Théorie basée sur les équations d'électro diffusion de Nernst-Planck (**Brumleve & Buck 1978 ; Bard & Faulkner 1983**).
- Théorie basée sur la thermodynamique des processus irréversibles : Formalisme de la thermodynamique des processus irréversibles ou T.P.I. (**Narebska & Koter 1987**).
- Théorie cinétique : Approche quantique-Modèle d'Eyring et théorie des vitesses absolues.
- Autres théories : Formalisme de friction – approche de Spiegler, Approche basée sur les équations de Stefan-Maxwell).

**2.1.1 Théorie de Nernst-Planck**

Le plus souvent, dans l'étude des procédés électro membranaires, il est fait appel aux équations dites de Nernst-Planck pour l'analyse des flux des espèces chargées (**Brumleve & Buck 1978 ; Buck 1984 ; Helfferich 1995**). W. Nernst et P. Planck (**Lakshminarayanaiah 1969 ; Bard & Faulkner 1983**) ont été les premiers à considérer, dès la fin du siècle dernier, que le transport des ions se faisait sous l'action de plusieurs forces motrices. Les équations de Nernst-Planck traduisent le fait que le flux ionique molaire total  $J_i$  d'une espèce  $i$  est la somme de plusieurs flux ;

$\overrightarrow{J_i^{mig}}$  de migration  $\overrightarrow{J_i^{conv}}$  de convection et  $\overrightarrow{J_i^{diff}}$  de diffusion. Le flux de diffusion  $\overrightarrow{J_i^{diff}}$  d'une espèce  $i$  est donné par la loi de Fick :

$$\overrightarrow{J}_i = -D_i \overrightarrow{\text{grad}} C_i \quad (2.1.1)$$

Qui traduit le fait que les ions se déplacent naturellement par diffusion, des milieux les plus concentrés, vers les milieux les plus concentrés.  $D_i$  est le coefficient de diffusion de l'ion  $i$ , il dépend de la nature, du milieu dans lequel il diffuse et d'autres paramètres, tels que les températures. En toute rigueur la loi de Fick seule ne s'applique qu'à des solutions moléculaires donc de charge électrique nulle.

Dans le cas où les espèces qui se déplacent sont chargées, il faut alors tenir compte de

l'influence du champ électrique  $\vec{E} = -\text{grad}\phi$  où  $\phi$  est le potentiel électrique local. Donc le flux d'électro-migration  $\vec{J}_i^{mig}$  de l'espèce  $i$  est exprimé par la relation suivante :

$$\vec{J}_i^{mig} = z_i F u_i C_i \vec{E} \quad (2.1.2)$$

Où la mobilité  $u_i$  est souvent calculée à l'aide de la relation de Nernst-Einstein qui donne la relation entre la mobilité et le coefficient de diffusion  $D_i$  de l'espèce  $i$ . Cette relation s'écrit :

$$u_i RT = D_i \quad (2.1.2.a)$$

Enfin, si le milieu dans lequel se déplace l'espèce  $i$  est animé d'une vitesse barycentrique  $\vec{V}$ ,

nous serons amenés à tenir compte du flux de convection  $\vec{J}_i^{conv}$  défini par :

$$\vec{J}_i^{conv} = C_i \vec{V} \quad (2.1.3)$$

Le flux total de l'espèce  $i$  est la somme des trois flux définis ci-dessous ; soit :

$$\vec{J}_i = \vec{J}_i^{diff} + \vec{J}_i^{mig} + \vec{J}_i^{conv} \quad (2.1.4)$$

Si nous développerons, il vient :

$$\vec{J}_i = -D_i \text{grad} C_i + z_i \frac{-}{RT} C_i \vec{E} + C_i \vec{V} \quad (2.1.5)$$

L'équation ainsi obtenue est l'équation de Nernst-Planck appliquée aux milieux dilués (**Bard & Faulkner 1983**). Cette équation peut être modifiée pour pouvoir tenir en compte de la non-idéalité de la solution et de la variation de la mobilité avec la concentration. L'équation de Nernst-Planck précédente peut se mettre sous la forme générale :

$$\vec{J}_i = -D_i \text{grad} \mu_i + C_i \vec{V} \quad (2.1.6)$$

Où le potentiel électrochimique de l'ion défini dans le cas d'une solution idéale par :

$$\mu_i^{-ideal} = \mu_i^{-0} + RT \ln C_i + z_i F \phi \quad (2.1.7)$$

Cependant, si la solution n'est pas idéale, le potentiel électrochimique devient :

$$\mu_i = \mu_i^{-0} + RT \ln a_i + z_i F \phi \quad (2.1.8)$$

Où  $a_i = \gamma_i C_i$  est l'activité de l'ion  $i$ . Il s'ensuit que l'équation de Nernst-Planck, dans le cas où le coefficient d'activité  $\gamma_i$  est fonction de la position, devient :

$$\vec{J}_i = -D_i \overrightarrow{\text{grad}} \mu_i + C_i \vec{v} \quad (2.1.9)$$

On peut généraliser la notion de potentiel électrochimique et tenir compte par exemple des forces de position. Une formulation étendue des équations de Nernst-Planck peut en être obtenue avec :

$$\vec{J}_i = -D_i \left[ \overrightarrow{\text{grad}} a_i + z_i C_i \frac{\overrightarrow{\text{grad}} \phi}{RT} + z_i C_i \frac{\overrightarrow{\text{grad}} p}{RT} \left( \frac{\bar{v}_i}{M_i} - \frac{z_i}{M_s} \bar{v}_s \right) \right] + C_i \vec{v} \quad (2.1.10)$$

$\bar{v}_i, \bar{v}_s$  sont respectivement les volumes partiels molaires de l'espèce  $i$  et du solvant ;  $p$  est la pression locale ;  $M_i$  et  $M_s$  sont respectivement les masses moléculaires de l'espèce  $i$  et du solvant.

Les équations de Nernst-Planck permettent de décrire assez simplement le déplacement des ions sous l'effet de certaines forces de transfert. Cependant, elles ne reflètent qu'imparfaitement le transport des espèces pour les raisons suivantes (**Brumleve & Buck 1978**). L'une des principales limitations des équations de Nernst-Planck se trouve dans la définition des coefficients de proportionnalité-mobilité, coefficients de diffusion, etc....pour lesquels on ne peut pas trouver de définition microscopique. Le plus souvent le nombre de paramètres connus réduit à l'expression du coefficient de diffusion  $D_i$ .

- Les ions sont censés être assimilables à des particules, or leurs dimensions sont finies. Ainsi, les équations de Nernst-Planck ne peuvent décrire le transport des espèces sur des régions comparables en taille avec celles des ions. Plus exactement pour des distances comparables à la longueur de DEBYE du système
- Elles ne peuvent pas rendre compte de l'existence de barrières d'énergie discrètes ou de cinétique de transfert local.
- Elles ne tiennent pas en compte des phénomènes de couplage ou de friction.

L'utilisation d'autres modèles peut pallier certains des aspects décrits présentés ci-dessus.

### **2.1.2. Formalisme de la thermodynamique des processus irréversibles ou T.P.I**

La description des flux par le bilan de la thermodynamique des processus irréversibles repose sur le principe qu'un flux d'une substance donnée est proportionnel à une force de transfert. Si une seule force de flux  $\vec{X}$  agit sur une espèce quelconque de particules, le flux correspond est donné par (**Lakshminarayanaiah 1969**).

$$\vec{J} = L\vec{X} \quad (2.1.11)$$

Où L est un coefficient phénoménologique qui est ici une quantité scalaire. ONSAGER a généralisé cette définition pour inclure le cas où l'on a N flux de N quantités thermodynamiques qui sont le résultat de N forces différentes. Si l'on suppose que le système n'est pas trop éloigné de l'équation, les flux  $\vec{J}_i$  sont des fonctions linéaires des forces de transfert et il est alors possible d'en déduire l'équation phénoménologique suivante :

$$\vec{J}_i = \sum_l L_{il} \vec{X}_l \quad (2.1.12)$$

ONSAGER a fait l'hypothèse selon laquelle la matrice carrée des coefficients phénoménologiques devrait être symétrique (**Brennet 1980 ; Strathmann 2004**).

$$\begin{bmatrix} L_{1,1} & L_{1,2} \dots & L_{1,N} \\ L_{2,1} & L_{2,1} \dots & L_{2,N} \\ \cdot & & \\ \cdot & & \\ L_{N,1} & L_{N,2} \dots & L_{N,N} \end{bmatrix} \quad (2.1.13)$$

Ce qui conduit à vérifier la relation de réciprocité entre les coefficients:

$$L_{i,l} = L_{l,i} \quad (2.1.14)$$

L'un des avantages de la T.P.I. est de pouvoir relier les coefficients à des gradients mesurables expérimentalement. Elle autorise de plus l'existence de coefficients croisés traduisant l'interdépendance des mouvements des différentes espèces suite à des interactions. Elle ne requiert pas d'interprétation microscopique des coefficients qui sont phénoménologiques.

### 2.1.3. Approche quantique-Modèle d'Eyring et théorie des vitesses absolues

Cette approche permet d'aborder le transport dans la membrane d'une manière à la fois énergétique et statistique, la première description a été faite par EYRING d'après (**Sistat 1997**). Le déplacement à travers l'échangeur d'ions peut être vu comme le franchissement d'une série de barrière d'énergie. On peut définir la constante de vitesse  $k_v$  correspondant au franchissement d'une barrière de potentiel de la manière suivante :

$$k_v = \frac{k_B T}{h} A \exp\left(\frac{-\Delta H^*}{RT}\right) \quad (2.1.15)$$

Où  $\Delta H^*$  représente l'enthalpie d'activation, A est un facteur qui dépend du changement d'entropie et d'un coefficient de transmission. Les paramètres ;  $k_B$ , T et h ont leurs

signification habituelle, c'est-à-dire respectivement la constante de Boltzman, la température et la constante de Planck. Le flux de particules franchissant, dans un sens fixé, une barrière d'épaisseur  $d$ , est donné par :

$$\vec{J}_i = c_i d_i \vec{k}_v \quad (2.1.16)$$

Considérons une suite de  $N$  barrières disposées à des distances  $d$  égales et dont les constantes de vitesse sont homogènes et toutes égales à  $k_v^0$ . En l'absence de forces extérieures, si la membrane sépare deux milieux de concentration  $C_{\text{gauche}}$  et  $C_{\text{droite}}$ , le flux s'écrit :

$$J = \frac{dk_v^0}{N} (C_{\text{gauche}} - C_{\text{droite}}) \quad (2.1.17)$$

On retrouve l'équation de diffusion.

Si une force extérieure, prenant localement la valeur  $F_i$  au niveau de la  $i$ -ième barrière, vient modifier l'énergie nécessaire au franchissement de cette barrière, les coefficients d'échange devront être modifiés comme suit :

$$\vec{k}_v = \vec{k}_{vi} \exp\left(\frac{W_i}{2RT}\right) \quad (2.1.18)$$

$$\bar{k}_v = \bar{k}_{vi} \exp\left(\frac{W_i}{2RT}\right) \quad (2.1.19)$$

Avec

$$W_i = 2 \int_{x_i}^{x_i+d/2} F_i(x) dx \quad (2.1.20)$$

La dissymétrie induite par la force extérieure dans le franchissement des barrières sera à l'origine d'un flux de particules. De nombreuses forces extérieures peuvent engendrer le transfert ; champ électrique, gradient de pression, force de friction. Le tableau 2.1. Donne l'expression de quelques unes de ces forces.

Tableau 2.1 : Les Expressions de quelques forces extérieures applicables au transfert.  $E$  est le Champ électrique,  $p$  est la pression,  $f_k$  est un coefficient de friction,  $J_v$  est le flux volumique

Force	Type
$F_i = z_k F E$	Champ électrique
$F_i = - V_k \nabla P$	Gradient de pression
$F_i = f_k J_v$	Force de friction

#### 2.1.4. Autre formalismes

##### 2.1.4. Formalisme de friction – approche de Spiegler

La part est Une description macroscopique du transfert ionique a été développée par Spiegler (Spiegler 1958 ; Sifat 1997). Elle repose sur une analogie avec la mécanique classique, ce qui Spiegler appelle improprement frottement représente ici l'échangeur d'énergie entre les espèces lors du mouvement. Les frottements ainsi définies ne désignent pas forcément une dissipation d'énergie sous forme de chaleur comme on pourrait l'attendre sous leurs acceptions classiques. En effet, la dissipation sous forme d'énergie thermique est supposée nulle, les frottements représentent le résultat macroscopique des interactions moléculaires au niveau microscopique.

L'état énergétique d'une espèce est la somme de différentes énergies potentielles.

$$W_{\text{tot}} = W_p + W_T + W_\phi + \mu_k$$

- $W_p$  dépend de la pression P
- $W_T$  dépend de la température T
- $W_\phi$  dépend du potentiel électrique
- $\mu_k$  dépend de la concentration  $C_i$  des espèces i

Le potentiel chimique est donné par :

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (2.1.21)$$

où  $a_i$  est l'activité de l'ion i égale à  $\gamma_i C_i$ .  $\gamma_i$  est le coefficient d'activité de l'espèce i.

Si l'énergie potentielle de l'espèce i est fonction de la position, il apparaîtra une force motrice généralisée  $F_i$  tendant à amener l'ion i vers un état – ou position- de plus faible énergie potentielle. Pour un transfert isotherme monodimensionnel, la force généralisée sera définie par la relation :

$$F_i dx = -dW_{\text{tot}}^i = -d\mu_i \quad (2.1.22)$$

$\mu_i$  étant le potentiel électrochimique de l'ion i.

Pour un transport tridimensionnel, on peut l'écrire sous forme:

$$F_i dx = -\overline{\text{grad}}\mu_i \quad (2.1.23)$$

L'existence d'un état stationnaire pour le transport sous l'influence d'une force généralisée implique l'existence d'une force d'interaction –les frottements – entre les particules et le milieu dans lequel elles se déplacent. Dans l'état stationnaire, où la vitesse de transfert est constante, la force est compensée par la force d'interaction, ce qui s'écrit

$$F_i = -F_i'$$

Si la force d'interaction est indépendante du type d'ion qui se déplace, le transfert est simple. Dans le cas contraire, si les interactions sont différentes pour chaque espèce et qu'il existe des interactions entre les différents ions, les transferts sont dites couplés. Pour les transferts simples la force d'interaction avec le milieu est proportionnelle à la vitesse relative  $v_i$  de l'espèce  $i$  par rapport au milieu dans lequel elle se déplace. Ainsi,

$$F_i' = f_i v_i \quad (2.1.24)$$

Où  $f_i$  est le coefficient de friction.

La vitesse  $v_i$  peut être déduite de la valeur du flux ionique molaire de l'ion  $i$ .

$j_i = C_i v_i$  nous tirons la valeur de la vitesse en fonction du flux et par suite nous pouvons en déduire l'expression de la force d'interaction :

$$F_i^f = \frac{f_i J_i}{C_i} \quad (2.1.24a)$$

Pour un transfert couplé, les forces d'interaction sont aussi fonction des vitesses des espèces les unes par rapport aux autres. Pour deux espèces  $i$  et  $l$  nous trouvons :

$$F_{il} = -f_{il}(v_i - v_l) \quad (2.1.25)$$

Le facteur  $F_{il}$  est fonction de la concentration de l'espèce  $l$ . Spiegler a supposé que l'on pouvait écrire cela sous forme.  $F_{il} = K_{li}$

La réciproque des forces d'interaction nécessite d'avoir l'égalité:

$$K_{il} = K_{li} \quad (2.1.26)$$

Dans l'état stationnaire, la force motrice généralisée s'exerçant sur une espèce  $i$  doit être rigoureusement compensée par les forces d'interaction avec les autres particules et le milieu. Il vient pour un mélange de  $N$  particules:

$$F_i = -\sum_{i=1}^N F_{il} \quad (2.1.27)$$

Que l'on peut développer pour expliquer tous les termes en:

$$-\overrightarrow{\text{grad}}\mu_i - z_i \text{grad}\Phi - V_i \text{grad}P = \sum_{i=1}^N C_i K_{il} \left( \frac{J_i}{C_i} - \frac{J_l}{C_l} \right) \quad (2.1.28)$$

Ceci bien entendu dans le cas d'un transfert isotherme. Le formalisme de Spiegler permet d'introduire des coefficients de couplage dans des équations de transfert macroscopique d'expression simple. Cependant, pour l'analyse de phénomènes transitoires, le traitement des équations basées sur le modèle de friction pose un certain nombre de problèmes.

Il existe d'autres manières d'appréhender le transport des ions dans les systèmes électrochimique. L'approche par les équations de Stefan-Maxwel en est un exemple (Schaetzel Pierre& Bernard Auclair 1988).

## 2.2 Les modèles du transport dans les systèmes électro membranaires .

### 2.2.1 Les modèles 1D de la courbe courant potentiel (I-V).

Les phénomènes de transfert de masse dans le système membrane-sélectif d'ion solution sous l'application d'un gradient de potentiel électrique sont appelés processus électromembranaires. Les membranes échangeuses d'ions ont été utilisées dans une variété d'applications pratiques telles que la technologie des piles à combustibles, dialyse et électrodialyse (Kobuchi et al. 1986; Chris Rayment & Scott Sherwin 2003; Strathmann 2010). Pour ces applications, les courbes courant-tension des membranes échangeuses d'ions revêtent une très grande importance elles reflètent non seulement les caractéristiques de transport d'ions, mais aussi le phénomène de polarisation de concentration ; densité de courant limite (Helfferich 1995 ; Krol 1997). Ainsi, les courbes I-V ont reçu beaucoup d'attention dans le domaine des membranes échangeuse d'ions. Spiegler déduit un modèle en supposant que la tension totale est la somme de la chute de tension ohmique et la chute de tension de concentration dans la membrane et les couches limites (Spiegler 1971) .

L'auteur Spiegler calcule la relation courant-potentiel d'une membrane échangeuse d'anions placée dans une solution d'électrolyte de valence 1-1(KCl) (Fig.2.1) .En se basant sur le modèle de Nernst-Planck et introduisant la chute de potentiel totale à travers la membrane  $\Delta E$  dans un système d'électrodialyse (Fig.2.2). L'auteur trouve la relation potentielle –courant donnée par l'équation mentionnée sur le Tableau 2. 2.

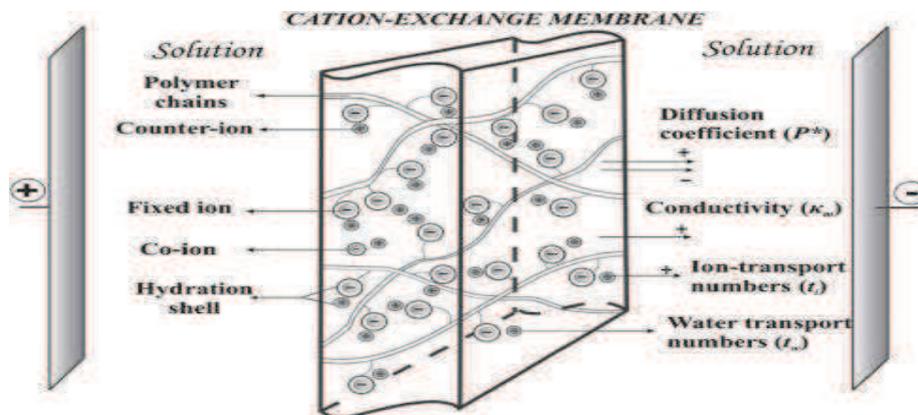


Figure 2.1 : Schéma d'un système électro membranaire (Berezina et al .2008).

**Mafé et Aguilera** étendent ce modèle par résolution numérique des équations de Nernst-Planck-Poisson en utilisant la méthode des différences finies. Les contributions de la membrane et les deux couches limites à la chute de potentiel total ont été évalués (**Aguilera et al. 1991 ; Mafé et al. 1988 (a) ; (b)**).

Dans le but de décrire la courbe  $i$ - $V$  relative aux systèmes membranaires, plusieurs auteurs ont essayé de simuler cette courbe en se basant, soit sur des hypothèses théoriques (**Rubinstein & Shtilman 1979 ; Selvey & Reiss 1985**) ou en faisant une analogie de ce système avec celui des semi-conducteurs type  $n$ - $p$  (**Mauro 1962 ; Bassiganana & Reiss 1983**) ou avec celui des interfaces métal-solution (**Forgacs et al. 1972 ; Tanioka**).

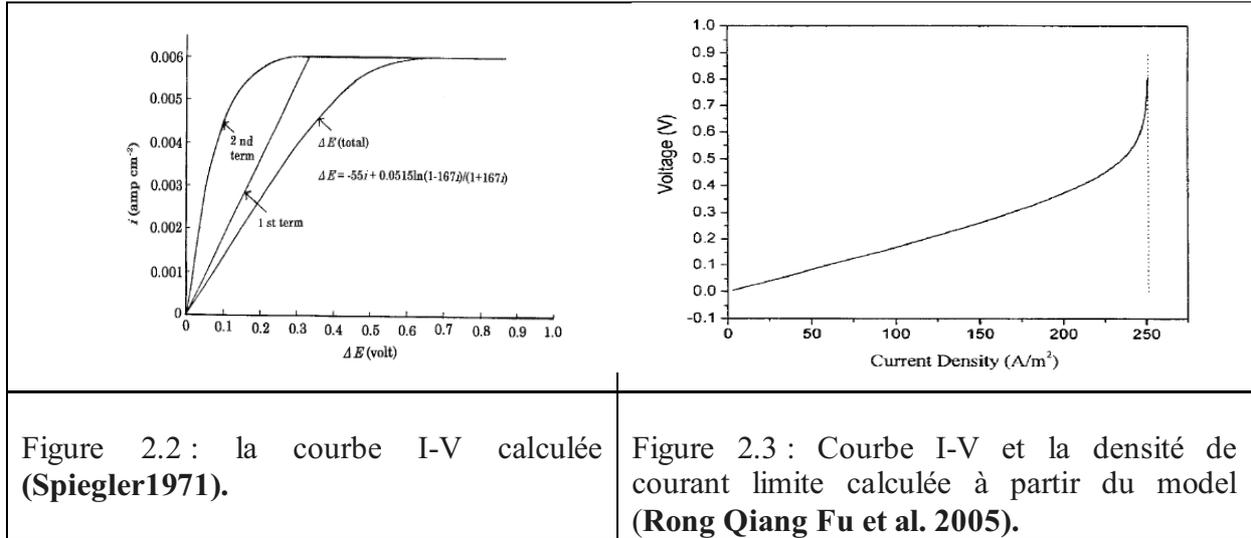
Basé sur les équations de Nernst-Planck des flux d'ions, un modèle simple a été proposé pour les courbes courant-tension d'une membrane échangeuse d'ions à la densité de courant égale ou inférieure à la densité de courant limite (**Rong Qiang Fu et al. 2005**).

La courbe courant-tension typique, calculée pour un courant imposé de ( $200 \text{ A/cm}^2$ ) et à partir des valeurs des paramètres de l'expression du modèle obtenu par ces auteurs, est représentée sur la Fig. 2.3.

L'analyse mathématique illustre l'influence des paramètres tels que la concentration de la solution, l'épaisseur de la couche limite de diffusion, le coefficient de diffusion et le nombre de transport dans la solution et dans la membrane sur les courbes courant-tension, ainsi que les profils de concentration et du potentiel en phase de membrane et dans les couches limites de diffusion.

L'effet des différents paramètres sur la densité de courant limite et sa compatibilité avec les expressions du courant limite bien connues est discutée. Ce travail peut être considéré comme un complément des études précédentes réalisées par Spiegler (**Spiegler 1971 et Aguilera (Aguilera et al. 1991)**).

Les courbes  $i$ - $v$  obtenues à l'aide de ce modèle présentent des saturations. Enfin, la densité de courant limite est atteinte qui est la densité de courant la plus élevée, si les autres effets, tels que la dissociation de l'eau, de l'instabilité hydrodynamique et électroconvection ne sont pas considérés.



**Modèle mathématique de I. RUBINSTEIN et L. SHTILMAN :**

I.RUBINSTEIN & L. SHTILMAN (Rubinstein & SHTILMAN 1977 ; 1979) ont établi un modèle mathématique afin d'une part, de rendre compte du rôle de l'établissement des zones de charges d'espace dans le développement de la polarisation de concentration et d'autre part d'expliquer la relation entre la théorie classique et la création des zones de charges d'espace.

Le modèle est basé sur les équations générales suivantes :

- les équations électro diffusion à l'état stationnaire sous la forme réduite qui sont les équations de NERNST-PLANCK sans convection.
- les équations de continuité :

$$\frac{\partial J_1}{\partial x} = 0 \tag{2.2.1}$$

- l'équation de POISSON :

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = -\sum_{i=1}^n Z_i \cdot C_i \tag{2.2.2}$$

- l'équation du courant électrique total :

$$I = \sum_{i=1}^n Z_i \cdot J_i \tag{2.2.3}$$

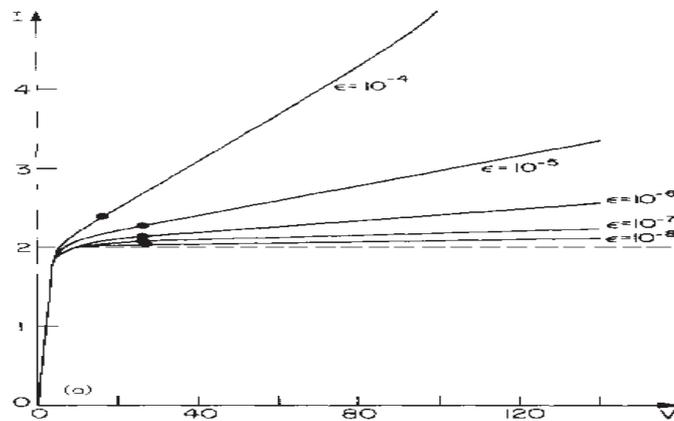
Les équations (2.2.4a-c) sont les équations clés de la théorie classique de la polarisation de concentration. L'équation (2.2.4a) représente le profil de concentration et l'équation (2.2.4b) représente le profil de potentiel. L'équation (2.2.4c) est l'équation de la courbe courant-poteniel..

$$P_K = \eta_k = 1 - \frac{1}{2}(j_K)X \tag{2.2.4a}$$

$$\varphi_K = \text{Ln} \left( 1 - \frac{1}{2} j_K \right) X \quad (2.2.4b)$$

$$j_K = 2 \left[ 1 - \exp \frac{1}{2} (\text{Ln}(P_1) - V) \right] = 2 \left[ 1 - \sqrt{P_1} e^{-V/2} \right] \quad (2.2.4c)$$

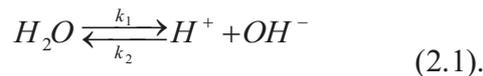
Il a été démontré sur la base d'un modèle théorique simple en 1D que la formation près de la membrane d'une région de charge de volume, qui se traduit par le remplacement de la condition de neutralité électrique par l'équation de Poisson, peut conduire au passage à travers la membrane des courants supérieurs au courant limite. Les courbes courant potentiel ayant la forme générale décrite ci-dessus (Fig.2.4) avec une inflexion, ont été obtenus en utilisant le calcul. Le comportement asymptotique de ces courbes a été étudié pour des potentiels élevés.



**Figure 2.4 : Courbes courant tension calculé d'une MEC (Rubinstein & Shtilman 1979).**

**Modèle diffusionnel et cinétique;Gnusin. 1998.**

Une membrane échangeuse d'ions est placée dans une solution d'un électrolyte de valence 1, 1 (fig2.1). Quand un courant supérieur au courant limite passe à travers la membrane, une couche limite non agitée est formé à la surface dessalée de la membrane et la réaction de dissociation de l'eau ci-dessous est générée dans la couche limite :



Où  $k_1$  et  $k_2$  sont les constantes d'équilibre, direct et inverse respectivement. Rubinstein et al. (Rubinstein et Shtilman al. 1977) ont discuté le transfert d'ions stationnaire fondé sur le modèle de diffusion. Ils ont appliqué le concept de la conservation de masse, l'hypothèse de l'électro neutralité et utilisé les indices 1, 2, 3, 4 pour représenter, respectivement, les cations et anions du sel et les ions  $H^+$  et  $OH^-$ . Les équations de ce modèle sont :

- Conservation de la masse:

$$\frac{dJ_i}{dx} = 0 \quad J_i = \text{constant} \quad (i = 1, 2) \quad (2.2)$$

$$\frac{dJ_i}{dx} = R_w \quad J_i = (i = 3, 4) \quad (2.3)$$

Où  $R_w$  est la vitesse de la réaction de génération des ions  $H^+$  et  $OH^-$  Eq.(2.1).

Les flux ioniques  $J_i$  sont donnés par les équations de Nernst-Planck:

$$J_i = -D_i \frac{dC_i}{dx} - D_i C_i \frac{d\phi}{dx} \quad (i=1, 3) \quad (2.4)$$

$$J_i = -D_i \frac{dC_i}{dx} + D_i C_i \frac{d\phi}{dx} \quad (i = 2, 4) \quad (2.5)$$

Où  $\phi = \frac{|Z|F\psi}{RT}$  est le potentiel électrique adimensionnel.

### **• Électroneutralité:**

$$C_1 + C_3 = C_2 + C_4 \quad (2.6).$$

Les équations (2,2)- (2,5) ont été résolus avec addition des conditions aux limites dans lesquels la non pénétration des co-ions dans une membrane échangeuse d'ions idéal. Le calcul donne la relation courant-tension (tableu 2.2) notamment dans le régime supracritique la courbe I-V (fig.2.4) et les profils du potentiel électrique correspondant aux profils de concentrations des ions  $H^+$  et  $OH^-$  dans la couche non agitée.

La conclusion introduite dans cette recherche n'explique pas la différence notée entre le phénomène de dissociation de l'eau d'une membrane cationique et celui d'une membrane anionique. C'est probablement parce que la nature auto catalytique par les sites fixes n'est pas prise en compte dans la vitesse de génération des ions  $R_w$  Eq.(2.3).

A partir de  $i_{lim}$ , selon les auteurs [Rubinstein I. et al .1988 ; 1992] la non-uniformité du champ électrique dans la couche non-agité créait des zones de charges d'espaces. Ces dernières vont entrer en interaction avec le champ électrique qui leur a donné naissance. Cette interaction va générer une force inhomogène qui va mettre en mouvement le liquide qui se trouve dans la couche non-agitée. Ainsi, on assistera à une agitation du liquide et non pas à

une destruction total de la couche non-agitée : c'est l'électroconvection. Le déroulement de ce phénomène reste jusqu'à maintenant inconnu.

Les Eqs. (2,2) - (2,5) de conservation de masse sont appliquées au système à l'état stationnaire. La relation entre la distribution de charge d'espace et le gradient de potentiel électrique dans les zones de répulsion est donnée par l'équation de Poisson suivante :

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} = -\frac{4.\Pi.R}{ZF\varepsilon}(C_1 + C_3 - C_2 - C_4) \quad (2.7)$$

Où  $\varepsilon$  : la constante diélectrique. Cependant, loin de la surface de la membrane d'important changements dans le potentiel électrique ne sont pas attendus, de sorte que l'hypothèse de Electroneutralité Eq. (2.6) est satisfaite au lieu de l'équation de Poisson Eq. (2.7). La vitesse de génération des ions  $H^+$  et  $OH^-$  est donnée par Eq. 2.1.

La courbe courant potentiel obtenue avec ce modele cinétique presente une région 3. (**Gnusin et al.1986 ;1989**).

La modélisation physique et mathématique du transfert de mass en mode supracritique est un défi majeur en raison de la nature multi-physique et multi-échelle du problème.

Les modèles 1D (**Nikonenko et al. 1989 ; Urtenov et al 2007**) inspirées du travail présenté par Rubinstein et Shtilman (**Rubinstein & Shtilman 1979**) utilisent l'équation de Poisson au lieu de la condition classique d'électroneutralité locale (LEN). Il a été démontré que lorsque le courant tend vers le courant limite ( $i \rightarrow i_{lim}$ ) la concentration en ion à la surface de la membrane ne tend pas vers zéro ceci se produit lors de l'application de la condition LEN. En effet, une zone de charge d'espace étendu (SCR) beaucoup plus grande que la double couche électrique à l'équilibre (EDL) apparaît réduisant ainsi la couche de diffusion limite (DBL) électriquement neutre, qui contrôle le transfert du courant. Cependant, la diminution de l'épaisseur DBL efficace en raison de l'extension de la SCR est trop restreinte pour expliquer la croissance observée expérimentalement dans la densité de courant overlimiting.

Pour ajuster les courbes I-V expérimentales,  $\delta$  entrant dans le problème aux limites comme un paramètre d'ajustement, doit être réglée en fonction de courant  $i$ . Puisque dans l'expérience, le courant augmente après avoir atteint  $i_{lim}$ , il faut supposer, selon l'équation classique de  $i_{lim}$  (Eq.3. ) que  $\delta$  diminue progressivement avec le courant  $i$  (**Urtenov et al .2007 ;Nikonenko et al. 2010**). Cependant, ces modèles 1D, ne peuvent expliqués l'effet de la variation de  $\delta$  ou de donner une autre explication plausible du transfert d'ions Supra critique. D'où la nécessité d'autres modèles ainsi que d'autres travaux expérimentaux.

Barragan et al. donnent aussi une équation à la courbe courant potentiel (tableau 2. 2).

A partir du fitting des données expérimentaux, les auteurs Zabolotsky et al. expriment la relation courant potentiel pour une membrane échangeuses de cation par l'équation présentée au tableau 2.2. La contribution des ions  $H^+$  issue de la dissociation de l'eau est donnée par l'équation suivante (Zabolotsky et al. 2008) :

$$i_{H^+} = a_3 \left( e^{a_4 \Delta V} - 1 \right)$$

Tableau 2. 2 : Les expressions de la courbe courant potentiel.

	Equation de la courbe I-V	Références
1	$\Delta V = (2R_s + R_m)i + \left[ \left( \frac{\alpha}{\lambda} \right) + \beta - \gamma \right] \ln \frac{1 + (i/i \text{ lim})}{1 - (i/i \text{ lim})}$	Spiegler 1971
2	$j_K = 2 \left[ 1 - \sqrt{P_1} e^{-V/2} \right]$	Rubinstein & Shtilman .1979
3	$\Delta V = (2R_0 - \frac{RT}{\Delta t + F} R_m)i + \left[ \left( \frac{\alpha}{\lambda} \right) + \beta - \gamma \right] \ln \frac{1 + (i/i \text{ lim})}{1 - (i/i \text{ lim})}$	Barragan & Ru'iz Bauza 2002.
4	$i = a_1 \frac{e^{a_2 \Delta V} - 1}{e^{a_2 \Delta V} + 1} + a_3 \left( e^{a_4 \Delta V} - 1 \right)$	Zabolotsky et al. .2008
5	$\Delta V = iR_{m+sol} + \frac{2RT}{F} \ln \frac{1 + (i/i'' \text{ lim})}{1 - (i/i' \text{ lim})}$	Kozmai et al. 2010

### 2.2.2 Les modèles 2D de transfert dans la région 3 de la courbe I-V.

En absence de réactions chimique, les équations qui gouvernent le transfert d'un électrolyte 1 :1 valence dans un système électro membranaire (Fig.2.1) s'écrivent comme suit (Urtenov et al .2013). :

- Equation de Nernst-Planck (Eq. 2.2.1) ;
- La loi de conservation de la matière (Eq.2.2.2) ;
- Equation de poisson (Eq. 2.2.3)
- Le flux de courant électrique (Eq.2.2.4)
- Les équations de Navier-Stokes (Eq2.2.5)
- L'équation de la continuité (Eq.2.2.6)

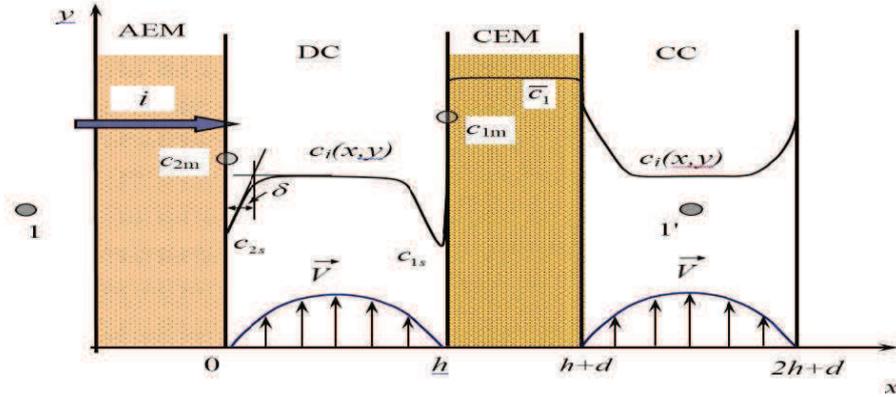


Figure 2.5 : Schéma d'une cellule élémentaire ED avec une membrane échangeuse d'anions (AEM) et une membrane échangeuse de cations (CEM), DC et de CC sont les dessalement et de concentration respectivement. Points 1 et 1' indiquent les positions des plans équipotentiels parallèles aux membranes et de limites du système à l'étudier **Urtenov et al .2013**).

$$\vec{J}_i = \mp \frac{F}{RT} D_i C_i \vec{E} - D_i \nabla C_i + C_i \vec{V} \quad i = 1,2 \quad (2.2.1)$$

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = - \nabla \vec{J}_i \quad i= 1,2 \quad (2.2.2)$$

$$\varepsilon \varepsilon_0 \nabla \phi = - F( C_1 - C_2 ) \quad (2.2.3)$$

$$\vec{t} = F( \vec{J}_1 - \vec{J}_2 ) \quad (2.2.4)$$

$$\frac{\partial \vec{V}}{\partial t} + ( \vec{V} \nabla ) \vec{V} = - \frac{1}{\rho} \nabla P + \nu \square \vec{V} - \frac{F}{\rho} ( C_1 - C_2 ) \nabla \square \quad (2.2.5)$$

$$\nabla \vec{V} = 0 \quad (2.2.6)$$

Ou  $C_i$ ,  $D_i$  et  $\vec{J}_i$  sont la concentration, le coefficient de diffusion et la densité du flux de l'espèce ionique "i", respectivement  $i=1$  (cation) et 2 (anion);  $\phi$  est le potentiel électrique;  $V$  est la velocity de la solution flow;  $\rho$  est la densité de la solution (supposée constante);  $P$  est la pression;  $\varepsilon_0$  est la permittivité du vide,  $\varepsilon$  est la permittivité relative de la solution;  $t$  est le temp;  $\nu$  est la viscosité cinématique;  $F$ ,  $R$  et  $T$  ont leurs sens général. Dans ce cas  $P$ ,  $V$ ,  $\phi$ ,  $I$ ,  $\vec{J}_1$ ,  $\vec{J}_2$ ,  $C_1$  et  $C_2$  sont des inconnus en fonction des variables  $t$ ,  $x$  et  $y$ .

Les équations; équation de Nernst-Planck avec la loi de conservation de la matière Poisson et le flux de courant électrique décrivent les champs de concentration et de potentiel, tandis que les équations de Navier-Stokes et la continuité décrivent le champ de vitesse sous

l'action de l'écoulement forcé et de la force électrique. Les deux groupes d'équations sont couplées via la vitesse présentée dans l'équation (Eq2.2.3). Le potentiel électrique et les concentrations déterminant la force électrique selon l'équation. (Eq.2.2.7).

$$f = -F (C_1 - C_2) \nabla \phi.$$

Un premier modèle basé sur les équations de Nernst-Planck-Poisson totalement couplées aux équations de Navier-Stokes et ne contenant pas de paramètres ajustables est proposé (**Urtenov et al .2013**). La courbe courant-tension (I-V) d'une cellule à écoulement continu ED (fig.2.5) calculée présente une région linéaire, un plateau incliné dépassement du courant limite et une troisième région caractérisée par l'augmentation rapide du courant et des oscillations de courant (Fig.2.6, Fig 2.7 et Fig.2.8).

La courbe courant-potential calculée en utilisant le model 2D NP/NS (**Gnusin et al 1986**) présente une région linéaire aux faibles polarisations de concentration et un plateau horizontal correspondant au courant limite (ilim) (Fig.2.6). Cependant, en pratique un courant supracritique est toujours observée (Fig.2.6).

Plusieurs mécanismes de la conductance au-delà du courant limite ont été vivement discutées pendant des décennies (**Frilette 1957 ;Spiegler 1971 ;Rubinstein 1979 ;Zabolotsky et 1998 ;Balster et al .2007**) .Ils impliquent la décomposition de l'eau donnant lieu à de nouveaux porteurs de charge, H<sup>+</sup> et OH<sup>-</sup> ions (**Frilette 1957 ; Zabolotsky et 1998 ; Simons 1984**). En plus de l'apport de ces ions dans le transfert du courant électrique, ils affectent le champ électrique dans la couche de diffusion appauvri qui provoque une augmentation du courant de contre-ion (effet Kharkats d'exaltation de courant) (**Yu.I. Kharkats 1985**). Il y a aussi deux types de convection associée (**Frilette 1957;Zabolotsky et al. 1998**) l'une gravitationnelle (**Zabolotsky et al. 1998 ;Balster et al.2007**) et l'électroconvection (CE) (**Rubinstein&Shtilman 1979 ; Shaposhnik et al. 2008**).Les preuves expérimentales et théoriques (**Rubinstein & Shtilman 1979 ; Balster et al. 2007 ; Shaposhnik et al . 2008**) montrent que, dans les solutions diluées le transfert du courant supracritique est principalement due à l'électro convection.

Les effets mentionnés ci-dessus sont importants et pertinents pour le phénomène de courant overlmiting. Mais, seuls les effets, liés directement à l'interaction entre le courant électrique et l'écoulement volumique par l'intermédiaire de la charge d'espace électrique, sont considérés dans cette étude (**Urtenov et al .2013**). Pour la première fois, une courbe I-V réelle (fig.2.6) est calculée pour un système électromembranaire (**Urtenov et al .2013**).

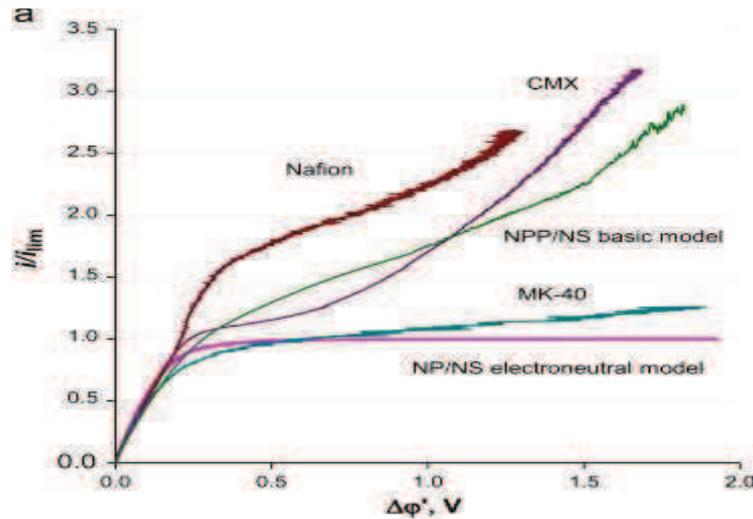


Figure 2.6 : le rapport  $i/i_{lim}$  en fonction de la différence de potentiel ( $\Delta\phi'$ ) sans perte ohmique. Les courbes expérimentales pour les membranes : heterogeneous MK-40, homogeneous CMX et Nafion®-117) dans les solutions NaCl, 0.02 M et avec balayage de courant  $0.01 \text{ mA s}^{-1}$ . les courbes calculées selon le model NP/NS et l'hypothèse d'electroneutralité et le modèle NPP/NS. (Urtenov et al .2013).

Les auteurs ont noté que, la distribution de champ électrique doit être hétérogène pour produire des vortex électro convectifs. Au-delà d'un certain seuil, toute fluctuation de la concentration ou de la vitesse est suffisante pour amorcer le processus de génération de vortex. La présence des vortex assure la distribution hétérogène de champ électrique nécessaire pour reproduire le mouvement électro convective(Fig.2.8).

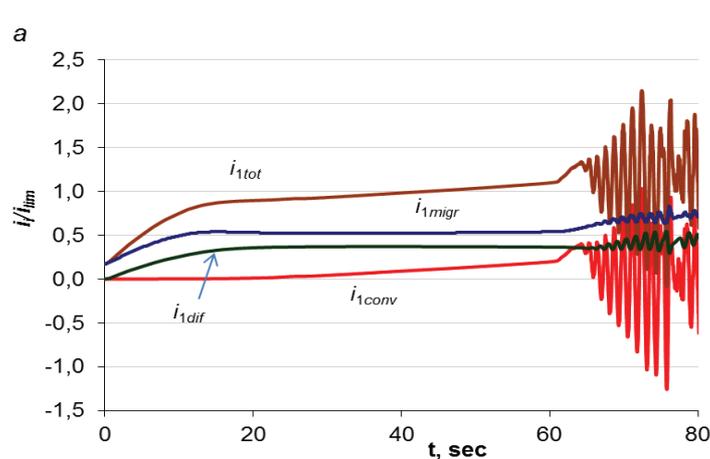


Figure 2.7 Les composantes de la densité de courant total ( $i_{1tot}$ ) divisée par la densité de courant limite  $i_{lim}$  en fonction du temps  $t$ . Diffusion ( $i_{1dif} = -FD_1\partial c_1 / \partial x$ ), migration ( $i_{1migr} = -(F/RT)D_1(\partial\phi/\partial x)$ ) et convective ( $(i_{1conv} = Fc_1V_x)$ ). Différence de potentiel appliquée (V)  $\Delta\phi_{tot} = 0.02 \text{ t}$ . (Urtenov M.K., et al .2013).

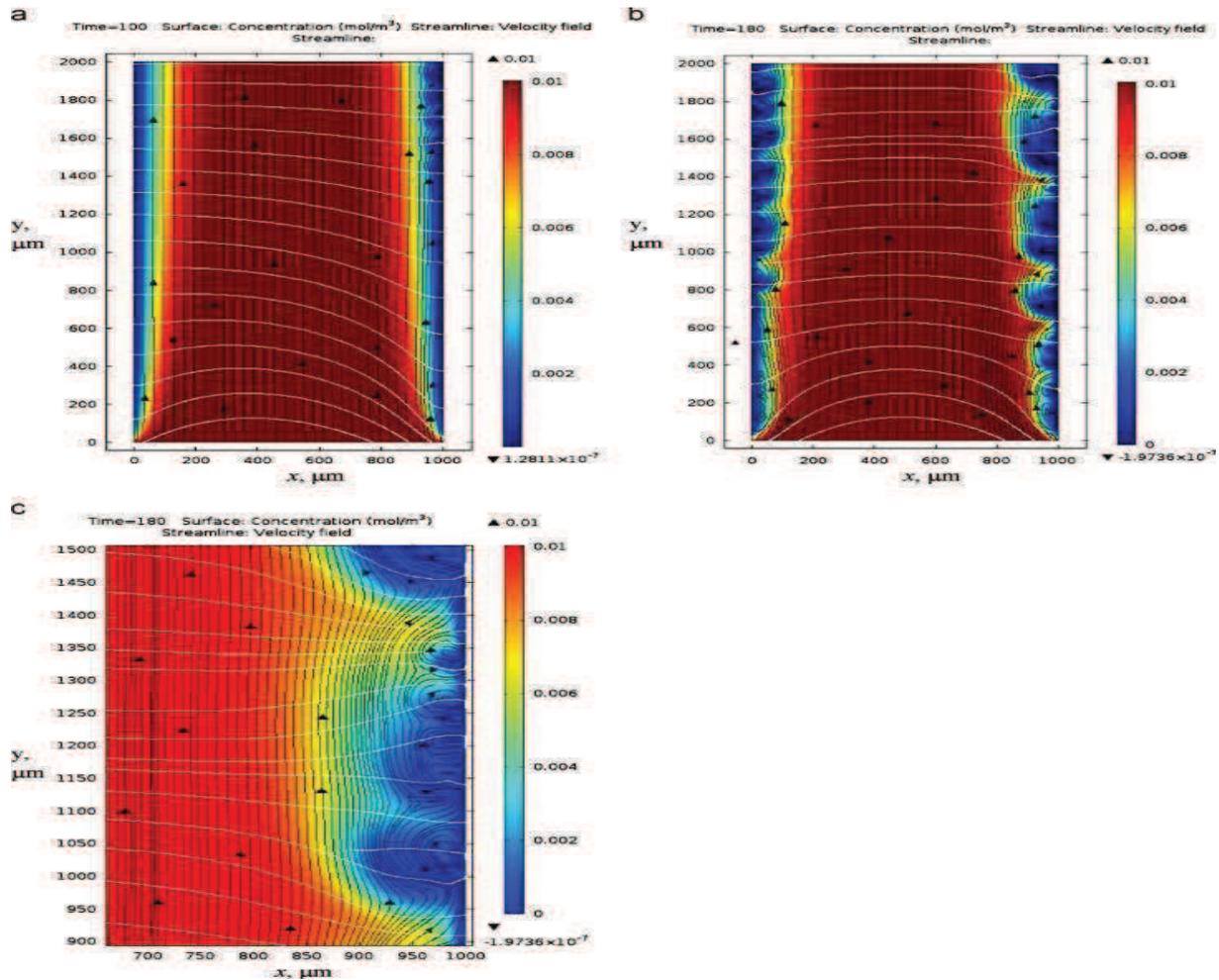
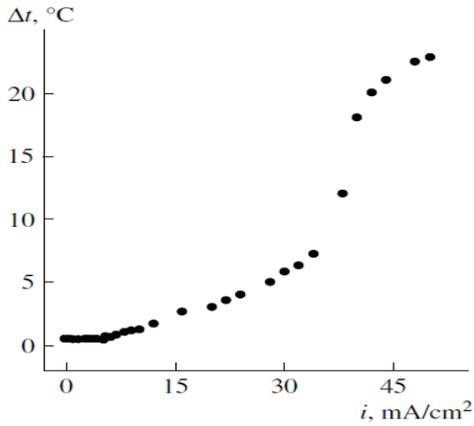
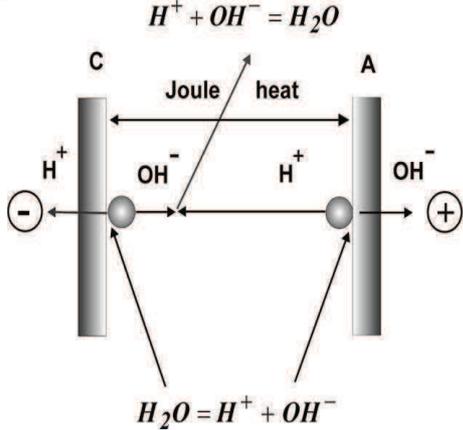


Figure 2.8 : La distribution du courant électrique (lignes blanches) et de la vitesse d'écoulement du fluide pour deux valeurs de potentiels  $\Delta\varphi=1.0$  V (a)  $\Delta\varphi=1.8$  V (b).

La première image correspond à l'émergence de tourbillons instables près de la CEM à la sortie, tandis qu'un long vortex à l'entrée reste stable. La deuxième photo montre des tourbillons instables aux deux membranes. C'est le grandissement de b.

La figure 2.9 représente la température moyenne du fluide à la sortie du compartiment de dessalement (Shaposhnik et al. 2008). Les sources de chaleur irrégulièrement réparties conduisent à la formation de gradients de température élevés au cours de l'électrolyse, ce qui provoque le couplage du flux dynamique et du flux de chaleur. Ce phénomène est connu sous le nom de convection thermique (Shaposhnik et al. 2008). Couplé avec l'électroconvection, la convection thermique peut apporter une contribution significative au transfert dynamique global.

	
<p>Figure 2.9 : l'effet de la densité de courant sur le gradient de température dans un compartiment de dessalement (Shaposhnik et al. 2008).</p>	<p>Figure 2.10 : Schéma des sources de chaleur dans un compartiment de dessalement pour une densité de courant supérieure à ilim (Shaposhnik et al. 2008)</p>

Les résultats expérimentaux obtenus par méthode interférométrique à laser sont en bon accord avec les modèles mathématiques de l'électrodialyse (Shaposhnik et al. 2008). L'amplitude des oscillations du champ de concentration augmente pour des densités de courant supérieure à la densité de courant limite. Cette instabilité est probablement une conséquence des sources de chaleur réparties irrégulièrement, à savoir, la chaleur due à l'effet Joule et la chaleur de dissociation et recombinaison des molécules d'eau. (Fig.2.10).

Mavrov et al. (Mavrov et al. 1993) constatent que le gradient de température dépend de la densité de courant, de la résistance ohmique des couches limites, de type de la solutions et de la membrane. Aussi pour les courants inférieurs au courant limite les gradients de températures sont faibles.

### **2.2.3 Les modèles 1D dans la pile à combustible.**

Les Equations qui régissent le transport dans les piles PEMFC et SOFC (Eaton 2001 ; Genevey 2001;Haddad et al. 2009 ; Oulmi et al.2011 ; 2013) sont :

- 1 Les équations de conservation de Masse et d'espèces ;
- 2 L'équation de mouvement (Equation de Darcy) ;
- 3 L'équation de conservation d'énergie ;
- 4 La Conservation de courant
- 5 La loi d'Ohm
- 6 La relation de pression du mélange

7 La relation de l'activité de l'eau à l'interface

8 La relation de l'activité de l'eau dans la membrane

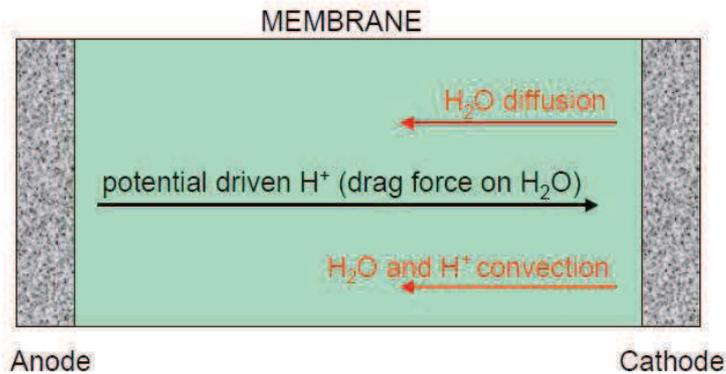


Figure 2.11: Schéma du Processus de transport d'eau et des protons à travers la membrane échangeuse de protons dans une pile à combustible (PEMFC) (Eaton 2001).

### **Gestion de l'eau dans une pile PEMFC.**

Le modèle permet de donner la variation des paramètres ; Concentration, potentiel et température en une dimension (1D) ; deux dimensions (2D) ou en trois dimensions (3D).

L'effet du courant et de l'épaisseur de la membrane sur le transport d'eau dans une pile PEMFC Model 1D. Les résultats montrent que le modèle est capable de prévoir les profils transitoires des paramètres ; concentration ; potentiel et température pour des conditions aux limites transitoires (Haddad et al. 2009).

### **2.2.4 Distribution de la température dans les piles SOFC (Oulmi K. et al. 2011 ; 2013).**

L'objectif de ce travail est d'étudier l'effet de la polarisation totale ; ohmique, concentration et activation sur la localisation de la valeur maximale de la température dans l'électrolyte et les compartiments poreux de la pile planaire SOFC. Le gradient de température dans la pile SOFC à deux températures de fonctionnements des gaz et pour deux géométries ; électrolyte supporté et anode supporté est obtenu (Oulmi et al. 2011).

L'effet du courant sur la variation de la concentration et la température est aussi obtenu pour une pile PEMFC en utilisant un modèle Model 2D (Haddad et al. 2013).

La polarisation totale ( $S_T$ ) est la somme des différentes polarisations (Fig.2.13) :

$$S_T = S_{Ohm.} + S_{Con.} + S_{Act.}$$

Où  $S_{Ohm.}$  Est due à la surtension ohmique ( $\eta_{ohm}$ )

$S_{Con.}$  Est due à la surtension de concentration ( $\eta_{conc.}$ )

$S_{Act.}$  est due à la surtension d'activation ( $\eta_{act.}$ )

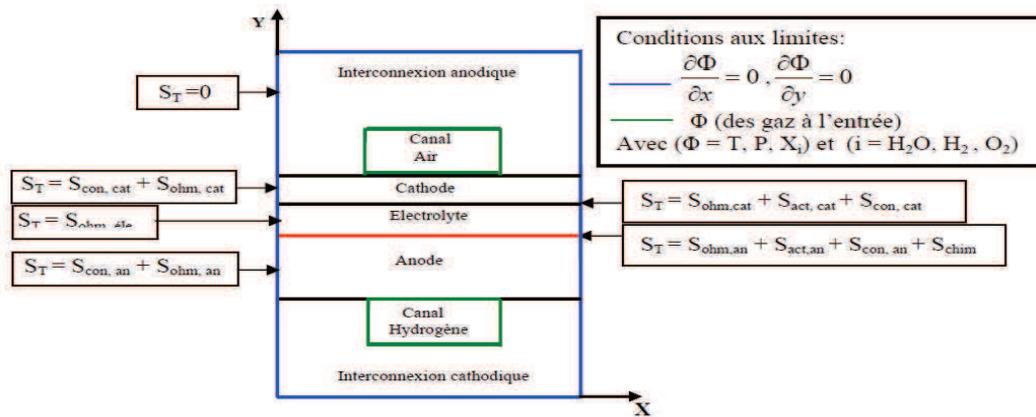


Figure 2.12 : Modèle physique, différentes polarisations et conditions aux limites pour une pile à combustible.

Les expressions des différents termes de surtensions sont données dans les références (Oulmi et al. 2011 ; Haddad et al. 2011 ; 2013).

Les résultats du modèle sont présentés sur les figures 2.14 et Fig.2.15. L'analyse du champ de température est faite à une densité de courant égale à  $2A/cm^2$  pour la configuration de la pile SOFC (électrolyte supporté) sous l'effet de deux températures d'entrée des gaz ( $T_{H_2} = T_{O_2} = 873 K$  et  $T_{H_2} = T_{O_2} = 1173K$ ). Aussi l'analyse est effectuée en présence et en absence de polarisation totale due aux différentes surtensions (Oulmi et al. 2011 ; 2013).

Un gradient de température égal à  $\Delta T = +7.78K$  localisé dans l'électrolyte solide de la pile SOFC est obtenu sous l'effet d'un courant de  $(2A/cm^2)$  et en présence de polarisation totale; ohmique, concentration et activation. L'effet de la polarisation totale est remarquable pour les températures de fonctionnement des gaz moins importantes. Le gradient thermique est maximum aux faibles températures de fonctionnement des gaz ( $\Delta T = +7.78 K$  à  $T_{H_2} = T_{O_2} = 873 K$  ; Fig.2 .14). Aux températures des gaz importantes l'effet de la polarisation totale devient négligeable  $\Delta T = 0.016K$  à  $T_{H_2} = T_{O_2} = 1173 K$  (Fig. 2.15).

La géométrie d'électrolyte supporté présente un gradient thermique (+7.78K) plus important que celui de la géométrie anode supporté (+2.71 K) pour la même température de fonctionnement des gaz ( $T_{H_2} = T_{O_2} = 873 K$ ) (Oulmi et al.2011).

Sous l'effet du courant ( $i = 1.2 A/cm^2$ ) la température augmente au sein de l'électrolyte (membrane ou électrolyte solide). Ce gradient thermique est de +2 K pour la PEMFC (Haddad et al.2013).

Une expression analytique du gradient de température le long du canal d'air était obtenue par l'auteur Kulikovsky (Kulikovsky .2004).

Les gradients de température obtenue par ce modèle sont représentés sur la Fig. 2.13 en fonction de la densité de courant de la pile pour les trois valeurs de résistivité de cellules R ( $\Omega \text{ cm}^2$ ). Pour la simplicité, la dépendance de la résistivité de la cellule à la température est ignorée (Kulikovsky .2004). La comparaison des résultats du modèle avec des données expérimentaux est donnée sur la Fig.2.13.

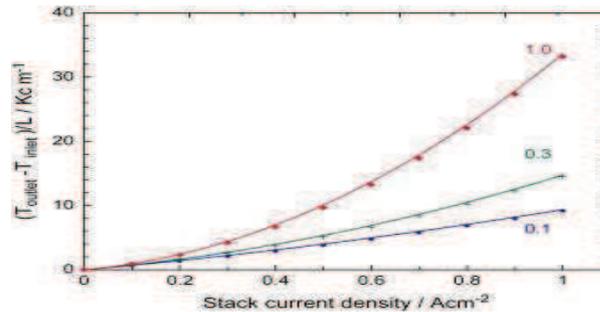


Figure2.13: Le gradient de température d'un empilement ( $\text{K cm}^{-1}$ ) le long du canal d'air (PEMFC) en fonction de la densité de courant pour des valeurs de résistivités de la cellule ( $\Omega \text{ cm}^2$ ).

Si R est petit, la croissance de  $\Delta T / L$  avec le courant (J) est presque linéaire et lente (Fig. 2.13). Toutefois, lorsque la résistivité de la cellule est grande le gradient de température se développe beaucoup plus vite avec J.

La variation des champs de température, de concentration et de flux avec le courant est étudié numériquement (Lu et al. 2005).

Pour tout système électromembranaire (électrodialyse ou pile à combustible) plus le courant augmente le gradient thermique à travers ce système augmente (Mavrov et al. .1993 ; Shaposhnik et al.2006 ; Zabolotskiiet al .1989 ; Lu et al.2005 ;Oulmi et al.2013 ; Haddad et al.2013 La présence d'un gradient thermique (thermoconvection) du aux différentes polarisations.

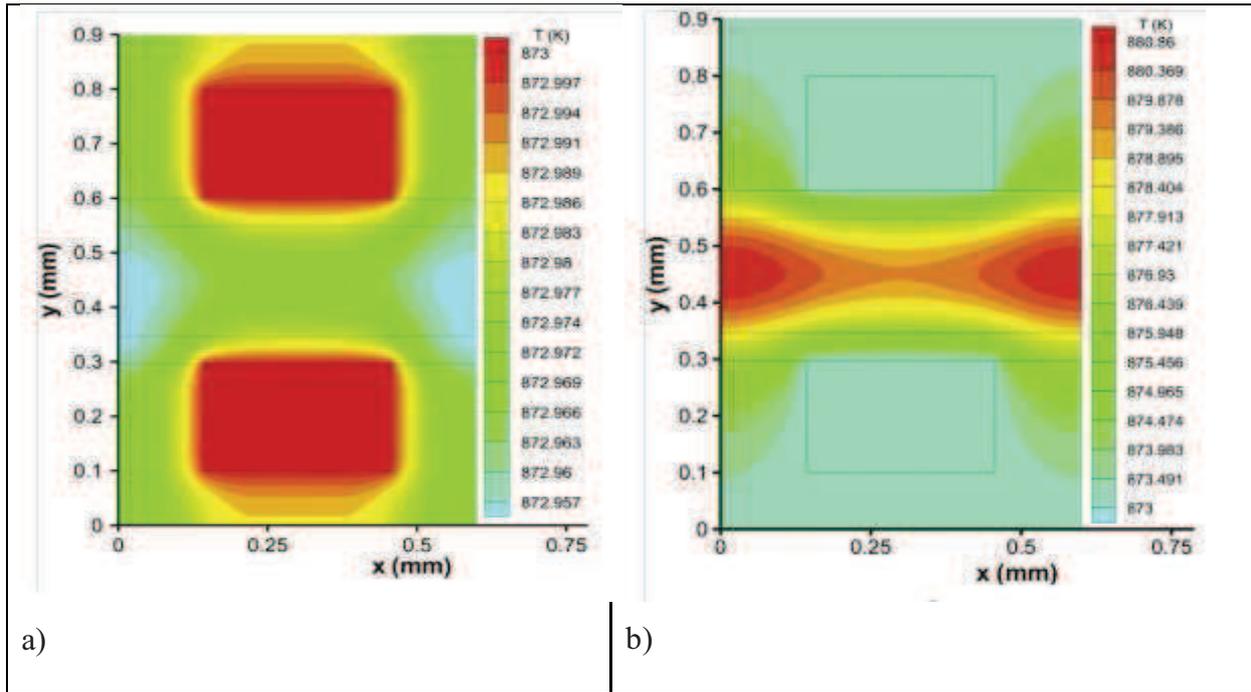


Figure 2.14: Les champs de Température (a) sans et (b) en présence de polarisation totale. Pile SOFC ; géométrie électrolyte supporté ES.  $T=873$  K. (Oulmi et al. 2011).

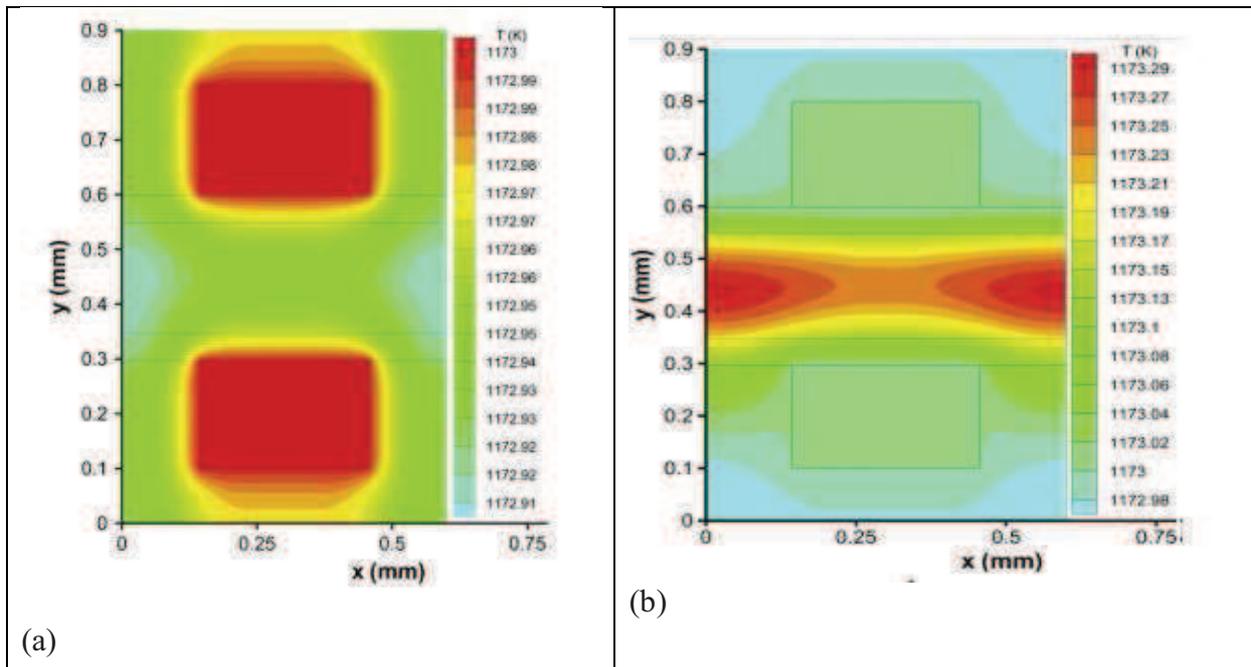


Figure 2.15 : Les champs de Température (a) sans et (b) en présence de polarisations totale. Pile SOFC ; géométrie électrolyte supporté ES.  $T= 1173$  K (Oulmi et al. 2011).

**Conclusion :**

D'autres études théoriques et expérimentales sont nécessaires afin de gérer les phénomènes intervenant aux régimes des courants intensifs.

Les résultats de la modélisation du transfert de chaleur / masse et de l'écoulement de fluide seront utilisés pour simuler les performances d'un système électro membranaire et à optimiser la conception et le fonctionnement du système dans des applications pratiques.

D'une grande valeur serait un modèle qui prévoit la densité de courant limite, où le plateau se forme en fonction de ces diverses paramètres.

## **CHAPITRE 3**

# **LES METHODES ELECTROCHIMIQUES D'ETUDE DE LA POLARISATION DE CONCENTRATION DES M.E.I**

**Chapitre 3 :**

**LES METHODES ELECTROCHIMIQUES D'ETUDE  
DE LA POLARISATION DE CONCENTRATION DES MEI.**

**3.1 LA POLARISATION DE CONCENTRATION**

**Définition**

Quand un courant électrique passe à travers une membrane sélective d'ions séparant deux solutions électrolytiques, la concentration en sel décroît d'un côté de la membrane et augmente de l'autre dû au transport sélectif de contre-ions dans la membrane. En sciences de la membrane, l'émergence de gradient de concentration à l'interface membrane/solution induits par les forces motrices transmembranaires est appelé "polarisation de concentration" (CP) (Helfferich 1992). En électrochimie, ce terme désigne la partie de la polarisation d'une cellule électrolytique résultant des variations de la concentration de l'électrolyte dues au passage de courant à travers la solution (Galus 1996). En Electrodialyse la polarisation se traduit par le changement de la valeur de la différence de potentiel (d.d.p) d'équilibre de la cellule. Lorsque le terme est utilisé dans ce sens, il est équivalent à la " surtension de concentration» (Bard & Faulkner 1983).

**3.1.1 La polarisation de concentration et la densité de courant limite**

**Approche classique.**

Ce phénomène prend naissance lors du passage du courant continu à travers une membrane sélective; il existe de part et d'autre de la membrane, dans les solutions qu'elle sépare, deux zones de faibles épaisseurs (quelques dizaines de  $\mu\text{m}$ ) dans lesquelles le transport des ions ne peut plus se faire que par électro diffusion (diffusion et migration) et où le renouvellement convectif n'est pas suffisant pour participer au transport ionique. Dans ces conditions un gradient de concentration apparaît et cela à des conséquences sur la différence de potentiel (d.d.p) à appliquer au système pour faire passer un courant donné. Ces couches limites sont appelées couches de diffusion (BDL), couches de Nernst ou parfois plus improprement couches non agitées.

Lors du passage du courant dans un électrodialyseur, les différences entre les nombres de transport des ions entre le sein de la solution et le système membranaire créent un appauvrissement de la solution en amont de la membrane et un enrichissement en aval.

Le flux d'ions de l'espèce  $i$  (contre ions) traversant la membrane est :

### Chapitre 3.

#### Les Méthodes électrochimiques d'étude de la polarisation de concentration des MEI

$$\bar{J}_i = \bar{t}_i \frac{I}{F} \quad (3.1)$$

$\bar{t}_i$  est le nombre de transport effectif à travers la membrane.

Le flux des mêmes ions par migration au sein de la solution voisine (des couches de diffusion) est :

$$J_i = t_i \frac{I}{F} \quad (3.2)$$

$t_i$  est le nombre de transport par migration au sein de la solution. L'appauvrissement du côté où arrivent les contres-ions provient du fait que  $\bar{J}_i$  est supérieur à  $J_i$ .

Le flux total des mêmes ions au sein de la solution voisine (des couches de diffusion) est la somme du flux de migration de du flux de diffusion. Il s'écrit ainsi :

$$J_s = J_e + J_d = t_i \frac{I}{F} - D_s \frac{\partial C}{\partial x}$$

$$\text{A l'équilibre on a } \bar{J}_i = J_e + J_d \text{ donc } \bar{t}_i \frac{I}{F} = t_i \frac{I}{F} - D_s \frac{\partial C_s}{\partial x}$$

La concentration  $C'_s$  à la surface de la membrane obéit alors à la loi suivante :

$$\frac{D_s (C_s - C'_s)}{\delta} = \frac{I}{F} (\bar{t}_i - t_i) \quad (3.3)$$

$C_s$  est la concentration au sein de la solution.  $D_s$  est le coefficient de diffusion de l'électrolyte en solution et  $\delta$  l'épaisseur de la couche de diffusion.

Lorsque le courant atteint une valeur telle que la concentration  $C'_s$  devient nulle, on dit alors que le système est en état de polarisation totale. Théoriquement le courant ne devrait pas pouvoir augmenter au-delà de cette limite. La valeur du courant est appelée courant limite de polarisation et donnée par la relation suivante :

$$i_{\text{lim}} = \frac{D_s \cdot F}{\delta (\bar{t}_i - t_i)} \cdot C_i \quad (3.4)$$

Pour un électrolyte de la forme  $A_{\nu_A}^{z_A} B_{\nu_B}^{z_B}$

L'expression du courant limite est :

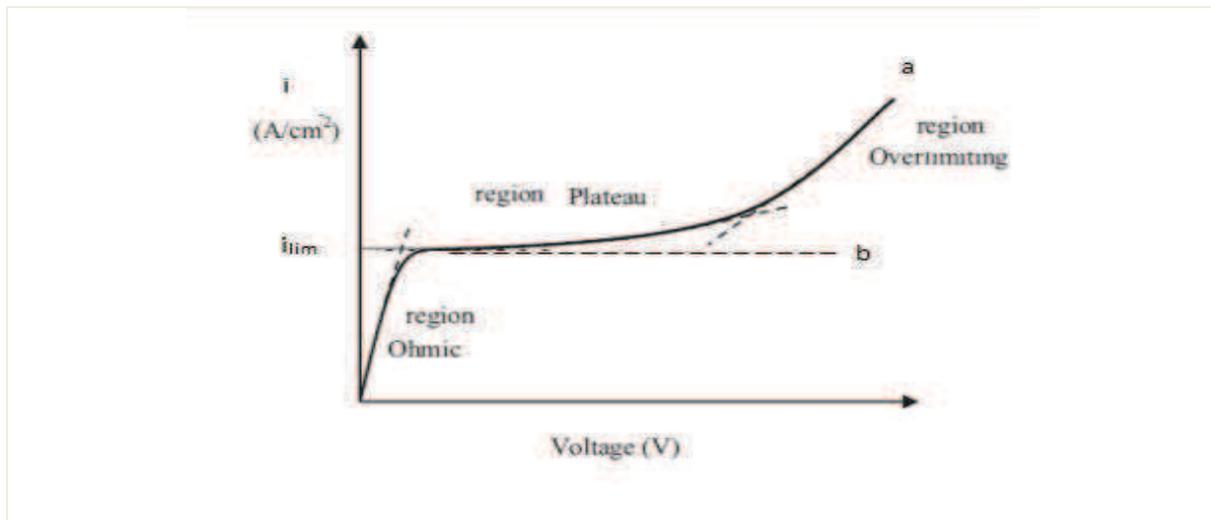
$$i_{\text{lim}} = \frac{D_s \cdot F \cdot \nu_i \cdot Z_i}{\delta (\bar{t}_i - t_i)} \cdot C_i \quad (3.4.a)$$

La voltampérométrie permet de visualiser ce phénomène en traçant la courbe représentant la densité de courant traversant une cellule en fonction du potentiel transmembranaire (Fig.3.1).

### Chapitre 3.

#### *Les Méthodes électrochimiques d'étude de la polarisation de concentration des MEI*

Il est bien connu que les courbes courant-potentiel de type palier peuvent être observé au niveau des interfaces de la solution d'électrolyte/métal et que les hauteurs des paliers témoignent la facilité de transport d'ions vers ou à partir de ces interfaces, à condition que l'étape de limitation de vitesse de transfert en cours n'est pas la réaction électrochimique ayant lieu à l'interface (**Bard&Faulkner 1980 ; Girault 2007**). En principe, des plateaux similaires devraient être observable à l'interface de la solution d'électrolyte /membrane échangeuses d'ions mais expérimentalement la courbe courant potentiel (Fig3.1) montre une remontée (**Zabolotskiiv et al. 2008 ; Balster et al.2007 ;Oulmi & Bouhidel 2013**).



**Figure 3.1** : les courbes typiques courant – potentiel pour une membrane échangeuse d'ions montrant un courant surpracritique (a) une cathode en métal montrant un vrai plateau (b).

Cette courbe de type S comporte trois parties distinctes (Fig.3.2) :

1. Une partie linéaire (I) aux basses densités de courant traduisant un comportement ohmique du système.
2. Un pseudo-plateau (II) correspondant à la densité de courant limite
3. Une croissance de la densité de courant (III) généralement attribuée à la dissociation de l'eau, ou à des phénomènes convectifs. Récemment, la théorie la plus prometteuse pour expliquer le phénomène de courant overlimiting est dite electroconvection (c'est à dire, microfluidique), qui est causée par l'hétérogénéité de la surface des membranes échangeuses d'ions.

Cette région<sup>3</sup> est caractérisée par des oscillations de tension ou de courant (**Green & Yafuso 1968; Maletzki et al. 1992 ; Tannaka 2007; Timashev et al. 2007; Oulmi et Bouhidel 2013 ; Urtenov et al. 2013**).

### Chapitre 3.

#### *Les Méthodes électrochimiques d'étude de la polarisation de concentration des MEI*

---

Cette courbe I-V permet de déterminer la valeur courant limite ( $I_{lim}$ ) en visualisant le niveau du palier de polarisation et de déduire l'épaisseur de la couche limite ( $\delta$ ).

La polarisation de concentration est l'un des sujets les plus étudiés dans l'électrochimie des membranes (Rosenberg1957; Forgacs et al.1972; Spiegler1971; Kontturi 1994; Li et al.1983;Patel 1977; Choi Jae-Hwanet al. 2001; Urtenov et al 2013), il s'agit d'un facteur qui limite la performance de l'électrodialyse et les procédés élecmembranaires. De nombreuses recherches fondamentales sont conduites sur ce phénomène ainsi que ces conséquences (Taky et al .1992 ; Bouhidel & Benslimane 2006 ; Balster et al. 2007) .La reprise de la conduction au-delà du courant limite de polarisation est également un sujet très développée (Zabolotsky et al. 1998 ;2008 ; Pismenskaya et al. 2008 ; Nikonenko et al. 2010 ; Urtenov et al. 2013) mais les mécanismes réels impliqués nécessitent encore des éclaircissements.

#### **3.1 .2 La polarisation de concentration : Approche basé sur l'équation de N.P.**

La figure 3.2 montre le schéma des gradients de concentration au voisinage de la membrane échangeuse de cations interposée entre deux solutions électrolytiques identiques.

Afin de décrire la polarisation de concentration, les flux ioniques dans la couche de diffusion et dans la membrane seront considérés. Le traitement donné ci dessous est pris de la référence (Spiegler1971).L'électro neutralité est supposée maintenue dans le système considéré. Pour une solution d'électrolyte contenant seulement des ions monovalent ( $C_+ = C_- = C$ ), le transport ionique se produit à la fois par diffusion et par migration des contres ions et des coions. Dans la couche limite le transport ionique se produit à la fois par diffusion et par migration des contres ions et des coions. L'application de l'équation de Nernst-Planck (NP) donne (en négligeant le transport par convection) les expressions suivantes :

$$J_+ = -D_+ \left( \frac{dC_+}{dx} + \frac{FC_+}{RT} \frac{d\phi}{dx} \right) \quad (3.1.1)$$

$$J_- = -D_- \left( \frac{dC_-}{dx} - \frac{FC_-}{RT} \frac{d\phi}{dx} \right) \quad (3.1.2)$$

Comme la concentration de la solution est faible comparé à la concentration des charges fixes, le transport par diffusion due au gradient de concentration dans la membrane peut être négligé. Donc, il est supposé que le transport d'ions dans la membrane est accompli par migration seulement. Dans ce cas, le rapport des flux entre les ions chargés positivement et ceux chargés négativement est égal au rapport entre le nombre de transport d'ions dans la membrane.

### Chapitre 3.

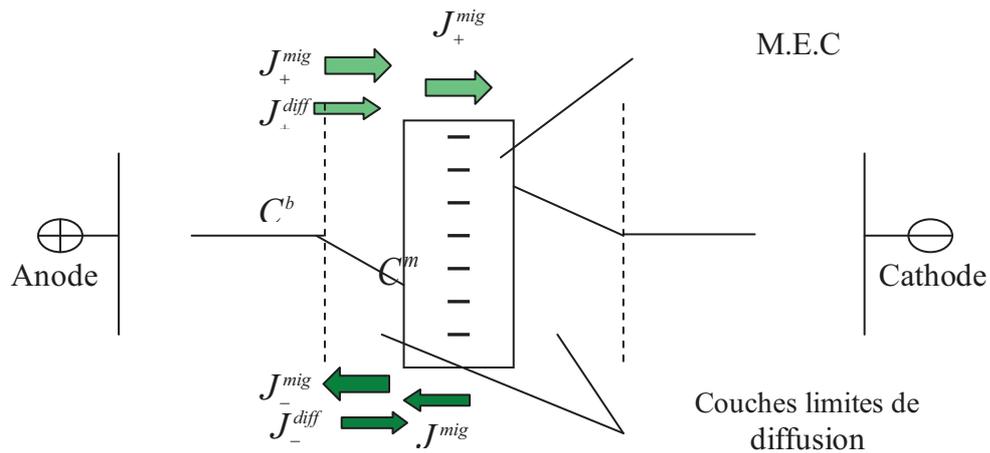
#### Les Méthodes électrochimiques d'étude de la polarisation de concentration des MEI

$$\frac{\bar{J}_+}{\bar{J}_-} = \frac{-\bar{t}_+}{\bar{t}_-} = \frac{-\bar{t}_+}{(1-\bar{t}_+)} \quad (3.1.3)$$

Ou,  $\bar{t}$ , indique le nombre de transport dans la membrane. Le signe négatif est introduit Car, les flux sont des vecteurs. Dans la membrane  $\bar{J}_+$  et  $\bar{J}_-$  ont des signes opposés par contret  $\bar{t}_+, \bar{t}_-$  sont toujours positives. Dans la solution le rapport des coefficients de diffusion peut être exprimé en termes des nombres de transport en solution,  $t$ , comme suit:

$$\frac{D_+}{D_-} = \frac{t_+}{t_-} = \frac{t_+}{(1-t_+)} \quad (3.1.4)$$

$C^m$  et  $\bar{J}_+, \bar{J}_-$  représentent respectivement concentration et les flux ioniques dans une membrane échangeuse de cations (MEC) et l'indice + se réfèrent au contre-ion chargé positivement, Indice - au co- ion chargé négativement, mig. correspond à un flux de migration et diff. à un flux de diffusion,  $C$  est la concentration au sein de la solution,



**Figure 3.2:** Diagramme schématisant la polarisation de concentration: les profils de concentration.

En générale, il est plus convenable d'utiliser le coefficient de diffusion de l'électrolyte  $D$  que les coefficients de diffusion ionique. Le coefficient de diffusion d'un électrolyte monovalent peut être exprimé par la relation suivante (**Spiegler 1971 ; Girault 2007**).

$$D = \frac{2D_+D_-}{D_+ + D_-} = 2D_+(1-t_+) = 2\left(\frac{1}{D_-} + \frac{1}{D_+}\right)^{-1} \quad (3.1.4.a)$$

On considérant l'état stationnaire, les flux ioniques sont indépendants de la position  $x$ , c'est-à-dire, les flux dans la membrane représentés par l'équation (3.1.3) sont égaux aux flux

### Chapitre 3.

#### *Les Méthodes électrochimiques d'étude de la polarisation de concentration des MEI*

dans la couche limite (Eq.3.1.1 et Eq.3.1.2). La combinaison des équations de (3.1.1) à (3.4) conduit aux relations suivantes :

$$J_+ = \frac{-D \cdot \bar{t}_+}{(\bar{t}_+ - t_+)} \frac{dC}{dx} \quad (3.1.5)$$

$$J_- = \frac{-D \cdot \bar{t}_-}{(\bar{t}_- - t_-)} \frac{dC}{dx} = \frac{D \cdot \bar{t}_-}{(\bar{t}_+ - t_+)} \frac{dC}{dx} \quad (3.1.6)$$

La densité de courant selon la loi de Faraday est donnée par :

$$i = F(J_+ - J_-) \quad (3.1.7)$$

La substitution des équations (3.1.5) et (3.1.6) dans l'éq. (3.1.7) donne une expression pour la densité de courant en fonction des nombres de transport et du gradient de concentration dans la couche limite :

$$i = -\frac{F \cdot D}{(\bar{t}_+ - t_+)} \frac{dC}{dx} = \frac{F \cdot D}{(\bar{t}_- - t_-)} \frac{dC}{dx} \quad (3.1.8)$$

Si le coefficient de diffusion et les nombres de transport sont supposés constants, l'équation ci-dessus montre que le gradient de la concentration dans la couche limite est constant. L'intégration de cette dernière équation sur l'épaisseur de la couche limite  $\delta$  donne :

$$i = \frac{D \cdot F}{(\bar{t}_+ - t_+)} \frac{(C - C^m)}{\delta} \quad (3.1.9)$$

Le gradient de concentration dans les couches limites devient étroit, ou la concentration à la surface de la membrane décroît avec l'augmentation du courant. A une densité de courant donnée la concentration à la surface de la membrane atteint zéro et la densité de courant notée densité de courant limite est atteinte. L'expression de  $I_{lim}$  est :

$$i_{lim} = \frac{D \cdot F}{\delta(\bar{t}_+ - t_+)} \cdot C \quad (3.1.10)$$

On remarque que la densité de courant augmente avec l'augmentation du coefficient de diffusion de l'électrolyte, l'augmentation de la concentration de la solution, la diminution du nombre de transport du cation dans la membrane et la diminution de l'épaisseur de la couche de diffusion. L'épaisseur de la couche de diffusion est principalement déterminée par les conditions hydrodynamique ; géométrie de la cellule, température, viscosité de la solution et vitesse d'écoulement, orientation de la membrane (**Frielette 1957 ; Cowan & Brown 1959 ; Miloš Svoboda et al 2009 ; Zabolotskii et al. 2008**).

### Chapitre 3.

#### *Les Méthodes électrochimiques d'étude de la polarisation de concentration des MEI*

---

En électrodialyse, il est indésirable de travailler sous des conditions de polarisation importante car, ce phénomène diminue l'efficacité du procédé suite à l'augmentation de la résistance électrique de la solution. Aussi, comme on l'expliquera dans le chapitre suivant, les effets secondaires tels que la dissociation de l'eau peuvent se produire et conduire aux changements de pH des solutions. Ces changements de pH doivent être éliminés car ils conduisent au colmatage (dépôts sur la membrane tels que les hydroxydes). En plus les membranes peuvent se dégrader si elles ne sont pas assez résistantes aux milieux acides ou alcalins (**Oda & Yawataya 1968 ; Tanaka 2007**).

On se basant sur l'approche classique de la polarisation de concentration présentée ci-dessus, des courants supérieurs au courant limite ne peuvent être attendus car la concentration au voisinage de la membrane atteint zéro (**Spiegler 1971**). Ceci est une caractéristique assez commune en électrochimie (interface métal/solution). En électrochimie, lors d'une réduction cathodique, un vrai courant limite est observé (Fig.3.1). En augmentant la tension, des courants plus élevées peuvent être obtenues seulement lorsque d'autres ions sont présents et capables de réagir à l'électrode, ou, si cela n'est pas le cas, au potentiel d'électrode assez élevé l'électrolyse de l'eau se produira (**Pletcher & Walsh 1990**). Cependant, pour les deux membranes échangeuses de cation et d'anion, des courants au-delà du courant limite sont observés (**Rosenberg & Tirrell 1957; Cooke 1961**).

La nature de ce courant supracritique est un sujet de plusieurs recherches et discussions durant plus de 40 ans (**Sata et al. 1969 ; Krol 1997; Nikonenko 2010 ; Jih-Hsing Changa et al. 2011 ; Xuan Tuan Le et al. 2012**). Dans le chapitre 8 des résultats ainsi que les commentaires seront faites à propos du courant supracritique et le bruit électrique..

### 3.2. METHODES ELECTROCHIMIQUES

Le transport des ions à travers les membranes échangeuses d'ions est étudiée par une grande variété de techniques et la plupart d'entre eux se fondent sur des mesures électrochimiques (**Staudte et al. 1992 ; Moon et al 2001 ; 2004 ; Nikonenko 2010 ; Pourcelly 2012, Nouri et al 2000 ; Hurwitz & R. Dibiani 2001 ; Marder et al. 2006 ; Kosmai et al 2010 ; Urtenvov et al. 2013**). Dans la palette d'outils disponibles, les techniques de l'état d'équilibre sont du premier choix dans les investigations classiques. Cependant, les techniques électrochimiques transitoires sont plus puissantes, car elles sont capables de séparer les différentes contributions dans le transport sur le domaine du temps ou de son

### Chapitre 3.

#### *Les Méthodes électrochimiques d'étude de la polarisation de concentration des MEI*

---

équivalent le domaine des fréquences (Taky et al. 1991 ; 1992 ; Krol et. 1999 ; Moon et al. 2001 ; Sstat et al 2012 ; Kozmai et al. 2010).

Le comportement global des membranes est maintenant relativement connu, mais certains phénomènes qui se produisent à l'échelle microscopique restent encore des problèmes d'actualités pour les membranologues. Cela est le cas pour la polarisation de concentration bien connue qui a ouvert le sujet des phénomènes de transport couplés et le débat autour de la convection gravitationnelle/ non gravitationnel induite, thermoconvection, électroconvection, instabilités hydrodynamiques, dissociation de l'eau, donne lieu à de vives discussions et travaux expérimentaux.

La présentation des principales méthodes électrochimiques appliquées pour l'étude de ce phénomène et ses conséquences font l'objet de ce chapitre. Le principe et les caractéristiques de chaque méthode pour un système électromembranaire ainsi que leurs apports pour éclaircir le phénomène de polarisation et dissociation de l'eau est aussi donné.

Trois principales groupes des méthodes électrochimiques transitoires qui travaillent dans le domaine temporel sont très classiques (Sstat et al.2012) :

1. Voltammétrie ; voltamétrie à balayage linéaire (LSV), voltampérométrie cyclique, réalisée en mode galvanostatique ou potentiostatique,
2. chronopotentiométrie, enregistrement dans le domaine temporel du potentiel en tant que réponse à une étape galvanostatique.
3. chronoampérométrie, enregistrement dans le domaine temporel de l'intensité en tant que réponse à l'étape potentiostatique.

#### **3.2.1 Voltampérométrie : Courbes courant-potentiel.**

Cette technique est universellement utilisée en premier lieu avant toute autre technique par la plupart des chercheurs (Peers 1956; Rosenberg & Tirrell 1957; Sata et al.1969 ; Spiegler 1971; Rubinstein & Shtilman 1979;1980 ; Khedr &Varoqui 1981; Taky et al. 1992;Sstat 1997; Moon et al.2001; Zabolotsky et al. 2008 ; Kozmai et al. 2010 ; Oulmi & Bouhidel 2013 ; Urtenvov et al. 2013).Elle est aussi appliquée comme complément à d'autres techniques transitoires tel que ; la chronopotentiométrie et la spectroscopie d'impédance (Sstat 1997 ; Moon et al.2001).

La voltampérométrie telle qu'elle est appliquée aux systèmes à membranes ioniques consiste essentiellement en l'analyse de relation caractéristique courant-potentiel transmembranaire. La première question que l'on doit se poser à propos d'un système

### Chapitre 3.

#### *Les Méthodes électrochimiques d'étude de la polarisation de concentration des MEI*

électrochimique est: quel potentiel faut-il appliquer pour faire passer à travers ce système un courant donné ? Afin d'accéder à cette information, on peut procéder point par point pour reconstruire la caractéristique courant-tension du système (Marder et al.2006). Nous pouvons, par exemple, nous placer à une d.d.p. donnée et enregistrer le courant correspondant lorsqu'il s'est stabilisé, on parle alors de contrôle potentiostatique (chronoampérométrie). A l'opposé, on peut contrôler le courant traversant le système et mesurer la d.d.p ; il s'agit d'un contrôle galvanostatique (intentio-statique) ;Chronopotentiometrie.

#### **Voltampérométrie à balayage linéaire LSV (Régime dynamique) Principe**

Plutôt que de recueillir point par point la caractéristique courant –tension d'un système, il est plus aisé d'imposer un balayage par une tension électroniquement contrôlée. On choisit alors une vitesse de balayage  $|dE/dt|$ , un potentiel de départ est un potentiel final pour la mesure. On peut aussi choisir une vitesse de balayage  $|dI/dt|$ , un courant initial et un courant final .Cette technique porte le nom de Voltampérométrie à balayage linéaire (Linéaire sweep voltammétrie). La courbe enregistrée dépend de la vitesse de balayage (Fig.3.3) ( Su-II Pyun et al. 2012). Si la vitesse de balayage est rapide le système sera toujours loin de sa position d'équilibre et la courbe  $I(t) - V(t)$  enregistrée sera éloignée de la caractéristique I-V stationnaire; cependant l'étude non-stationnaire requiert l'évaluation des solutions des équations d'électrodifusion dans le domaine de LAPALCE (BARD Ed .1983), ce qui n'est pas aisé et l'inversion de ces équations ne peut pas être donnée analytiquement. Cette difficulté d'appliquer aux membranes la Voltampérométrie en tant que technique transitoire a conduit à l'utilisation de la technique seulement en régime quasi-stationnaire ; c'est-à-dire pour des vitesses de balayage suffisamment faibles pour que le système ait le temps de se relaxer et d'atteindre un état quasi-stationnaire.

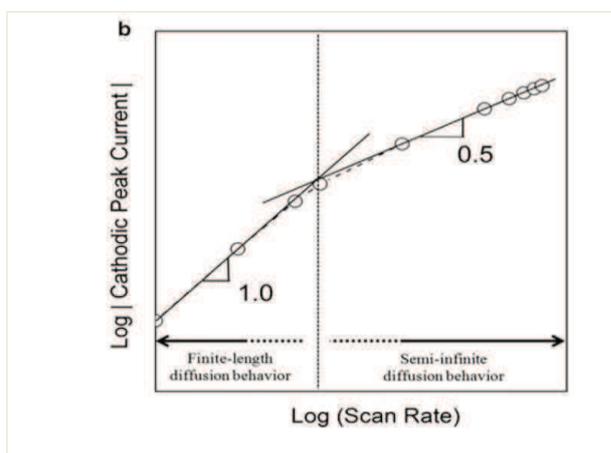


Figure 3. 3:La variation du courant de pic avec la vitesse de balayage. Deux régions ; la diffusion de longueur finie et la diffusion semi-infini sont indiquée à balayage de potentiel faible et élevé, respectivement (Su-II Pyun et al 2012).

### Chapitre 3.

#### Les Méthodes électrochimiques d'étude de la polarisation de concentration des MEI

L'effet de la vitesse de balayage sur les courbes courant-potential et sur le courant limite a été étudié par les auteurs Mavrov et al et Pivovarov N.Ya et al. (Mavrov et al.1992 ; Pivovarov N.Ya et al. 2001). Les résultats obtenus ces auteurs sont reportés sur les fig. 3.4 et Fig 3.5 .

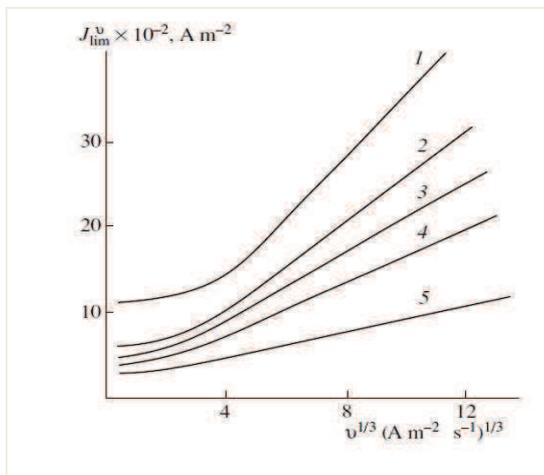


Figure 3.4 : Effet de la vitesse de balayage et l'hétérogénéité de la membrane( 2,3,4 et 5) sur la densité de courant limite (Pivovarov N.Ya et al. 2001) membrane MK-40.

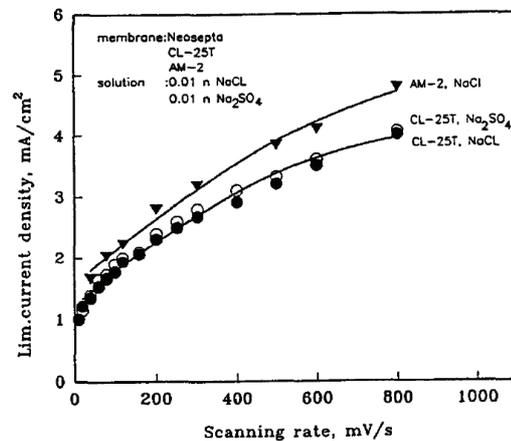


Figure 3.5 : variation de la densité de courant limite en fonction de la vitesse de balayage du potentiel (V.Mavrov et al 1992).

La polarisation de concentration est largement étudiée en se basant sur la courbe courant-potential ( $i$ - $V$ ). Le premier travail sur ce phénomène est réalisé par [Peers 1956]. La courbe  $I$ - $V$  de la membrane échangeuse de cation (Permut C-10) est reproduite sur la figure 3.6. Elle montre une forme de type S ayant trois régions caractéristiques. Région 1 montre un comportement ohmique et lorsque la tension augmente, la région 2, sous forme d'un palier se forme dans laquelle le courant varie très lentement avec la potential et donnant la densité de courant limite ( $i_{lim}$ ). La région 3 est la zone du courant supracritique dans laquelle le courant augmente. La figure 3.7 représente la courbe  $I$ - $V$  pour un système composée de deux membranes échangeuses de cations et échangeuses d'anions (Kooistra, 1967).

#### Méthodes de détermination de courant limite :

Le courant limite est un paramètre important de caractérisation de transport de masse dans les systèmes électrochimiques fonctionnant sous contrôle convection-diffusion. Quatre méthodes permettant de déterminer la courant limite à partir de la représentation du courant ( $I$ ) par rapport au potentiel ( $E$ ) sont considérés.

## Chapitre 3.

### Les Méthodes électrochimiques d'étude de la polarisation de concentration des MEI

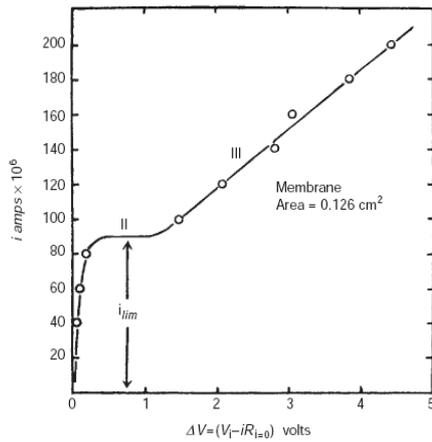


Figure 3.6: Courbe I-V (Peers 1956).

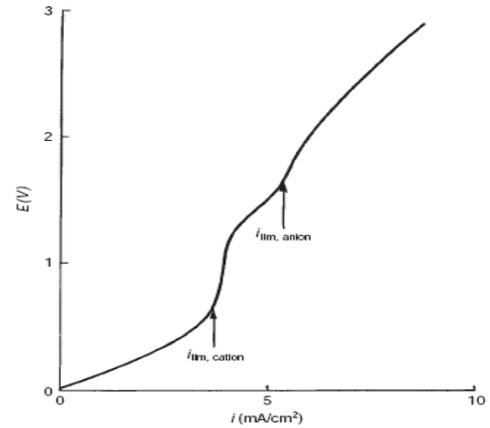


Figure 3.7. Courbe I-V (Kooistra, 1967)

Les stratégies visant à déterminer les valeurs courant limite sont :

- (1) la mesure directe à partir des courbes I-E,
- 2) l'estimation de la valeur du courant au potentiel  $E_L = DE / 2$  où DE est la longueur du plateau du courant limite,
- (3) l'évaluation de la première dérivée  $di/dE$  de la courbe polarisation (I – E) **Moon et al 2001**
- (4) Le point de changement de la pente sur la représentation  $(V/I - 1/I)$  (**Cowan & Brown 1959 ; PONCE-DE-LEOÂN & FIELD 2000**).

Ce courant peut aussi être déterminé par :

- La représentation  $V/I - I$ ; ou  $R-I$ , (**Sata et al .1969 ; Kang et al.2007**).
- L'intersection des tangentes de la région 1 et la région 2 de la courbe de polarisation (**Moon et al.2001**),
- Une estimation de la densité de courant limite peut aussi être obtenue par l'application de l'équation élaborée par les auteurs (**Barragan et al .1998**) aux résultats expérimentaux courant- potentiel.

### 3.2 Chronopotentiométrie.

#### 3.2.2.1 Principe et Bibliographie

La chronopotentiométrie est une méthode électrochimique qui permet de suivre la variation du potentiel d'électrode en fonction du temps sous l'effet d'un courant imposé (**BARD Ed.1983 ; Galus Zbigniew Ed.1994 ; Kalinowski Stawomir 2005**). En pratique, on impose à l'aide d'un ampérorostat (générateur de courant contrôlé) l'intensité du courant qui circule entre l'électrode de travail et la contre électrode (ET, EC) et on mesure la différence

### Chapitre 3.

#### *Les Méthodes électrochimiques d'étude de la polarisation de concentration des MEI*

---

de potentiel entre ET et l'électrode de référence (ET/ ERef), pour un système à trois électrodes. Dans le cas d'un montage à quatre électrodes, on impose un courant entre l'électrode de travail et la contre électrode et on suit la variation du potentiel en moyen des deux électrodes de références fixées de part et d'autres de la membrane. La différence de potentiel transmembranaire dépend fortement de la position de ces deux électrodes (**Moon 2001,2004, Chamoulaud Gwenaël et al. 2005**). Pour les systèmes membranaires le montage à quatre électrodes traduit mieux les phénomènes de transport (**Malmgren-Hansen et al. 1989; Smith 1998 ; Marder et al.2009 ;2006, Miloš Svoboda et al. 2009 ;2011 ; Xuan Tuan Le et al .2012**).

Le courant imposé est maintenu constant pour une durée bien déterminée (**Audinos & Pichelin 1988**) et dans certaines études (**Marder 2006 ; Krol 1997 ; 1999 ; Sistat 1997**) il peut être arrêté pour une autre durée afin de suivre le retour du système à son état initial et déterminer son temps de relaxation. Le principe de la méthode est schématisée sur la figure 5.(Chap.5 expérimental ).

Cette technique électrochimique a été utilisée pour étudier les processus de transport à la surface et à travers la membrane ionique (**Block & Kitchner 1966 ; Ramachandraiah & Ray 1997 ; Ray et al. 1999; Marder et al .2006 ; Sidorova et al. 2007 ;Kosmai el 2010**).La mise en évidence de la présence de réaction chimique, l'instauration de la convection naturelle (**Staude et al. 1992**) à l'interface de la membrane peut se faire par le tracé de la courbe  $\Delta V_m -t$  à chaque créneau de courant. Pour des courants inférieurs aux courants limites, les résultats temporelles peuvent être transformés en données spectrales ( $Z'' -Z'$ ) (**Buck et al.1984**).

Cette méthode est largement appliquée pour l'étude de processus tels que l'adsorption et les phénomènes de transport près de la surface d'une électrode ou d'une membrane (**Krol .1999**). Elle est également appliquée pour analyser les processus de transport à travers les membranes bipolaires (**Wilhelm et al. 2001;2002**) et monopolaires (**Choi et al. 2001; Sistat et al. 1997; Rösler et al.1992; Balster et al.2007**). Par exemple, la chronopotentiométrie est appliquée pour étudier le transport dans les couches de diffusion (**Sistat et al.1997**) ou pour expliquer le comportement de courant supracritique (**Krol et al. 1999 ; Rösler et al .1992 ; Marder et al. 2006**) et aussi pour étudier l'effet de la nature de l'électrolyte sur le phénomène de transport membranaire (**Ramachandraiah&Ray 1997;Ray et al.1999**). Les apports de cette technique aux systèmes électro membranaires sont:

### Chapitre 3.

#### *Les Méthodes électrochimiques d'étude de la polarisation de concentration des MEI*

---

- ✚ Tracer de la courbe de polarisation à l'état stationnaire et étude du phénomène de polarisation de concentration et ses conséquences (**Marder et al.2006**).
- ✚ Détermination du nombre de transport des ions dans la M.E.I.( **Le X.T.2012**).
- ✚ Détermination de la Porosité et de la Portion de la Surface de la membrane conductrice  $\varepsilon$  (**Jae-Hwan Choi & Seung-Hyeon Moon 2001**).
- ✚ Détermination de la permselectivité (**Audinos 1988**) et de l'épaisseur de la couche de diffusion (**Sistat 1997; Larchet et al.2006, Nouri et al. 2008 ;Kosmai el 2010**).
- ✚ Mise en évidence de la fluctuation de la tension ; oscillation du potentiel (**Urtenvov et al. 2013**) et surtension de dissociation de l'eau à l'interface MEI/solution (**Tanaka 2007**).
- ✚ Fluctuation du courant et étude du bruit électrique à l'interface MEC/solution (**Green et al. 1986**). La chronopotentiométrie est également connue pour être une méthode utile pour évaluer l'homogénéité de la surface de la membrane (**Block et al.1966 ; Choi et al .2001; Moon et al. 2002 ; Pismenskaia et al. 2004 ; Volodina et al. 2005**) et Les phénomènes d'adsorption ou présence de réactions chimiques aux interfaces (**Bard & Faulkener 1980 ; Taky et al. 1996 ; Marder et al. 2006**).

#### **Avantages de la méthode :**

Comparé avec les méthodes I.E.S et C V, elle permet d'accéder directement aux différentes contributions de tension ( $\eta_{ohm}$ ,  $\eta_t$ ,  $\eta_{con}$ ) à l'interface membrane solution pour différentes états de la membrane (**Taky et al . 1991. 1992**).

\* Avec le même le montage que celui de la méthode I-V on peut aboutir à plus de détails sur le transport aux interfaces des systèmes à électromembranaires (SEM). Comparé avec la technique de balayage de courant ou de potentiel à l'état stationnaire (I-V), plus d'informations peuvent être obtenue lors de l'analyse du chronopotentiogramme à savoir (**Ray et al.1997 ;1999 ;Nikonenko et al .2010**) :

$$\tau, i_{lim}, E_0, E_{max}, \Delta t, \Delta E, I \tau^{1/2}, \eta_{ohm}, \eta_t, \eta_{con}.$$

\*La chronopotentiométrie peut être sous certaines conditions être équivalente à la spectroscopie d'impédance (**Brumleve & Buck 1978; Sistat 1997**). La relation entre les deux peut être obtenue par une transformée temps-fréquence telle que la transformée de Fourier ou de Laplace.

\***Inconvenient** , problèmes du courant capacitive.

##### **3.2.2.2 Théorie et Expression de la loi de SAND .**

Un saut dans le courant appliqué représente une altération instantanée des conditions stationnaires du système électrochimique. L'analyse de l'évolution du potentiel après cette perturbation permet de faire des déductions sur le transport ionique dans le système membranaire étudié. Par définition, le contrôle sera toujours galvano statique dans une expérience de ce type, le courant étant fixé à une valeur de consigne pendant la durée de la mesure. Cette méthode est très employée dans l'étude des réactions aux électrodes.

L'évolution du potentiel peut être théoriquement prévue en suivant les étapes de calcul suivantes :

- L'évolution des profils de concentration dans le système au cours du temps. Pour cela, il faut résoudre les équations de l'électrodifusion (**Bard & Faulkner 1980**) dans le domaine de LAPALCE (**SPEIGEL 1985**) à l'aide des conditions aux limites données aux interfaces.
- L'inversion du résultat obtenu pour revenir dans le domaine du temps nous apporte la connaissance des profils de concentration en fonction du temps dans le système  $C_k(X, t)$ .
- Une fois ces profils  $C_k(X, t)$  évalués, il est possible de déterminer les profils  $E(X, t)$  du champ électrique à travers le système.
- L'intégration par rapport à X du champ électrique donne au signe près le potentiel. Sur toute l'étendue du système, on peut donc calculer la d.d.p.transmembranaire.

Pour ne pouvoir considérer que le courant faradique dans le système il faut se placer sur une échelle de temps assez grande par rapport au temps de charge des doubles couches électriques pouvant s'établir dans le système. Habituellement, il suffit de quelques dizaines de microsecondes pour que cette condition soit réalisée.

Lorsqu'un courant électrique est appliqué à un système contenant une membrane ionique la polarisation de concentration se produit, c'est-à-dire des gradients de concentration se développent au voisinage de la membrane. Le processus transitoire ayant lieu au voisinage de la membrane, peut être suivie par la mesure de la chute de tension à travers celle-ci en fonction du temps, jusqu'à ce que un état stationnaire est atteint. Pour décrire le transport d'ions non stationnaire, une interface sélective d'ions homogène est supposé en contact avec une solution d'électrolyte monovalent et sans convection. Cette dernière hypothèse indique une croissance illimitée de la couche de diffusion adjacente à

### Chapitre 3.

#### *Les Méthodes électrochimiques d'étude de la polarisation de concentration des MEI*

la membrane. Le changement de la concentration de l'électrolyte en fonction de la distance et du temps est représenté par la deuxième loi de FICK :

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D_s \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} \quad (3.2.1)$$

Où  $C$  est la concentration de l'électrolyte,  $x$  est la coordonné de la distance,  $t$  est le temps  $D_s$  est le coefficient de diffusion de l'électrolyte. A  $t$  égal zéro les concentrations à travers le système sont égal :  $C(x,0)$ .

En outre ,puisque un problème de diffusion semi-infinie est considéré, la concentration reste constante à tout moment  $t$  et pour des positions suffisamment éloignées de la membrane :  $C(x \rightarrow \infty, t) = C_0$  Le flux du contre ion dans la membrane,  $J_i^m$ , est due à la migration et est égal au flux du contre ion dans la solution,  $J_i^s$ , ou se produit à la fois migration et diffusion

$$J_i^m = \frac{\bar{i} t_i}{z F} \quad (3.2.2)$$

$$J_i^m = \frac{\bar{i} t_i}{z F} - D \left( \frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (3.2.3)$$

Dans ces équations  $i$  est la densité de courant,  $\bar{t}_i$  est le nombre de transport du contre ions dans la membrane,  $t_i$  est le nombre de transport du contre ion en solution,  $Z$  est la valence électrochimique et  $F$  la constante de Faraday. La combinaison des équations (3.2.2) et (3.2.3) donne une condition aux limites pour la concentration à la surface de la membrane ( $x=0$  à  $t > 0$  :

$$\left( \frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=0} = - \frac{i}{z F D} \left( \bar{t}_i - t_i \right) \quad (3.2.4)$$

L'équation (3.2.1) peut maintenant être résolue en utilisant la transformé de LAPLACE (**Bard & Faulkner Ed. 1983**) :

$$C(x,t) = C_0 - \frac{i(\bar{t}_i - t_i)}{Z.F.D_s} \left[ 2 \sqrt{\frac{D_s t}{\pi}} e^{\left( \frac{-x^2}{4Dt} \right)} - x \cdot \text{erfc} \left( \frac{x}{2\sqrt{D_s t}} \right) \right] \quad (3.2.5)$$

La décroissance transitoire de la concentration de l'électrolyte à l'interface membrane – solution peut être suivie par la mesure de la chute de tension à travers la membrane en fonction du temps. La concentration à la surface de la membrane( $x=0$ ) en fonction du temps peut être exprimée ainsi :

### Chapitre 3.

#### *Les Méthodes électrochimiques d'étude de la polarisation de concentration des MEI*

$$C(0,t) = C_0 - 2 \cdot \frac{i(\bar{t}_i - t_i)}{Z.F.D_s} \sqrt{\frac{D_s \cdot t}{\Pi}} \quad (3.2.6)$$

L'équation (3.2.6) qui décrit la relation concentration- temps à la surface de la membrane pour un système contenant une interface sélective d'ions homogène en contact d'une solution d'électrolyte monovalent en absence d'électrolyte support et sans aucune forme d'agitation. A partir de cette équation, il est clair que la concentration à la surface de la membrane décroît en fonction du temps. A un certain temps,  $\tau$ , appelé temps de transition, cette concentration atteint zéro . Le temps de transition en fonction de la densité de courant appliquée peut être déduit à partir de l'équation (3.2.6) et exprimé par :

$$\tau = \frac{\Pi.D_s}{4} \left( \frac{C_0 Z.F}{\bar{t}_i - t_i} \right)^2 \cdot \frac{1}{i^2} \quad (3.2.7)$$

L'équation (3.2.7) montre que le temps de transition est proportionnel à l'inverse du carré de la densité du courant .Elle montre aussi que le temps de transition augmente lorsque le nombre de transport dans la membrane décroît, C'est-à-dire lorsque la membrane est moins permsélective. L'équation (3.2.7) est équivalente à l'équation de SAND fréquemment utilisée dans les études des systèmes d'électrode (**Bard & Faulkener 1983**) dont l'expression assez utilisée est :

$$i\tau^{1/2} = \frac{C_0 \cdot Z_i \cdot F (\Pi \cdot D_s)^{1/2}}{2(\bar{t}_i - t_i)} \quad (3.2.7.a)$$

Où :

$$D_s = \frac{D_1 D_2 (Z_1 - Z_2)}{D_1 Z_1 - D_2 Z_2}$$

Si le produit  $i\tau^{1/2}$  est constant la loi de Sand est applicable au système étudié. A partir de L'équation de SAND et lorsque  $\bar{t}_i = 1$ , l'équation (3.2.7) donne l'expression de  $\tau_{\text{idéal}}$  ; temps de transition idéal :

$$\tau_{\text{idéal}} = \frac{(C_0 \cdot Z_i \cdot v_i \cdot F)^2 \cdot \Pi \cdot D_s}{4 \cdot i^2 (1 - t_+)^2} \quad (3.2.8)$$

L'équation (3.2.8) (**Bard 1983 ;Koryta 1987,Girault 2007**) s'écrit comme suit :

$$\tau_{\text{idéal}} = \left( \frac{C_0 \cdot Z_i \cdot v_i \cdot F}{i} \right)^2 \cdot \frac{\Pi}{D_+} \quad (3.8.a)$$

### Chapitre 3.

#### *Les Méthodes électrochimiques d'étude de la polarisation de concentration des MEI*

Une autre expression de ce paramètre, appelée équation de Sand modifiée, est aussi utilisée pour la détermination la fraction de la membrane conductrice dans le cas des interfaces membrane solution. Cette deuxième expression est :

$$\tau_{\text{ideal}} = \varepsilon \cdot \left( \frac{\Pi \cdot D_s}{4} \right) \cdot \left( \frac{C_0 \cdot z_i \cdot v_i \cdot F}{1 - t_+} \right)^2 \cdot \frac{1}{i^2} \quad 3.2.8b$$

Dans un modèle mathématique simple utilisant l'hypothèse d'électroneutralité locale et sans convection, ce temps correspond au moment où la concentration du sel devient nulle, le potentiel tend à l'infini. Comme dans un processus réel, le potentiel ne tend pas à l'infini, il y a un problème comment trouver le temps de transition à partir des chronopotentiogrammes mesurés. Cette question sera discutée dans la section pratique (chapitre 5) .

La chronopotentiométrie peut aussi être appliquée pour déterminer la permselective d'une membrane échangeuse d'ions (**Audinos & Pichelin 1988**). La permselectivite P peut être aussi calculé à partir du nombre de transport dans la membrane,  $\bar{t}_i$ , et le nombre de transport dans la solution,  $t_i$  :

$$p = \frac{\bar{t}_i - t_i}{1 - t_i} \quad (3.2.9)$$

Le temps de transition mesuré avec la membrane sous investigation est donnée par l'équation (3.2.7) par contre le temps de transition pour une membrane idéalement permselective est donné par l'équation (3.2.8). Ainsi la permselective peut être déterminée par comparaison du temps de transition mesuré,  $\tau_{\text{exp}}$ , et le temps de transition calculé,  $\tau_{\text{ideal}}$ , pour une membrane idéalement permselective selon l'expression :

$$p = \sqrt{\frac{\tau_{\text{ideal}}}{\tau_{\text{exp}}}} \quad (3.2.10)$$

A partir de l'équation (3.2.10) il est clair que dans le but d'obtenir des valeurs réelle du nombre de transport ou la permselective (c'est-à-dire une valeur inférieur ou égal à 1), le temps de transition déterminé expérimental devrait être supérieur ou égal à celui calculé pour une membrane idéalement permselective.

#### **3.2.2.3 Description du chronopotentiogramme .**

Le chronopotentiogramme ou (courbe ddp transmembranairel-temps) a la forme présentée sur la figure 3.8. L'ordonnée est la différence potentiel (Volt) entre deux électrodes de mesure réversibles, installées dans les solutions sur les deux côtés de la membrane (ddp transmembranaire). La partie initiale de la courbe se compose de trois sections(a,b,c):

### Chapitre 3.

#### *Les Méthodes électrochimiques d'étude de la polarisation de concentration des MEI*

1. la première (section a), limitée par le point 1, est pratiquement vertical, sa taille est égale à la chute de tension ohmique due au courant imposé et sa pente dépend de la capacité de la double couche électrique à l'interface membrane /solution.
2. La deuxième (section b) correspond à une augmentation lente du potentiel jusqu'au point d'inflexion 2. Elle est due à la diminution de la concentration dans la solution près de la membrane qui est régie principalement par des processus d'électro-diffusion.
3. Au-delà du point d'inflexion (section c), d'autres mécanismes de transfert de matière à la surface de membrane, principalement la convection, deviennent importants

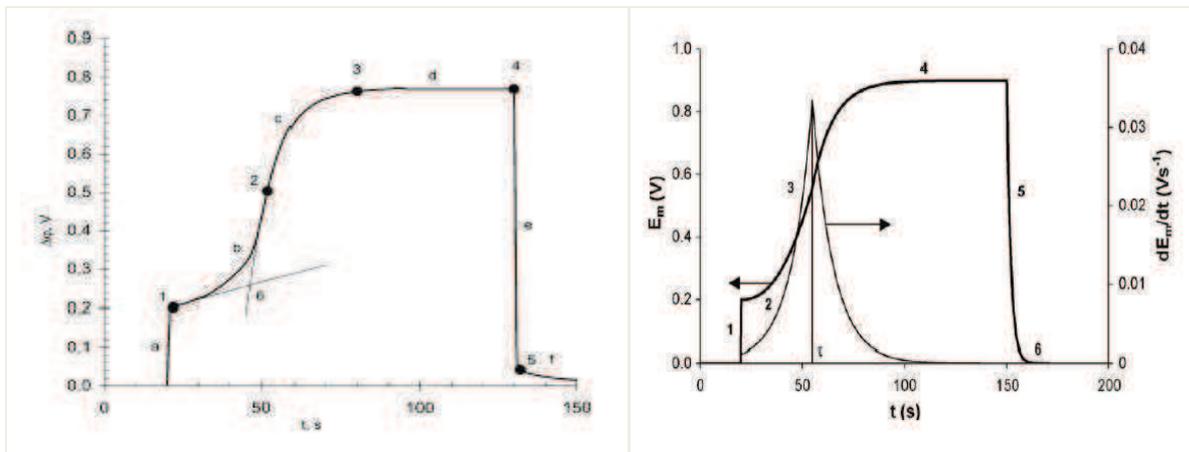


Figure 3.8: Forme, Sections et points caractéristiques d'une courbe ddp transmembranaire –temps Pour une membrane monopolaire, et courant imposé supérieur au courant limite. (Pismenskaia Natalia et al. 2004).

Noter que le point d'inflexion existe seulement quand le courant est plus élevé que le courant limite. Si le courant est suffisamment faible, il n'y aura pas de passage énergétique de l'électro-diffusion à un autre mécanisme de transfert. En d'autre terme, le système électromembranaire atteint un état d'équilibre (point 3) où le potentiel ne change plus avec le temps (section d).

Parfois, la partie des chronopotentiogrammes correspondant aux processus qui se produisent après arrêt du courant est étudié également. La différence de potentiel entre les points 4 et 5 (section e), montré sur la figure 3.8 est égal à la surtension Ohmique du système membrane polarisé au moment de l'arrêt de courant. La dernière section (f) décrit la relaxation de diffusion du système.

Une caractéristique importante du processus de transfert d'ion non stationnaire est le temps de transition  $\tau$ . En effet l'allure de la courbe chronopotentiométrique dépend des

## Chapitre 3.

### *Les Méthodes électrochimiques d'étude de la polarisation de concentration des MEI*

---

paramètres: l'hétérogénéité de la membrane (Rubinstein et al. 1988; Jae-Hwan Choi et al .2001 ;Kosmai et al .2010) du courant appliqué (Krol. et al 1999, Marder et al 2006 ;Oulmi &Bouhidel 2012) de la concentration (Herraiz-Cardona et al .2010) et de la nature de l'électrolyte (Marder et al 2006 ; Moon et al. 2001 ).

### 3.3 les paramètres qui influent sur la polarisation de concentration .

Ces paramètres sont identiques à ceux qui régissent la polarisation à l'interface métal solution nous citons :

- Les conditions hydrodynamiques,
- La concentration de l'électrolyte
- La nature de l'électrolyte et
- La nature de la membrane
- La température
- La densité de courant.

#### **3.3.1 Les conditions hydrodynamiques, Vitesse d'agitation :**

Les courbes de polarisation montrent une tendance d'augmentation de la densité de courant limite avec l'augmentation du nombre de Reynolds (Miloš Svoboda et al. 2009). Les Nombre de Reynolds plus élevé représentent des vitesses du fluide importantes. Les vitesses de fluide supérieures entraînent la réduction de la couche limite, par conséquent, une augmentation de la densité de courant limite se produit. L'agitation permet l'alimentation et le renouvellement rapide de l'interface en espèces conductrices. Un système où les conditions hydrodynamiques sont bien définies est la membrane tournante (Makai Alexander & Turner 1978 ; Zabolotsky et al. 2008). L'expression du courant limite est exprimé par la formule de Levich (Zabolotski et al .2006) suivante :

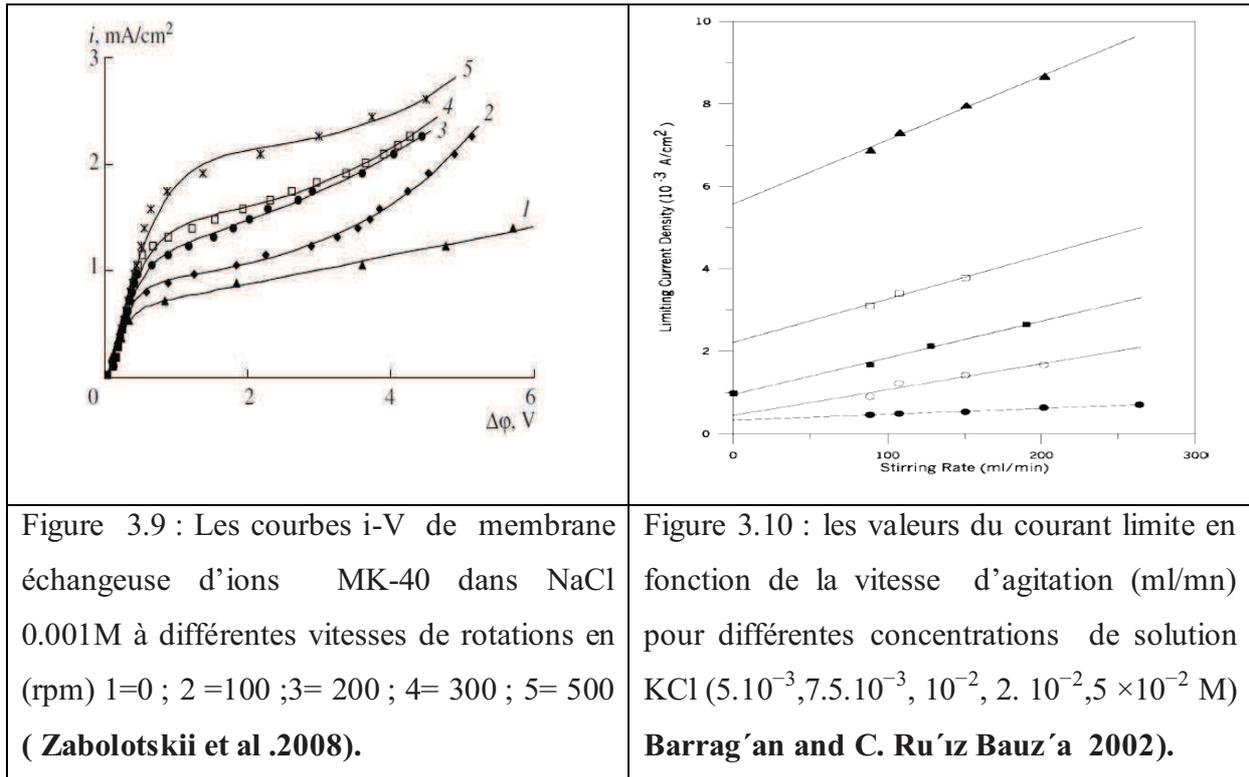
$$I_{lim} = 0.62.F.D_i^{2/3}.C.v^{-1/6}.\omega^{1/2}$$

Où  $D_i$  coefficient de diffusion de l'espèce migrante ;

$v$  Viscosité cinématique de la solution ;

$\omega$  vitesse de rotation du disque sur lequel est placée la membrane.

La figure 3.9 montre les courbes de polarisation de la membrane échangeuse de cation MK-41 pour différentes vitesses de rotation (Zabolotskii et al 2008).



### 3.3.2 Effet de la concentration et la nature de l'électrolyte.

Le phénomène de polarisation est plus important avec les solutions diluées qu'avec les solutions concentrées à cause de l'appauvrissement rapides de l'interface en espèces conductrices pour ces solutions (fig 3.11) (Khedr & Varoqui 1981). La figure 3.12 montre la courbe chronopotentiométrique obtenue pour différentes concentrations en électrolyte ZnSO<sub>4</sub> à une densité de courant  $i = 12.3 \text{ mA cm}^{-2}$ . Sur cette figure, (Herraiz-Cardona et al .2010) une courbe chronopotentiométrique typique pour une densité de courant au-delà de la limite est observée pour la solution de ZnSO<sub>4</sub> 0.05M, par contre aucun temps de transition n'est obtenue pour les solutions plus concentrées.

Suite que la densité de courant appliquée est proche de la valeur de la densité de courant limite, dans le cas de la solution 0,125 M ZnSO<sub>4</sub>, l'obtention de la stabilisation du potentiel de membrane est difficile. En outre, la chute de potentiel ohmique ( $\Delta\phi_{ohm}$ ) dû au courant imposée diminue considérablement lorsque la concentration de la solution augmente.

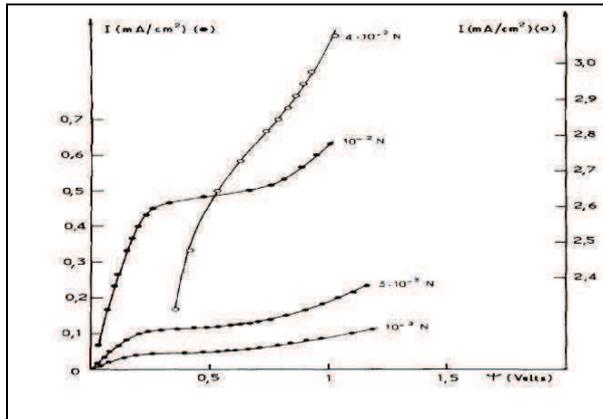


Figure 3.11 : L'effet de la concentration de l'électrolyte sur les courbes I-V. Khedr G. & R. Varoqui 1981).

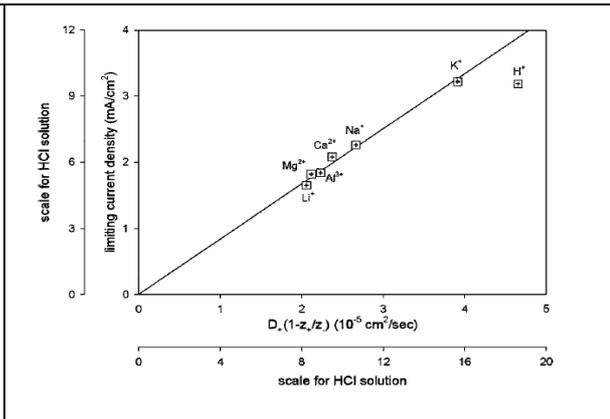


Figure 3.13 : La relation  $i_{lim} - D_+ (1 - z_+/z_-)$  pour les solutions d'électrolytes ayant différent valence pour le cation.  $D_+$ , coefficient diffusion du cation ;  $z_+$ ,  $z_-$ , valence du cation de l'anion (Jae-Hwan Choi, et al. 2001).

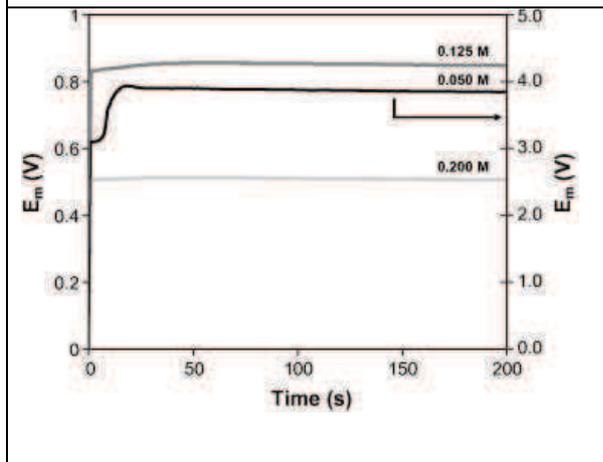


Figure 3.12: l'effet de la concentration de l'électrolyte sur les chronopotentiogramme .Electrolyte ZnSO<sub>4</sub> membrane IONICS 67-HMR-412 ;  $i = 12.3 \text{ mA cm}^{-2}$ . (Herraiz-Cardona et al .2010).

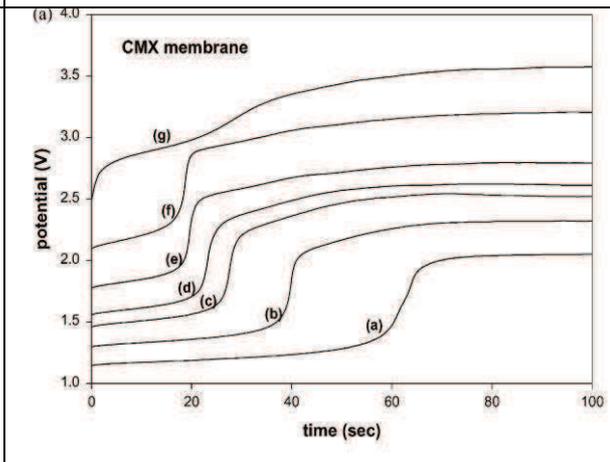


Figure 3.14 : Les courbe potentiel–temps. Membrane CMX dans une solution de chlorure d'ammonium 0.02M et les solutions chlorure d'amine.  $i = 2.0 \text{ mA/cm}^2$ . (a) ammonium; (b) methylamine; (c) ethylamine; (d) propylamine; (e) butylamine; (f) amylamine; (g) hexylamine ( $i = 1.5 \text{ mA/cm}^2$ ).

Quant à la nature de l'électrolyte intervient au niveau du coefficient de diffusion dans la couche adjacente à la membrane et dépend des propriétés chimique de l'électrolyte .En effet, un système avec un électrolyte dont le contre ion un coefficient de diffusion important

## Chapitre 3.

### *Les Méthodes électrochimiques d'étude de la polarisation de concentration des MEI*

par rapport à un deuxième, présentera une polarisation moins importante (Fig3.13) (Jae-Hwan Choi, et al. 2001). Aussi la taille et les propriétés de l'électrolyte joue un rôle important dans le transport (fig3.14).

#### 3.3.3 La nature de la membrane .

L'influence de l'hétérogénéité de la surface de la membrane sur les propriétés de transport d'ions a été examinée par plusieurs auteurs .O.Kedem et al. [1988] ont montré que la densité de courant limite est élevée pour une membrane homogène comparée à la membrane hétérogène.

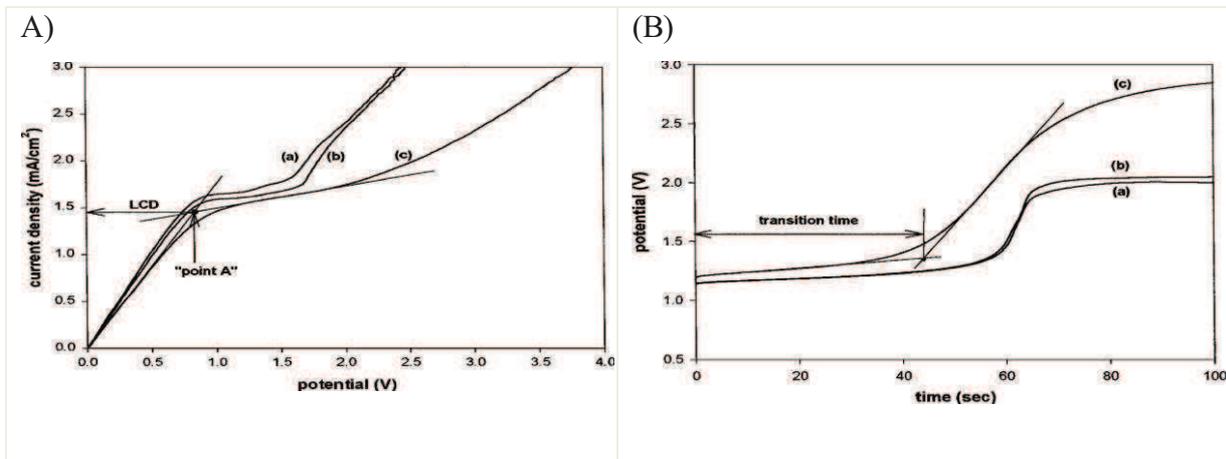


Figure3.15 : Les courbes i-V (A) et chronopotentiogrammes (B) pour différentes membranes échangeuses de cations. solutions NH<sub>4</sub>Cl à 0.02 M , $i = 2.0 \text{ mA/cm}^2$ : (a)CMV membrane (b) CMX ; membrane; (c) HJC membrane.(Jae-Hwan Choi et al .2001).

D'autres auteurs ont attribué la différence observée dans les comportements électrochimiques entre les membranes homogènes et hétérogènes à la présence des zones non conductrices (ou faiblement conductrices) sur la surface des membranes hétérogènes ce qui réduit la surface active de la membrane pour le transfert d'ions (Choi et al.2001; Pismenskaya et al.2004 ;Volodina et al.2005).

#### 3.3.4 La température

Une augmentation de température réduit les phénomènes de polarisation .Car les résistances électriques des fluides ainsi que leurs viscosités sont nettement réduites. Il en résulte alors une augmentation de la vitesse de diffusion des espèces ioniques et par conséquent une augmentation du courant limite. L'évolution de la température dans les couches limites à la

### Chapitre 3.

#### *Les Méthodes électrochimiques d'étude de la polarisation de concentration des MEI*

---

surface de la membrane polarisé et non polarisé, ainsi que la différence de température à travers la membrane a été étudié par les auteurs Mavrov et al. (Mavrov et al.1993).

#### **3.3.5 La densité de courant**

La polarisation des membranes augmente avec l'intensité de courant appliqué au système et cela est plus marqué lorsque la densité de courant dépasse la valeur limite déduite des tracés caractéristiques intensité-ddp transmembranaire.

#### **3.4 Autres méthodes**

De nombreuses méthodes transitoires autres que celles déjà décrites sont utilisées dans l'analyse des systèmes spécifiques (Brumleve & Buck 1978 ; Hurwitz & Dibiiani 2001 ; Kalinowski S. 2005) on peut citer

**La chronoampérométrie** : application d'un créneau de potentiel, enregistrement du courant en fonction du temps ;

**La chronocoulométrie** ; application d'un créneau de potentiel, enregistrement de la variation de la charge électrique avec le temps ;

Méthode utilisant des dérivées d'un créneau des chronopotentiogrammes : mesure de  $|dE/dt|$  pendant un créneau de courant ;

Créneaux coulostatiques : application d'un pic de charge et mesure du potentiel en circuit ouvert ;

**Voltamétrie pulsée** : application de différentes formes de pics de courants, variable dans le temps en amplitude, durée, rapport cyclique. Elles permettent d'avoir un faible niveau de détection mais sont très spécifiques du système étudié.

La plupart de ces techniques pourraient être adaptées à l'étude des systèmes membranaires mais la meilleure méthode est sans doute la spectroscopie d'impédance électrochimique.

#### **Spectroscopie d'impédance**

La spectroscopie d'impédance électrochimique (ou EIS pour Electrochemical Impedance Spectroscopy) très employée pour l'étude des systèmes à électrodes est une technique qui peut être appliquée à l'étude des systèmes membranaires.

Le circuit équivalent du système ; électrode membrane électrode, qui est constituée des effets de la membrane immergée dans la solution (SM), du transport hétérogène (HT) et la diffusion dans la couche limite (DBL) et est représenté par une résistance et deux combinaisons parallèles d'une résistance et un élément de phase constante. (fig.3. ) (Park Jin-Soo et al .2006).

### Chapitre 3.

#### *Les Méthodes électrochimiques d'étude de la polarisation de concentration des MEI*

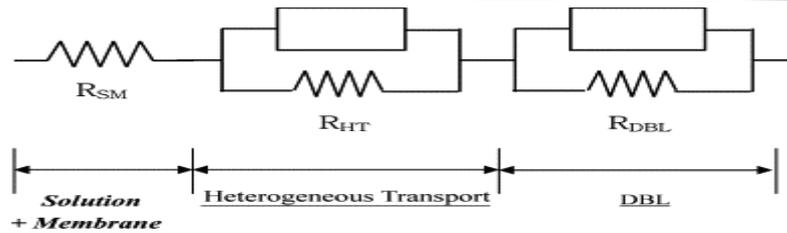


Figure 3. 16: Le circuit équivalent du système Electrode Membrane Electrolyte.

Utilisant une cellule à deux compartiments sans agitation. (Park Jin-Soo et al 2006).

### 3.5 Utilités des méthodes électrochimiques transitoires :

Le transport dans les couches de diffusions est une étape clé du transport. L'interférométrie holographique permet par exemple, de visualiser à travers des franges d'interférence les profils de concentrations en solution (Forgas et al. 1975; Lerche & Wolf 1975 ; Li et al .1983). Cette méthode requiert cependant, un matériel expérimental complexe à mettre en œuvre.

La mesure de l'épaisseur des couches de diffusion peut se faire également par les méthodes de radio-traceurs (Taky 1991). Qui nécessite la manipulation des produits radioactive. Cependant, l'épaisseur mesurée est une épaisseur moyenne car déduite des mesures à différentes concentrations et en l'absence du courant.

En fin, Le tracé des courbes I-V est une méthode de mesure de l'épaisseur  $\delta$  des couches de diffusion à condition de connaître le nombre de transport des différents ions à travers le system (Taky 1991). La valeur  $\delta$  est déduite de la valeur de courant limite de polarisation  $I_{lim}$  relevé sur les courbes courant-d.d.p. transmembranaire. Cette valeur est celle de  $\delta$  lorsque  $I = I_{lim}$  et pour ce courant là seulement .La plupart des auteurs prennent cette valeur comme valeur de référence pour leurs calculs, mais d'autres travaux montrent que  $\delta$  dépendait du courant (Lerche & Wolf 1975 ; Lerche 1975 ;Sistat 1997 ; Nikonenko et al 2010) par ailleurs la valeur de courant limite de polarisation est par fois difficile à visualiser sur les courbes I-V .

Les méthodes électrochimiques transitoires permettent de déplacer le problème de la mesure d'une épaisseur au problème de la détermination d'un temps caractéristique en perturbant le system par impulsion de courant de forme déterminée ; Créneau de courant pour la chronopotentiometrie et onde sinusoïdale pour la spectroscopie d'impédance. Elles Permettent donc de déterminer la valeur de  $\delta$  pour des valeurs de courant inférieure sa valeur limite. Elles sont en outre, plus faciles à mettre en œuvre que les méthodes interférométriques.

## Chapitre 3.

### *Les Méthodes électrochimiques d'étude de la polarisation de concentration des MEI*

---

#### **3.6 Différences entre les systèmes membranaires et les systèmes à électrodes .**

Les électrochimistes travaillent sur les systèmes formés d'électrodes au contact de solutions aqueuses ont à leurs disposition une parade majeure. Ils ne sont généralement intéressés que par le comportement interfacial d'espèces ioniques bien particulières, une liberté totale leur est faite de pouvoir rajouter dans la solution un excès d'un électrolyte inactif aux interfaces, c'est-à-dire ne s'absorbant pas et ne réagissant pas (électrolyte indifférent). Le sein de la solution ainsi préparée sera très conducteur et la majorité de la perte de potentiel n'apparaîtra que sur une couche interfaciale de quelques angströms. La non uniformité du champ électrique peut ainsi être négligée et l'opérateur peut se focaliser sur le transfert interfacial des espèces électroactives.

Pour les électrolytes solides il est impossible de rajouter un électrolyte support. Par ailleurs, dans l'étude sur les MEIs en relation avec les techniques séparatives telles que les procédés électromembranaires, ce sont justement les effets liés à l'appauvrissement de l'électrolyte qui sont au cœur du problème. Il n'est donc pas possible de ne mesurer que des d.d.p. interfaciales, ce qui impose l'utilisation des montages à quatre électrodes. Les calculs des potentiels dans les systèmes membranaires sont donc ardues et la non uniformité du champ électrique nécessite presque toujours une intégration étendue à tout le système pour les obtenir.

#### **Conclusion .**

La théorie classique de la polarisation de concentration, basée sur les concepts ; présence d'une couche non agitée et électroneutralité locale, prévoit une véritable saturation de la courbe courant-tension. Il a été établi que le plateau se forme suite à l'augmentation de la résistance associée à la polarisation de concentration dans la couche limite du côté de la membrane polarisée.

Sur la base de cette théorie, aucun courant supérieur au courant limite (overlimiting) ne peut être obtenu car la concentration à proximité de la membrane a atteint zéro. Cependant, en pratique un courant overlimiting a été obtenu.

De nombreux chercheurs ont signalé qu'un tel courant (overlimiting) provient des phénomènes ; fuite co-ion, dissociation de l'eau, ou électroconvection (les flux microfluidiques).

La densité de courant limite (LCD) est un indice important de la performance du processus d'électrodialyse, car il limite le processus de transport. Les facteurs qui influencent

### Chapitre 3.

#### *Les Méthodes électrochimiques d'étude de la polarisation de concentration des MEI*

---

le phénomène de polarisation sont : la vitesse de balayage du courant ou du potentiel ; la concentration et la nature de l'électrolyte (coions et contreions), la température de la solution, les conditions hydrodynamique et le type de la membrane.

Les techniques électrochimiques transitoires (Linéaire sweep voltammétrie ou chronopotentiometrie) sont des outils puissants afin de mettre en évidence le phénomène de polarisation de concentration et ses conséquences.

## **CHAPITRE 4**

# **ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DE LA DISSOCIATION DE L'EAU ET DU COURANT SUPRACRITIQUE**

**CHAPITRE:4****ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DE LA DISSOCIATION DE L'EAU ET DU COURANT SUPRACRITIQUE****4.1 LA NATURE DU COURANT SUPRACRITIQUE**

Dans ce chapitre, une revue bibliographique sera présentée, sur le courant supracritique observé avec les membranes échangeuses des ions (Fig.4.1). La compréhension des mécanismes responsable du courant au delà du courant limite est importante pour améliorer le procédé d'électrodialyse.

Le courant supracritique n'est pas purement continu (D.C), mais contient des composants alternatifs (A.C). Généralement le courant au-delà du courant limite (supra critique) est attribué à la production d'acide et de base suite à la dissociation de l'eau (Simons, 1979 ; 1984). Cette hypothèse est basée sur les évidences expérimentales de changements de pH observée en utilisant les MEA. L'absence de dissociation de l'eau à la MEC a dilué cet argument (Krol et al .1999).

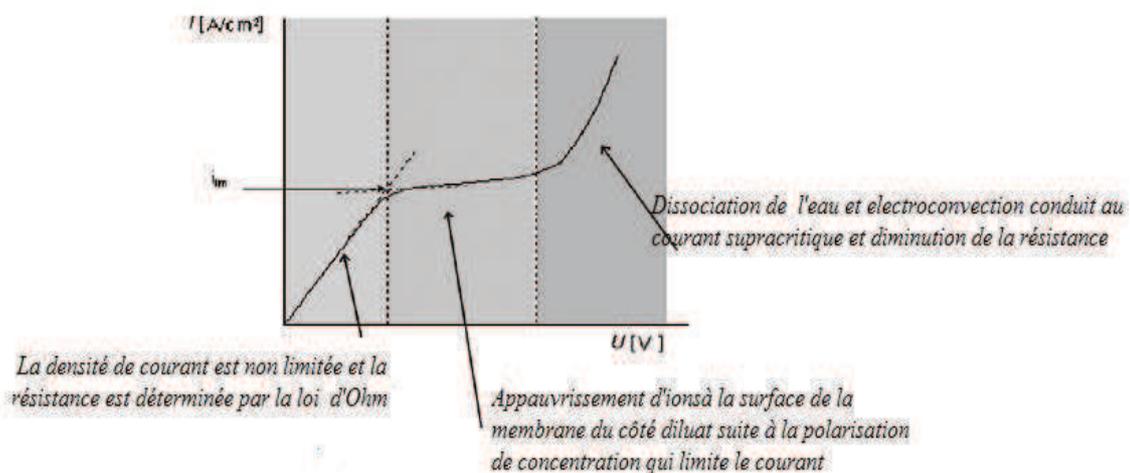


Figure 4.1 : Courbe courant potentiel d'un électrodialyseur opérant à vitesse d'écoulement et concentration de la solution constante. (Strathmann 2010).

La nature de ce courant supra critique est un sujet de recherche et de discussion pour plus d'une 40 année et différentes hypothèses (Zabolotsky et al 1998 ; Urtenov et al. 2013) basées sur deux différents mécanismes de transport ont été avancées. Ces deux mécanismes sont la dissociation de l'eau et la convection induite par le flux de courant.

Dans la littérature (Zabolotsky et al 1998 ; Balster et al 2007; Nikonenko et al .2010) ce phénomène de dépassement du courant limite est attribué à quatre effets (Fig. 4.2) :

## Chapitre:4

### Etude bibliographique de la dissociation de l'eau et du courant supracritique

Présence de transporteurs de charges additionnels ( $H^+$ ,  $OH^-$ ) issus de la dissociation de l'eau ; effet d'exaltation (**Kharkats 1985**), convection gravitationnel et électro convection.

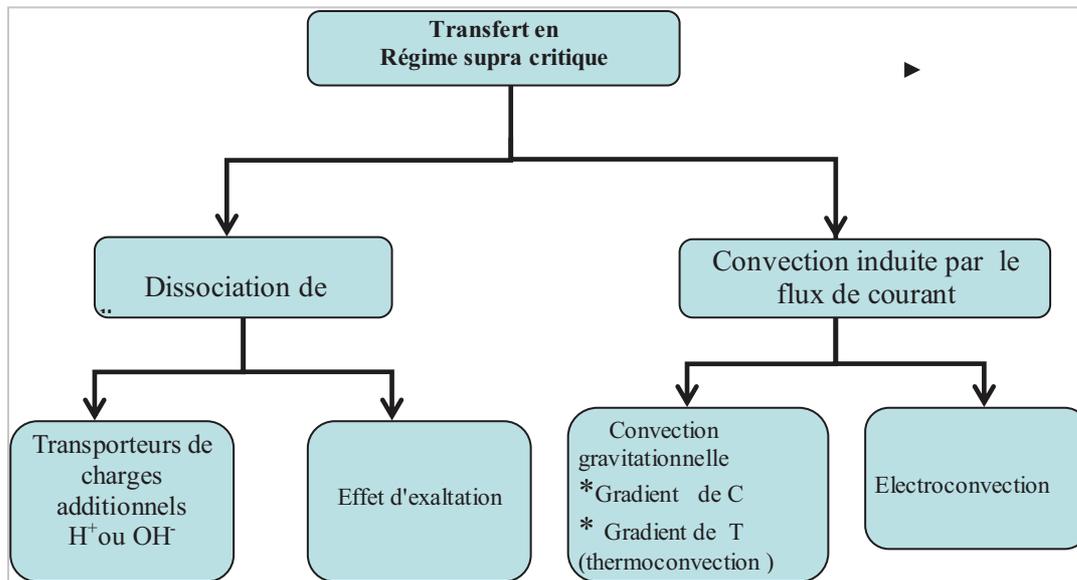


Figure 4.2 : Les effets secondaires possibles donnant l'augmentation du courant au delà de sa valeur limite (**Zabolotsky et al 1998**).

Le transport du courant par les protons et les ions hydroxydes produits à l'interface membrane solution a été observée par de nombreux chercheurs (**Frillete 1957 ; Sata 1969 ; Simons 1979 ; Tanaka 2007**) et souvent considérée comme la principale et la seule raison de courant supra-critique (**Forgas et al. 1972**). La génération des ions  $H^+$  et  $OH^-$  cause un autre, moins évident, mécanisme du courant supracritique, l'effet d'exaltation, étudié pour la première fois par **Kharkats (Kharkat 1985)**. L'émergence des ions  $H^+$  et  $OH^-$  près de l'interface perturbe le champ électrique susceptible d'accroître (exalter) le transfert du contre ions du sel. Par exemple, les ions  $OH^-$  générés dans la couche de diffusion appauvrie de la membrane échangeuse de cations attirent les cations du sel de la masse de solution vers l'interface.

L'influence des produits de la dissociation de l'eau sur le transport des ions du sel peut être séparée en deux parties. La Première, le transport compétitive des ions  $H^+$  ou  $OH^-$  à travers la membrane diminue le nombre de transport des contre ions et la deuxième ; le champ électrique due aux produits de la dissociation de l'eau (ions  $OH^-$  pour la MEC) est capable d'augmenter le transport des ions du sel au-delà de la valeur limite (l'effet d'exaltation). L'équation bien connu de Kharkats appliquée pour calculer la contribution de cet effet ( $i_{exal.}$ ) au courant supracritique (**Zabolotskii ; 2008**) est :

$$i_{\text{exal.}} = \frac{D_1}{D_{\text{OH}^-}} i_{\text{H}^+}$$

Ou  $D_1$  et  $D_{\text{OH}^-}$  sont respectivement le coefficient de diffusion du contre ion et des ions  $\text{OH}^-$  en solution en  $\text{cm}^2/\text{s}$  et  $i_{\text{H}^+}$  est la densité de courant partiel des ions  $\text{H}^+$  en  $\text{mA}/\text{cm}^2$ .

Les deux autres sont dues à la convection couplée réduisant, partiellement, la couche limite de diffusion : convection gravitationnelle (gradient de concentration, gradient de température..) et électroconvection (**Zabolotsky et al 1998 ; Balster et al 2007 ; Shaposhnik et al.2008 ; Nikonenko et al .2010 ; Urtenov et al.2013**).

La convection induite par le flux de courant se traduit par :

- La convection gravitationnelle: due à la distribution hétérogène de la densité de solution (gradient de la densité), qui cause le mouvement du liquide par la force d'Archimède.
- La thermoconvection due à un gradient thermique (**Shaposhnik et al. 2006 ; 2008**).
- L'électro convection provient de l'action du champ électrique sur les charges spatiales dans la solution et dans la membrane.

Des expériences sur la suppression de la convection à proximité de la membrane à l'aide de filtres microporeux ont révélé qu'une telle convection ne peut pas être responsable de l'inflexion des courbes courant potentiel et pour le passage à travers la membrane de courant beaucoup plus importante que la valeur "limite (**Rubinstein& Shtilman 1979**).

#### **4.1.1 LA DISSOCIATION DE L'EAU : Théories et modèles.**

La dissociation de l'eau est observée pour la première fois par les auteurs (**Kressman & Tye 1956 ; Frilette 1957**). Depuis cette période, ce phénomène est largement étudié.

Pour des courants supérieurs au courant limite, une couche suffisamment appauvri est formée sur la surface dessalée d'une membrane échangeuse d'ions, le courant électrique est assurée partiellement par les ions  $\text{H}^+$  et  $\text{OH}^-$  provenant de la dissociation de l'eau et le nombre de transport du contre ion dans la membrane échangeuse d'ions est réduit (**Sata et al .1969**).

L'étude basée sur la relation pH-courant (PH-i) a été procédé par les auteurs (**Rosenberg & Tirrel 1957**) en utilisant des cellules de sept assemblages. La dissociation d'eau a été étudiée dans la cellule centrale alimentée avec des solutions  $\text{NaCl}$  à 0.005 - 0.05M. La mobilité des ions  $\text{Na}^+$  (0.36) est inférieure à celle des ions  $\text{Cl}^-$  (0.72) dans une solution de  $\text{NaCl}$ . De ce fait, la polarisation de concentration est généralement admis à se produire plus facilement sur la MEC que sur la MEA..Cependant, les résultats PH-i de montre que la dissociation de l'eau se produit plus facilement sur la membrane échangeuse d'anions que sur

## **Chapitre:4**

### **Etude bibliographique de la dissociation de l'eau et du courant supracritique**

---

la membrane échangeuse de cations. Ce phénomène a été reconnu dans de nombreuses études (**Tannaka 2007;Simons 1984**) montrant que la dissociation de l'eau est fortement étouffée sur la membrane échangeuse de cation. Que ce soit la vérité ou non, le mécanisme de dissociation de l'eau n'est pas encore clair.

Dans tous les systèmes étudiés le courant partiel des ions  $H^+$  à travers la membrane échangeuse de cations est inférieure à celui des ions  $OH^-$  à travers la membrane échangeuse d'anions, mais à une tension fixe le rapport  $i_{H^+}/i_{OH^-}$  augmente avec la réduction de la distance intermembranaire et le développement de la chute de potentiel (**Zabolotskii et al .2008**).

Afin d'expliquer le phénomène de la dissociation de l'eau différents modèles mathématiques et théories ont été proposés dans la littérature. Les plus acceptés sont :

- Le Modèle de Pintauro.
- Les Théories : Effets Wien (**Onsager 1934**) ;
- Les Réaction auto-catalytique (**Simons R.1984, 1985**).

#### **4.1.1.1 Modèle de N. Pintauro équation de transport total**

##### **Les hypothèse de Théorie de N.Pintauro :**

La théorie est basée sur l'influence de l'électrolyte faible dans la membrane. Dans ce modèle la membrane est considérée comme une série de pores cylindriques parallèles avec une concentration uniforme de sites de charge fixe sur les parois internes du pore. Les auteurs ont considéré l'espace intermédiaire comme un diélectrique constitué de l'eau. L'addition d'un électrolyte faible (acide acétique) par un coefficient de partage et l'action des champs électriques locaux permettent de changer d'une manière importante les propriétés du matériau selon l'effet Wien. La quantification des hypothèses précédentes est faite par le modèle mathématique ci-dessus qui détermine la nouvelle valeur de la constante de dissociation de l'acide faible.

##### **Les équations du modèle : Distribution de la concentration et du potentiel.**

Les équations de base de ce modèle sont ; l'équation de Boltzmann, l'équation de Poisson et l'équation de Booth.

- 1- L'équation de Boltzmann modifiée pour une distribution radiale des espèces ioniques dans un pore de la membrane:

$$C_i^m(r) = C_i^b \exp \left[ -\frac{z_i F \phi(r)}{RT} - \frac{A_i}{RT} \left( \frac{1}{\epsilon(r)} - \frac{1}{\epsilon^b} \right) \right]$$

Où m et b désignent les phases membrane et volume de la solution respectivement.

## Chapitre:4

### Etude bibliographique de la dissociation de l'eau et du courant supracritique

$C_i$  est la concentration de l'espèce  $i$  ;  $\phi$  est le potentiel électrique ;

$\epsilon$  est la constante diélectrique du solvant

$Z_i$  est le nombre de charge de l'ion ;  $A_i$  est un paramètre d'hydratation de l'ion.

2- L'équation de Poisson avec une constante diélectrique non uniforme pour le solvant

$$\nabla \cdot [\epsilon(\mathbf{r}) \nabla \phi(\mathbf{r})] = \frac{F}{\epsilon^0} \sum_{i=1}^n z_i C_i^m(\mathbf{r})$$

$\epsilon^0$  est la permittivité du vide.

3- L'équation de Booth, qui décrit la décroissance de la constante diélectrique de l'eau (ou du solvant) avec l'augmentation de la force du champ électrique le long de la direction radiale dans le pore de la membrane.

$$\epsilon(\mathbf{r}) = \eta^2 + \frac{3[\epsilon^b - \eta^2]}{\beta \nabla \phi(\mathbf{r})} \left[ \coth[\beta \nabla \epsilon(\mathbf{r})] - \frac{1}{\beta \nabla \phi(\mathbf{r})} \right]$$

$$\text{Avec : } \beta = \left( \frac{5\alpha}{2kT} \right) \cdot (\eta^2 + 2)$$

Où  $k$  est la constante de Boltzmann,  $\alpha$  est le moment dipolaire de l'eau ;

$\eta$  est l'indice de réfraction de l'eau.

Pour l'absorption de l'électrolyte faible dans un pore de la membrane échangeuse d'ions, l'effet de la force du champ électrique, le long de la direction radiale, sur la constante de dissociation de l'électrolyte doit être prise en considération (l'effet appelé second effet Wien) (**Onsager 1934**). Cet effet est exprimé par l'équation suivante :

$$\frac{K(\nabla \Phi(\mathbf{r}))}{K(0)} = \frac{J_1(4\sqrt{-B})}{2\sqrt{-B}}$$

Où  $K(\nabla \Phi)$  est la constante de dissociation dans un champ électrique donné.

$K(0)$  est la constante de dissociation au sein de la solution externe.

$J_1$  est la fonction de Bessel du premier type est :

$$B = 4.818 \frac{\nabla \Phi(\mathbf{r})}{\epsilon(\mathbf{r}) T^2}$$

Dans ce modèle, la concentration de l'électrolyte non dissocié ( $C_{HX}$ ) dans un pore de la membrane échangeuse de cation varie avec la position du pore radial selon la relation d'équilibre suivante :

## Chapitre:4

### Etude bibliographique de la dissociation de l'eau et du courant supracritique

$$C_{HX}(r) = \frac{C_{H^+} C_{X^-}(r)}{K(r)}$$

Où  $K$  est une fonction de  $\nabla\phi(r)$  et  $\varepsilon(r)$

Les conditions aux limites sont :

$$\text{A } r=0 \rightarrow \frac{d\phi}{dr} = 0 \quad \text{et } \varepsilon = \varepsilon^b \qquad \text{A } r=a \rightarrow \frac{d\phi}{dr} = \frac{\rho}{\varepsilon \cdot \varepsilon(a)}$$

#### Résultats du modèle

La figure (4.3) montre les résultats représentatifs ; où la concentration de l'acide acétique non dissocié dans la membrane est donnée en fonction de la position radial du pore. L'introduction de l'effet Wien provoque une dissociation accélérée de l'acide acétique. L'augmentation de  $K$  (diminution de  $pK_a$  de 40%) de l'acide acétique dans le pore de la membrane est due au champ électrique local créé par les charges de membrane fixés sur les surfaces du pore) qui déstabilisent la liaison entre  $H^+$  et  $CH_3COO^-$ .

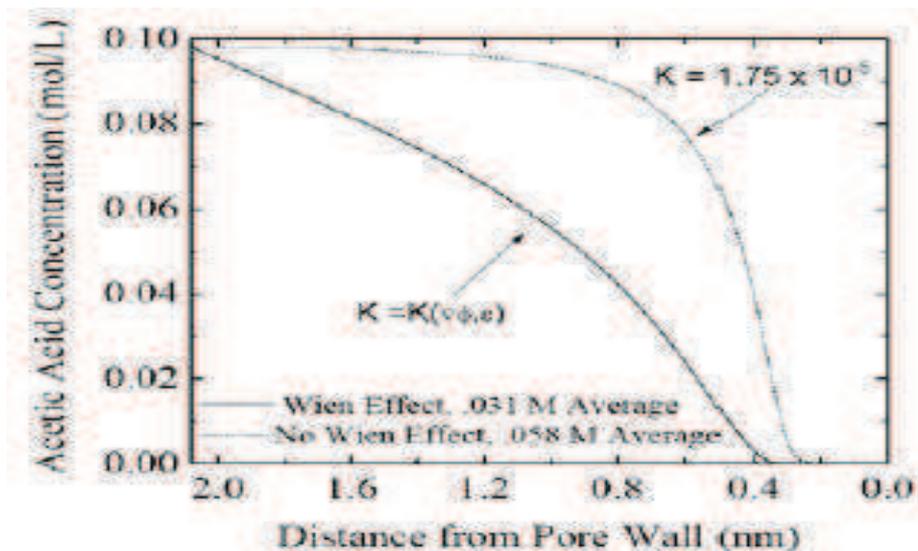


Figure 4. 3 : Profils de concentration de l'acide acétique non dissocié le long de la direction radial dans le pore d'une membrane échangeuse de cation (**Rear & Pintauro 2005**).

La comparaison de ces données théoriques avec les données expérimentales obtenues par les auteurs Tanioka et al.1998 pour une série de membranes est l'une des perspectives des auteurs de ce modèle théorique.

Ces résultats théoriques sont obtenus aux conditions suivantes :

La concentration externe de l'acide acétique est 0,10M et le rayon du pore est 2.08nm et la densité de charge à la paroi interne du pore due aux sites de la membrane est de  $0.555C/m^2$ . Capacité d'échange de la membrane est de 1,35 eq/kg .

## Chapitre:4

### Etude bibliographique de la dissociation de l'eau et du courant supracritique

---

#### 4.1.1.2 Les théories de la dissociation de l'eau.

Dans la littérature, deux théories ont été proposées pour expliquer le mécanisme de la dissociation de l'eau dans les systèmes électromembranaires :

- Première théorie : la théorie d'ONSAGER du second effet de WIEN (S.W.E) ;
- Deuxième théorie **R. SIMONS**: le modèle des Réactions catalytiques de Protonation et de déprotonation.

#### **La théorie d'Onsager de l'effet wien :**

##### Premier effet Wien .

Aux champs électriques d'intensité faibles la loi d'OHM est valable pour les solutions d'électrolytes, c'est-à-dire le courant est proportionnel au gradient du potentiel. Le facteur de proportionnalité est la résistance (ou sa valeur réciproque, la conductivité) .Ce facteur est indépendant de l'intensité du champs électrique. Cependant, WIEN (**Antropov L. Ed. 1971, Koryta &.Dvorak 1987 ;Giraut 2007**) observa qu'aux champs électriques élevés (au-delà de  $10^6$  V/m) la conductivité des solutions des électrolytes augmente.

Pour les électrolytes forts le champ électrique exerce une force intense sur l'ion de telle manière qu'il quitte son atmosphère ionique. La vitesse élevée de l'ion empêche le réarrangement de l'atmosphère ionique durant son mouvement. Ainsi, les effets de relaxation et électrophorétiques, qui ralentie normalement le mouvement de l'ion, diminuent et la conductivité augmente. Aux intensités des champs électriques assez élevées, l'atmosphère ionique ne se forme pas et la conductivité équivalente atteint une valeur limite correspondant à la valeur de dilution infinie. L'effet du champ électrique sur la conductivité des électrolytes forts est connu comme le premier effet WIEN. Cet effet WIEN (noté premier effet de WIEN) peut être interprété sur la base de la théorie de la conductibilité électrique de DEBYE-ONSAGER (**Antropov Ed.1971**). Sous l'action de champ électrique élevé la mobilité ionique ne reste pas constante, mais croit ; il y a dégradation de la structure de l'atmosphère ionique ce qui conduit à une augmentation du trajet parcouru par les ions pendant un temps de relaxation double. Dans ces conditions, l'atmosphère ionique n'aura pas le temps de se former à chaque site de l'ion, par conséquent, son effet de freinage diminuera et la mobilité de l'ion augmente.

##### Second effet Wien

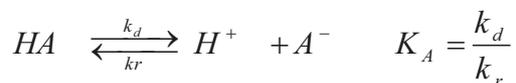
L'augmentation de la conductivité avec l'intensité du champ électrique est aussi observée pour les électrolytes faibles et elle est plus prononcée que dans le cas des

## Chapitre:4

### Etude bibliographique de la dissociation de l'eau et du courant supracritique

---

électrolytes forts. Il est établie ainsi que plus est faible le degré de dissociation d'un électrolyte plus est marqué l'accroissement de sa conductibilité qui tend vers la conductibilité à la concentration nulle. Cet effet est un résultat de l'influence du champ électrique sur l'équilibre de dissociation des électrolytes faibles. La limite de l'augmentation de la conductibilité est atteinte quand la dissociation complète de tout l'électrolyte présent est accomplie. Ceci ne peut pas être attribué à la disparition des effets de relaxation et électrophorétiques. Dans le cas des électrolytes faibles, le changement important dans la conductivité est un résultat des collisions des ions, ayant une haute vitesse, avec les molécules non dissociées (Koryta & Dvorak, 1987; Giraut 2007). Ceci conduit à l'équilibre suivant :



Cet équilibre se déplace vers la formation des ions, c'est-à-dire la constante de dissociation ( $K_A$ ) augmente. L'influence du champ électrique sur la dissociation des électrolytes faibles est connue comme second effet WIEN (S.E.W). Pour une solution (0.01 N-1N) d'un électrolyte 1-1 valent et à une température 20°C, l'effet WIEN commencera à s'exercer avec des champs de ( $10^6$ - $10^7$  V/m) (Antropov 1971). L'influence exercée par l'intensité du champ électrique sur la conductibilité d'un électrolyte faible doit être en rapport avec la variation du degré de dissociation électrolytique survenant sous l'action de ce champ.

Comme l'eau est un électrolyte faible ( $K_w$ ), une explication possible de la dissociation de l'eau à l'interface membrane mono polaire solution et dans les membranes bipolaires peut être reliée au second effet WIEN.

Selon le traitement théorique d'ONSAGER au second effet WIEN (Onsager 1934), l'influence du champ électrique peut être exprimé en termes d'une augmentation dans la constante de vitesse de la dissociation de l'eau ( $k_d$ ) en supposant que la constante de vitesse de recombinaison ( $k_r$ ) n'est pas influencé par le champ électrique suite à l'homogénéité de la solution. Puisque le rapport de ces deux constantes donne la constante de dissociation de l'électrolyte faible  $K_A$ , et selon la théorie d'ONSAGER cette constante augmente aussi en présence d'un champ électrique externe. En conséquence, l'électrolyte faible se dissocie avec un degré plus grand sous l'effet du champ électrique et sa conductivité augmente. Cet effet sur la constante de vitesse de dissociation peut être calculé par l'équation suivante selon les calculs d'Onsager (Onsager 1934) :

## Chapitre:4

### Etude bibliographique de la dissociation de l'eau et du courant supracritique

---

$$\frac{k_d(E)}{k_d^0} = 1 + b + \frac{b^2}{3} + \frac{b^3}{18} + \dots$$

$$\text{Avec. } b = 0.09636 \left( \frac{E}{\varepsilon_r \cdot T^2} \right)$$

Où  $E$  : force du champ électrique (V/m) ,  $\varepsilon_r$  : Permittivité électrique relative et  $T$  la température absolue (K) ,  $k_d$  ( $\text{sec}^{-1}$ ) est la constante de vitesse de dissociation sous l'effet du champ électrique et  $k_d^0$  ( $\text{sec}^{-1}$ ) est la constante de vitesse de dissociation en absence du champ électrique. Pour des champs électriques élevés ( $E > 10^8$  V/m) l'équation ci-dessus peut être approximée (**Onsager 1934**) à :

$$\frac{k_d(E)}{k_d^0} = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \cdot (8b)^{-3/4} \exp(\sqrt{8b})$$

Dans la littérature des limitations de l'utilisation du second effet Wien comme étant responsable de la réaction de dissociation de l'eau accélérée sont discutés. Certaines limites à cette théorie pouvant être notées :

- ✓ La théorie d'ONSAGER a été appliquée avec succès seulement jusqu'aux  $10^7$ - $10^8$  V/m, tandis que des champs de l'ordre de  $10^8$ - $10^9$  V/m peuvent apparaître aux interfaces membrane solution et dans la membrane bipolaire .
- ✓ Quelques effets, tels que l'accélération de la rotation des molécules d'eau et en conséquence augmentation dans la mobilité des ions de l'eau, non considérés dans cette théorie peuvent être inclus (**Simons 1984**).
- ✓ Aussi, la théorie d'ONSAGER suppose que la vitesse de recombinaison est non influencée par le champ électrique. Ceci serait valable pour une solution homogène, mais pourrait être non réalisable pour une interface sous forte polarisation .La théorie considère la solution homogène, par contre il est bien connu que la phase membrane peut avoir une influence importante et complexe sur les molécules d'eau, rendras difficile de considérée que la réaction de dissociation de l'eau aux interfaces et dans la membrane bipolaire est de nature homogène. Les auteurs (**Ramirez et al. 1991 ;Strathmann et al. 1993**) calculent l'augmentation de la constante de vitesse de dissociation due au champ électrique selon le second effet Wien et aboutissent à la conclusion que l'augmentation est au moins de trois ordres de grandeurs assez faible pour expliquer les densités de courant observées expérimentalement.

## Chapitre:4

### Etude bibliographique de la dissociation de l'eau et du courant supracritique

---

- ✓ Peut être la limite la plus sérieuse du second effet Wien est basée sur les observations avec les membranes mono polaire sous sévères circonstances de polarisation de concentration. Comme présenté dans la théorie de Simons ;il a été noté que la dissociation de l'eau est généralement plus prononcée avec la MEA qu'avec la M.EC .Ce modèle prévoit que l'intensité du champ électrique est similaire au voisinage des deux types et un comportement identique pour les M.E.A. et les MEC Cependant, les auteurs (**Simons 1984 ; Krol et al .1999**) trouvent que la dissociation de l'eau se produit principalement aux M.E.A.Cependant, selon les résultats expérimentaux (**Simons 1984**) les valeurs de la constante de la vitesse  $k_d$  de ces réactions est plus grande (20fois) que celle aux conditions d'équilibre  $k_d^0$ .Le champ électrique élevé à l'interface doit être la cause principale du mécanisme responsable de l'augmentation de cette constante (**Ramirez et al. 1991**). Dans ce modèle (SWE) la relation entre les deux constantes de vitesse  $k_d, k_d^0$  est :

$$k_d = k_d^0 \exp \left[ \frac{\alpha F}{RT} E \right]$$

Où :  $\alpha$  Paramètre caractéristique ayant les dimensions d'une longueur.

Prenant les valeurs typiques (**Ramirez et al.1991**)ci-dessous dans l'équation précédente :

$$X_N = X_P = 1M, V=1V : \text{champ électrique appliqué, } \varepsilon_r = 20, \alpha = 10^{-10} m .$$

Le champ électrique à l'interface est :  $E=10^8$  V/m et ainsi avec cette valeur l'équation ci-dessus conduit à la valeur suivante du rapport  $\frac{k_d}{k_d^0} \cong 20$ . Et la même valeur de E donne

$$\frac{k_d}{k_d^0} \cong 10^6 \text{ selon la théorie d'ONSAGER.}$$

#### **La théorie de Simons Réactions Protonation et déprotonation.**

Réactions catalytiques de Protonation et de déprotonation (**Simons 1979, 1984,1985**).

Un autre mécanisme de la dissociation accélérée de l'eau est basé sur les études avec des membranes monopolaires. R. Simons (**Simons1979**) trouve que la dissociation de l'eau se produit difficilement avec les membranes échangeuses de cation. Cependant, pour les membranes échangeuses d'anion étudiés et aux courants supérieurs au courant limite l'auteur trouve que la dissociation de l'eau est une propriété intrinsèque. Les membranes échangeuses

## Chapitre:4

### Etude bibliographique de la dissociation de l'eau et du courant supracritique

d'anion étudiées montrent la dissociation de l'eau seulement après application prolongée du courant et elle peut être éliminée complètement par méthylation des membranes par iodure de méthyle. Les membranes traitées redonneront une dissociation de l'eau après application prolongée de courant.

Des expériences avec des MEA contenant des amines tertiaires donnent de la dissociation au début des essais sans aucun écoulement de courant. L'effet disparaît lorsque les membranes anioniques ont été converties à la forme quaternaire par méthylation. Ces résultats indiquent que la dissociation de l'eau dans les MEA est due aux groupements amines tertiaires dans la région de surface des membranes. Dans les membranes fortement basiques ces groupements (amines tertiaires) proviennent de la dégradation des groupements ammonium quaternaire sous l'effet d'un champ électrique élevé selon le schéma de la figure suivante (Fig.4.4).

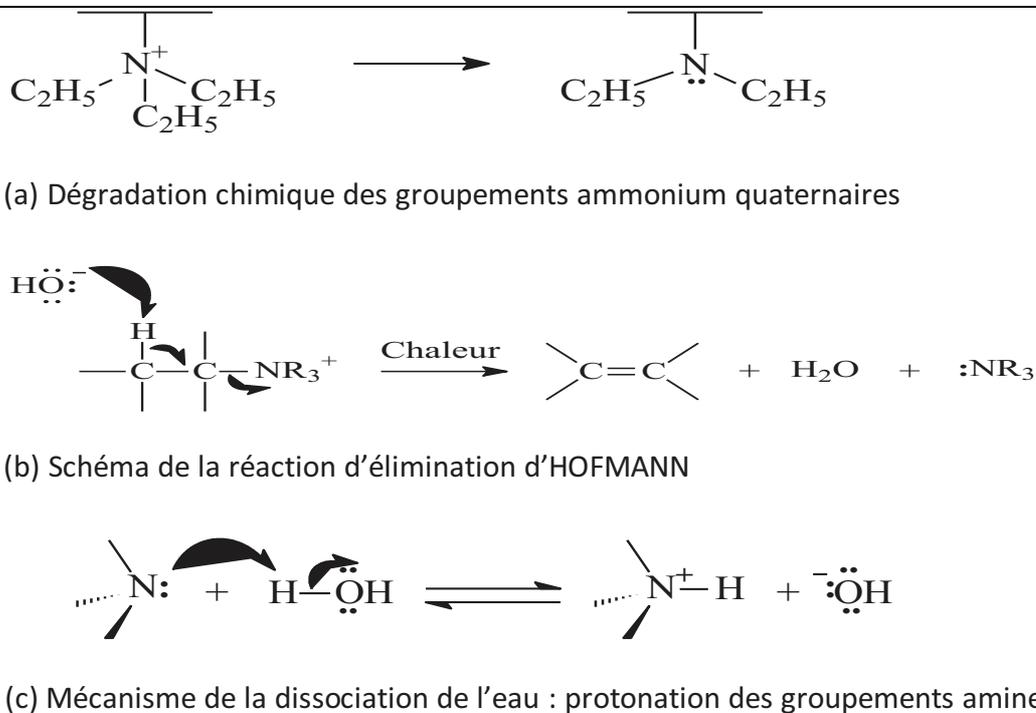


Figure 4.4 : Dégradation chimique des groupements ammonium quaternaires en amines tertiaires et le mécanisme catalytique de la dissociation de l'eau (Kang, et al. 2003).

D'autres mises en évidence de l'hypothèse que le comportement de la dissociation de l'eau est déterminé par la nature des groupements chargés sont données par les auteurs. (Rubinstein et al. 1984 ; Jialin et al. 1998 ; Kang et al. 2003).

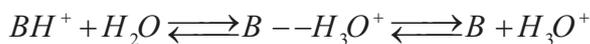
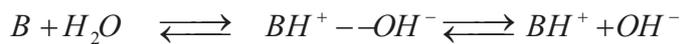
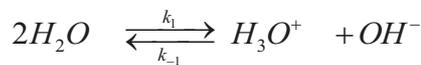
Dans les références (Simons 1979 ; 1984 ; 1985) Simons élucide ces observations. L'auteur proposa des réactions catalytiques réversibles accélérées par un champ électrique de

## Chapitre:4

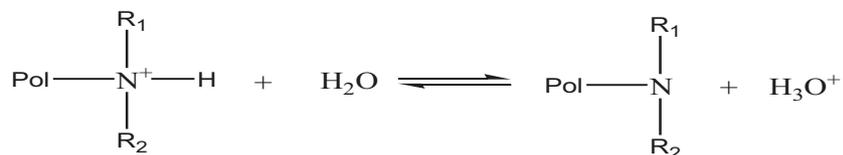
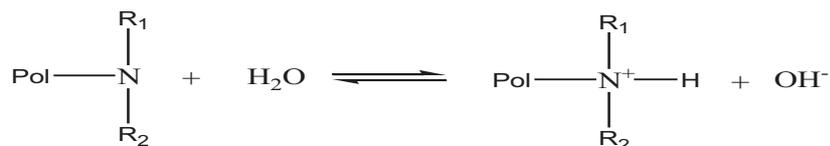
### Etude bibliographique de la dissociation de l'eau et du courant supracritique

transfert de proton entre les groupements fonctionnels faiblement basique, amine tertiaire (B), et l'eau. Ces réactions chimiques se produisent dans une région très mince (1-10nm) à la surface de la M.E.I et à l'interphase des régions des charges fixes dans le cas des membranes bipolaires. Des expériences ont été réalisées dans une solution de NaCl avec les membranes échangeuses de cation de type acide sulphoniques ne montrent aucune dissociation de l'eau. Certaines molécules ionisables (phénol, acide aminés tel que Taurine, glycine, betaine et proline) ont été ajoutées à la solution au voisinage de la membrane. A l'exception de la molécule bétaine, des changements de pH ont été observés qui sont due à la présence des molécules introduites. Les ions  $H^+$  et  $OH^-$  proviennent des réactions consécutives de type protonation et déprotonation impliquant les groupements ionisables.

Pour un groupement basique B le schéma de la réaction est mentionnée ci-dessous :(a) et (b).

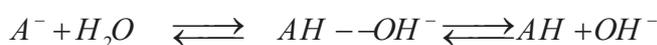


Si les amines tertiaires sont considérées comme les groupements B les réactions sont :



Ou Pol désigne la matrice du polymère et  $R_1$  et  $R_2$  désignent les groupements alkyl.

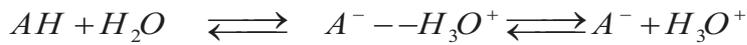
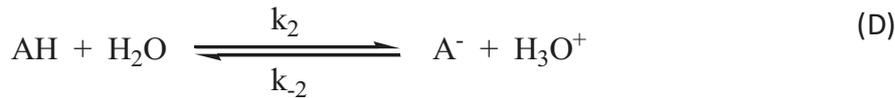
Dans le cas d'un groupement acide AH le schéma de la réaction est :



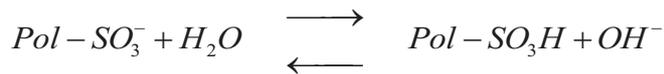
## Chapitre:4

### Etude bibliographique de la dissociation de l'eau et du courant supracritique

---



Si on considère un exemple de groupement acide sulphonique, les réactions (C) et (D) deviennent :



La molécule bétaine contient un groupement ammonium quaternaire qui ne peut subir aucune réaction de protonation et de déprotonation. Ainsi son effet fait rappeler les premières expériences de R.Simons décrite ci-dessus avec les MEA ayant les groupements ammonium quaternaires comme sites fixes dans lesquels il est trouvé que ces groupements se convertie en amine tertiaire avant que la dissociation de l'eau se produit .La différence qualitative dans la production mesurée en ions  $H^+$  et  $OH^-$  pour les différentes molécules ajoutées est cohérente avec les prévisions des hypothèses du modèle des réactions ci-dessus de transfert de proton . A partir de la comparaison quantitative entre la production expérimentales et calculée des ions  $H^+$  et  $OH^-$  il est nécessaire de supposer que les constantes de vitesses des réactions directes sont au minimum de 6– 50fois plus importantes que celles en solution (**Simons 1984; 1985**). Cette augmentation des constantes de vitesse est expliquée par la possibilité d'être associée à la présence de champ électrique intense.

Cette seconde théorie est basée sur la différence dans le comportement de la M.E.C et de la M.E.A à la dissociation de l'eau. L'effet de la dissociation de l'eau se produit principalement aux M.E.A (**Simons 1985 ; 1984 ;1979 ;Taky 1991 ; Krol. 1997** ).

#### **4. 1.1.3 Les mécanismes de la dissociation de l'eau.**

##### **Approche de Pré polarisation des molécules d'eau et Création de champs électrique intense.**

La dissociation de l'eau se produit à l'interface de la M.E.I/solution d'électrolyte pour des courants au-delà de  $I_{lim}$ . Pour expliquer le mécanisme de la dissociation de l'eau dans une M.E.I. ; le modèle de la dissociation de l'eau sous l'effet du champ électrique intense et celui

## Chapitre:4

### Etude bibliographique de la dissociation de l'eau et du courant supracritique

des réactions catalytique de transfert de proton ont été employés (**Jialin et al.1998 ; Ramirez et al., 1992 ; Simons, 1979 ; Strathmann et al.,1997**).

Le modèle cinétique d'estimation de la concentration des ions produit par la dissociation de l'eau est étudié par S.H.Moon et al. (**M-S. Kang et al.2004**).

Les équations suivantes montrent ce modèle cinétique de la dissociation de l'eau pour une membrane échangeuse de cation contenant des groupements fonctionnels de type acide sulfonique. La réaction totale peut être décrite comme suit (**Simons1979 ;Kemperman 2000**) :



Cette réaction peut être scindée en deux étapes :



Où  $H_2O_{\text{pair}}^{\circ}$  indique l'état intermédiaire (pair d'ion) de la réaction de décomposition de l'eau.

La formation d'un état intermédiaire est équivalente à la polarisation des molécules d'eau à l'interface membrane-solution. Pour l'étape (2), Seulement, la vitesse de la réaction directe est influencée par l'intensité du champ (**Jialin et al., 1998, Kemperman (Ed) 2000 ; Simons, 1979**). De l'autre part, l'électro neutralité est presque complète pour l'étape (1). Donc, l'étape du pré polarisation de l'eau (step (1) dépend des caractéristiques de la surface de la membrane et en particulier la densité des charges fixes (Fig.4.5). Aussi, la différence de l'habilité des M.E.C à la dissociation de l'eau peut être expliqué par la variation de leurs tendances a pré polarisé l'eau (**Jialin et al. 1998**).

Les vitesses des réactions des différents composés, c'est-à-dire ; protons, ions hydroxydes, les pairs d'ions d'eau et les molécules d'eau, sont :

$$\frac{dC_{H^+}}{dt} = k_2 C_{H_2O_{\text{pair}}^{\circ}} - k_{-2} C_{H^+} C_{OH^-} \quad (4.1.2)$$

$$\frac{dC_{OH^-}}{dt} = k_2 C_{H_2O_{\text{pair}}^{\circ}} - k_{-2} C_{H^+} C_{OH^-} \quad (4.1.3)$$

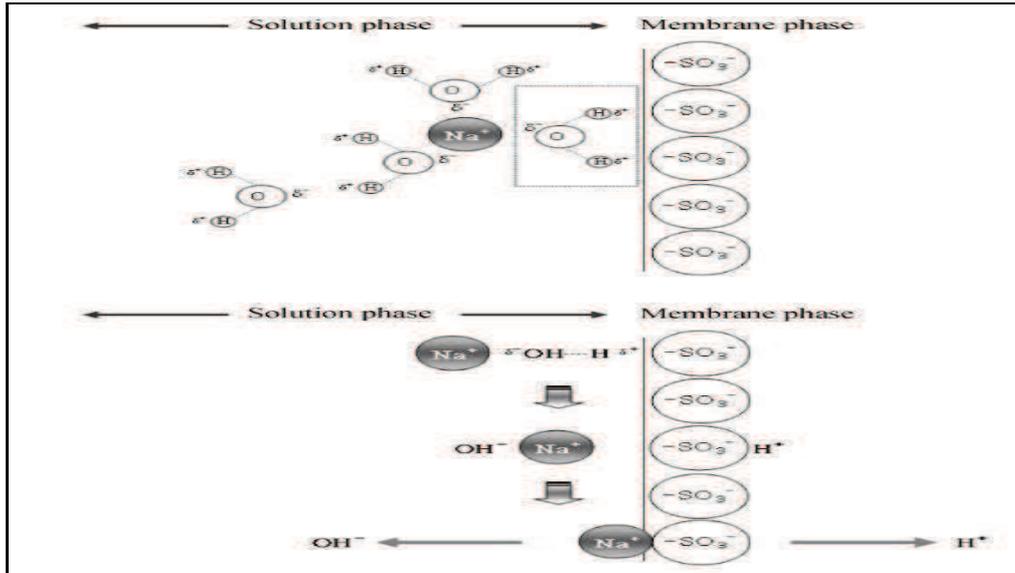


Figure 4.5 : Schéma représentative de la pré polarisation des molécules de l'eau sur la surface de la membrane (M-.S. Kang et al.2004)

$$\frac{dC_{H_2O}}{dt} = k_{-1}C_{H_2O_{pair}^*} - k_1C_{H_2O} \quad (4.1.4)$$

$$\frac{dC_{H_2O_{pair}^*}}{dt} = k_1C_{H_2O} - k_{-1}C_{H_2O_{pair}^*} + k_{-2}C_{H^+}C_{OH^-} - k_2C_{H_2O_{pair}^*} \quad (4.1.5)$$

En appliquant le principe de l'état quasi stationnaire (Bernard Frémaux 1998) c'est-à-dire, en supposant que la vitesse de formation des paires d'ions ( $H_2O_{pair}^*$ ) est égale à leurs vitesse de disparition. Avec cette hypothèse, l'équation (Eq.4.1.5) peut être réécrite ainsi :

$$\frac{dC_{H_2O_{pair}^*}}{dt} = 0 \quad \text{Donc} \quad (4.1.6)$$

$$k_1C_{H_2O} + k_2C_{H_2O_{pair}^*} = (k_{-1}C_{H_2O_{pair}^*} + k_{-2}C_{H^+}C_{OH^-}) = (k_{-1} + k_{-2})C_{H_2O_{pair}^*}$$

Ainsi,  $C_{H_2O_{pair}^*}$ , la concentration des paires d'ions d'eau, peut être obtenue par :

$$C_{H_2O_{pair}^*} = \frac{k_1C_{H_2O} + k_2C_{H^+}C_{OH^-}}{k_{-1} + k_{-2}} \quad (4.1.7)$$

Si on néglige la vitesse de recombinaison des protons et des ions hydroxyle, sous l'effet du champ électrique élevé, les vitesses de génération de ces ions sont décrites simplement comme suit :

## Chapitre:4

### Etude bibliographique de la dissociation de l'eau et du courant supracritique

$$\frac{dC_{H^+}}{dt} = \frac{dC_{OH^-}}{dt} = k_2 C_{H_2O_{pair}} = \frac{k_2 k_1 C_{H_2O} + k_2 k_{-2} C_{H^+} C_{OH^-}}{k_{-1} + k_2} = \frac{k_2 (k_1 C_{H_2O} + k_{-2} C_{H^+} C_{OH^-})}{k_{-1} + k_2} \quad (4.1.8)$$

De même, comme Simons (**Simons (1979)**) a suggéré, que la transformation chimique est assez rapide ( $k_2 \ll$  ), ainsi l'étape déterminante de la vitesse est le processus contrôlé par la diffusion. On pose  $C_{H^+} = C_{OH^-} = C^*$ , donc, l'équation (4.1.8) donne :

$$\frac{dC^*}{dt} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} C_{H_2O} + \frac{k_2 k_{-2}}{k_{-1}} C^{*2} \quad (4.1.9)$$

Par conséquent, l'équation (4.1.9) peut être intégrée ainsi :

$C^* = \sqrt{\frac{k_1}{k_{-2}} C_{H_2O}} \tan \left( \sqrt{\frac{k_1}{k_{-2}} C_{H_2O}} \cdot \frac{k_2 k_{-2}}{k_{-1}} t \right)$	(4.1.10)
---	----------

D'après l'équation (4.1.10) et suite aux hypothèses reportées ci-dessus, le champ électrique au voisinage de la surface de la membrane peut influencer la constante de vitesse  $k_2$  (Eq.4.1.1) selon le second effet Wien (S.W.E). Donc, les différences dans la dissociation de l'eau pour différentes M.E.C. sont dues principalement aux différences dans l'effet de la prépolarisation des molécules d'eau et à l'intensité du champ électrique à l'interface membrane-solution (**Kang et al. 2004**).

Les résultats des courbes  $I - R$ ,  $V - t$  et chronopotentiométrique (**Kang et al. 2004**) montrent que pour des valeurs importantes de  $\varepsilon$  (Portion de la Surface de la membrane conductrice) et densités de charge fixe, un champ électrique plus important est induit. Ces auteurs avancent l'explication suivante ; la prépolarisation des molécules d'eau à l'interface membrane-solution est accélérée avec une augmentation de la densité de charge fixe. Pendant ce temps, un champ électrique plus fort peut provoquer une dissociation de l'eau plus violente selon le S.W.E.

Apparemment, une structure bipolaire (telle que celle de la double couche électrique selon le modèle de Helmholtz) est instantanément formée à l'interface membrane-solution (Fig.4.5). Ainsi, une interaction électrostatique peut se produire entre les sites fixes et leurs contre ions hydratés dans la zone de répulsion (**Patel & Lang 1977**). En plus, les molécules d'eau peuvent être prépolarisées à l'intérieur de cette couche sous l'effet du champ électrique. Cependant, la structure bipolaire peut être immédiatement éliminée suite à l'électro migration du contre ions à travers la membrane. Pour cette raison, des champs électriques instables sont générés à l'interface entre la surface de la membrane et les contre ions, par lesquels

## Chapitre:4

### Etude bibliographique de la dissociation de l'eau et du courant supracritique

l'électroconvection est créée. Ceci peut expliquer la génération des courants supracritiques et pourquoi la dissociation de l'eau dans la membrane échangeuse de cations (membrane non colmatée) est plus faible que celle dans la membrane avec une interface bipolaire immobilisée (membranes échangeuses de cations colmatées avec des hydroxydes métalliques). Les courbes PH-temps et PH-courant (Fig.4.6) montrent l'effet du courant et du type de la membrane sur la dissociation de l'eau

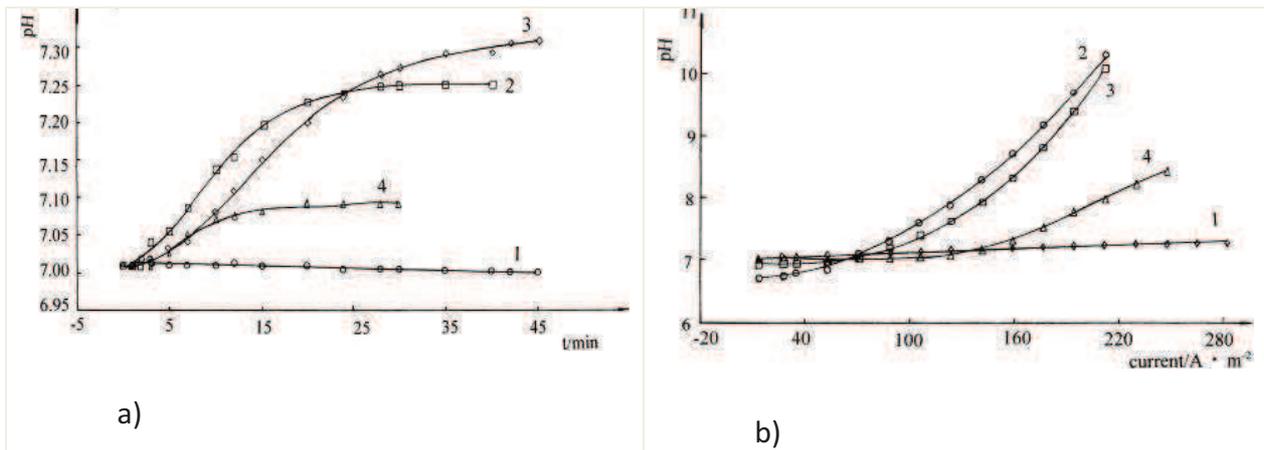


Figure 4.6 : Courbes PH-temps pour la dissociation de l'eau pour différentes membranes.a)

b) L'influence de la densité de courant sur la dissociation de l'eau pour différentes membranes. (1)  $SO_3^- - Na^+$ ; (2)  $SO_3^- - Mg(OH)_2$  ; (3)  $SO_3^- - NR_2$  ; (4)  $SO_3^- - NR_3^+ / NR_2H^+$  .

(Jialin et al.1998)

Les auteurs Li. Jialin et al. (Jialin et al.1998) trouvent qu'il y existe deux types de groupements dans les membranes ; ceux ayant une affinité aux ions  $H^+$  et ceux ayant une affinité aux ions  $OH^-$ . (Tableau 4.1) .

Les auteurs Li Jialin et al. (Li Jialin et al. 1998) suggèrent que le phénomène de décomposition de l'eau pourraient être classés comme une déprotonation catalytique de membrane d'acide carboxylique quand une membrane d'acide carboxylique perfluoré a été testé. Cette étude a proposé un nouveau modèle qui suggère que les molécules d'eau sont pré polarisées par les groupements ayant affinité aux ions  $H^+$  et  $OH^-$  présents dans les membranes avant que leur dissociation est augmentée par le champ électrique dû au du second effet Wien. Les groupements chargés dans la membrane accélèrent la procédure des molécules aux paires d'ions selon la réaction (4.1.1). La valeur seuil de la dissociation de l'eau pour chaque membrane peut être obtenue à partir de la figure 4.6 (b).

Tableau 4. 1 : Le courant seuil de la dissociation de l'eau (Li Jialin et al. 1998).

## Chapitre:4

### Étude bibliographique de la dissociation de l'eau et du courant supracritique

Types of membranes	Na <sup>+</sup> -SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> membrane	NR <sub>3</sub> <sup>+</sup> /NR <sub>2</sub> H <sup>+</sup> -SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> membrane	NR <sub>2</sub> -SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> membrane	Mg(OH) <sub>2</sub> -SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> membrane
D <sub>sh</sub> (A m <sup>-2</sup> )	>300	155	82	58

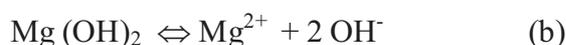
Tableau 4. 2 : Les Groupements présents dans les membranes et ayant une affinité aux ions H<sup>+</sup> et OH<sup>-</sup> et ont un effet sur la dissociation de l'eau.(Li Jialin et al. 1998).

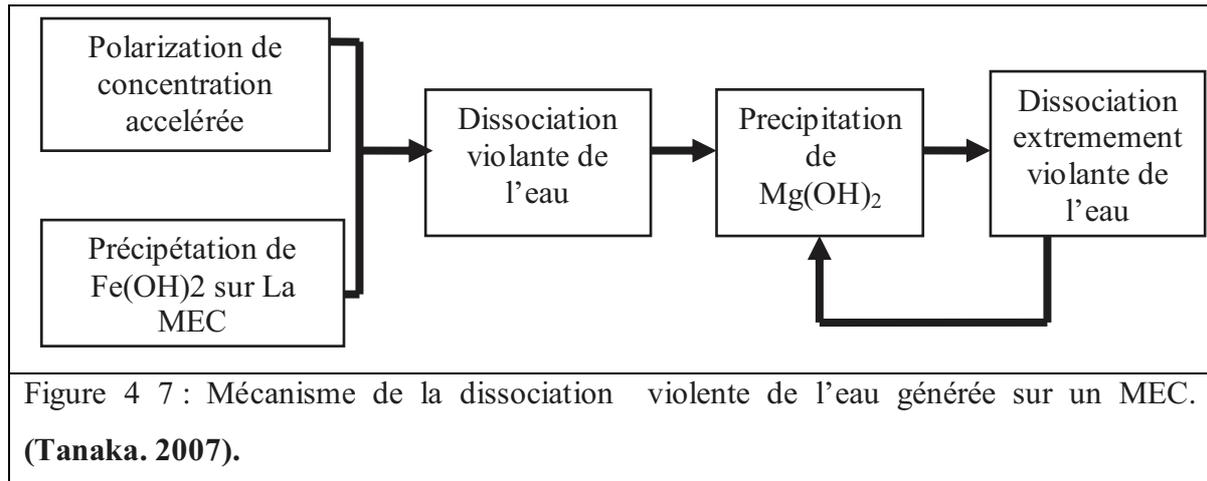
Types de membranes	Groupement ayant affinité aux ions H <sup>+</sup>	Groupement ayant affinité aux ions OH <sup>-</sup>
membrane Bipolaire	-SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ou -COO <sup>-</sup>	-NR <sub>3</sub> <sup>+</sup> , -NR <sub>2</sub> H <sup>+</sup>
membrane échangeuse de Cation avec couche de Mg(OH) <sub>2</sub>	-SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Mg(OH) <sub>2</sub> <sup>a</sup> etc.
membrane échangeuse d'anion avec groupement amine tertiaire	-NR <sub>2</sub>	-NR <sub>3</sub> <sup>+</sup>
membrane échangeuse d'anion couverte par un poly électrolyte de propriétés sélectives de cation	-COO <sup>-</sup> etc.	-NR <sub>3</sub> <sup>+</sup> , -NR <sub>2</sub> H <sup>+</sup>

#### 4. 1.1.4 Les paramètres qui influent sur la dissociation de l'eau .

##### 4. 1.1.4.1 La nature du contre ion

Y. Oda. and T. Yawataya (Y. Oda. & T. Yawataya, 1968) ont étudié la dissociation de l'eau pour les membranes échangeuses de cations ; Selemion CSG et CMG dans les solutions de NaCl et MgCl<sub>2</sub>. Les résultats PH- Courant électrique dans la cellule concentrée obtenues montrent que le changement de pH s'étend jusqu'à 1,3 dans une solution de MgCl<sub>2</sub>, mais il est inférieur à 4 dans une solution NaCl. Les changements de pH des solutions contenant les ions Mg<sup>2+</sup> sont accompagnés par un dépôt de Mg(OH)<sub>2</sub> au voisinage ou sur la surface dessalée de la MEC et plus la diminution de pH est grande, plus il ya formation de dépôt..A l'opposé, dans le cas des solutions de NaCl, aucun changement de pH n'est constaté. Ces auteurs suggèrent que le mécanisme de dissociation de l'eau sur la MEC(Fig.4.7) placé dans la solution de MgCl<sub>2</sub> est due à la tendance des ions Mg<sup>2+</sup> à l'hydrolyse catalytique (réactions a et b) similaire aux réactions de la protonation déprotonation présentées par les équations suivantes :





Ce fait indique que l'ion  $Mg^{2+}$  devient un accepteur d'ions  $OH^-$  généré par la dissociation de l'eau, accompagné par la dissociation successifs de l'eau sur la surface de la membrane. Les diminutions intense de pH dans les solutions de  $CaCl_2$  et  $NH_4Cl$  sont attribuées au caractère hydrolyse de l'ion  $Ca^{2+}$  et l'ion  $NH_4^+$ , mais il est beaucoup plus faible que celui des ions  $Mg^{2+}$ . D'autres ions de métaux lourds, Tels que  $Fe^{2+}$  et  $Cu^{2+}$ , se comportent d'une manière similaire dans un processus d'électrodialyse (Tanaka 2007).

#### 4. 1.1.4.2 La nature de la membrane .

Dans le traitement classique de la polarisation de concentration la seule influence que peut exercer la membrane est par sa perm sélectivité (le nombre de transport). Cependant, des membranes échangeuses de cations avec la même permsélective, peuvent donner différents comportements de polarisation de concentration (Block & Kitchener 1966; Rubinstein et al. 1988 ; Rubinstein & Maletzki 1991).

#### Les sites fixes de la membrane sur la dissociation de l'eau

D'après la référence J.J.Krol [] trouve que, bien qu'il existe une différence dans le comportement de dissociation de l'eau pour la M.E.C et la M.E.A. La réaction de dissociation de l'eau est lié à la nature auto catalytique des groupements fonctionnels dans la membrane (Rosenberg & Tirrel 1957) mais son mécanisme n'est pas parfaitement claire à l'heure actuelle. La différence entre le phénomène de la dissociation de l'eau à la MEC et celui à la MEA est mis en évidence par les auteurs Rosenberg et Tirrel.

Rubinstein et al.(Rubinstein et al.1984) trouve que la dissociation de l'eau est en effet liée aux caractéristiques des groupements chargés dans la M E.A. Ils examinent les M.E.A contenant les éthers couronnes complexées par les métaux alcalins à la place des groupements

## **Chapitre:4**

### **Etude bibliographique de la dissociation de l'eau et du courant supracritique**

---

ammonium quaternaire. Les résultats montrent une réduction importante dans la dissociation de l'eau. Bien que les métaux alcalins soient d'excellents éléments pour remplacer les groupements des M.E.A, comme mentionné dans leur étude, un problème significatif est que le métal immobilisé est instable sous les champs électriques importants.

Les préparations des M.E.A ayant des dérivées de pyridinium ont été étudiées par plusieurs chercheurs. Citons, par exemple, Sata et al. (**Sata et al.1998**) préparent des M.E.A contenant des groupements dérivées de pyridium et les caractérisèrent. Bien que leurs résultats montrent des propriétés électrochimiques raisonnables, l'effet des groupements fonctionnels sur la dissociation de l'eau n'est pas étudié.

Le travail des auteurs (**Kang et al. 2003**) avait comme objectif de développer de nouvelles M.E.A ayant un très faible effet de dissociation de l'eau par l'introduction des groupements pyridinium dans la base de la membrane. Une membrane à base de PVC (poly(vinyl. Chloride) / glycio méthacrylate (GMA – divinyl benzène (DVB) était préparée par la méthode de sorption du monomère (**Choi et al.2002**).Et ainsi pyridine ou dérivées (4-ethyl. Pyridium, 4-tetrabutyl, pyridium) ont été introduit dans le film de base pour former un groupement échangeuse d'ions quaternés. Les effets des sites pyridinium échangeuses d'anions sur la dissociation de l'eau et les propriétés électrochimiques de la membrane ont été étudiés. Ces propriétés et la dissociation de l'eau dans les M.E.A ont été comparée à ceux des M.E.A commerciales sélectionnées (AM-1, AMX, AFN) contiennent les ammoniums quaternaires comme sites fixe: membranes à pyridinium montrent de bonnes propriétés électrochimiques comparables aux M.E.A commerciales. Cependant, la dissociation de l'eau quantifié par le nombre de transport du proton des M.E.A contenant pyridinium ou des dérivées, était d'environ 2 ou 3 ordre de grandeur plus faible que celui des membranes commerciales tel que AM-1 pour la même densité de courant.

Les Auteurs concluent que sur la surface des M.E.A à pyridinium, la stabilité par résonance des pyridiniums quaternaires et ses dérivées contribuent à leurs stabilités moléculaires. Ils suggèrent qu'il est possible que la dissociation de l'eau dans les M.E.A obéit seulement au second effet Wien comme pour les M.E.C .

Aussi, l'effet de la substitution d'alkyl sur les caractéristiques de la membrane a été étudié. Il a été confirmé que la substitution d'alkyl sur les groupements pyridinium influe sur les propriétés de la membrane, tel que la résistance électrique et les caractéristiques de polarisation, par l'effet donneur d'électron.

Bien que les auteurs T.Sata et al. (Sata et al.1966) indiquent que les membranes contiennent des sels de pyridium peuvent être attaqués par une solution basique, et sous des conditions très sévères, tel que haute température, les sels de pyridinium apparaissent plus stables que les groupements ammonium quaternaires sous des conditions normales. Donc, la dissociation de l'eau pour les M.E.A contenant des dérivés de pyridinium peut être faible que ceux des membranes commerciales.

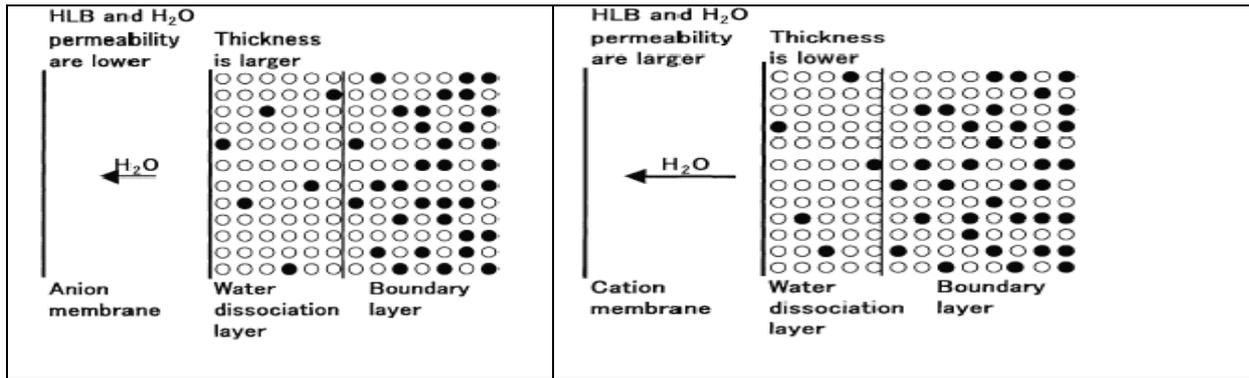
#### **L'Hydrophilicité de la membrane échangeuse d'ion .**

L'intensité de la réaction de dissociation de l'eau est liée à l'hydrophobicité de la membrane d'échange d'ions. Il est bien connu que l'hydrophobicité des agents tensioactifs augmente avec l'augmentation de l'équilibre ou balance hydrophile lipophile (HLB). HLB des composés chimiques peut être estimé en utilisant des valeurs inorganiques et organiques. Le HLB s'exprime par l'équation suivante (Tanaka Y.2002).

$$HLB = \left( \frac{\text{valeur inorganique}}{\text{valeur organique}} \right) * 10$$

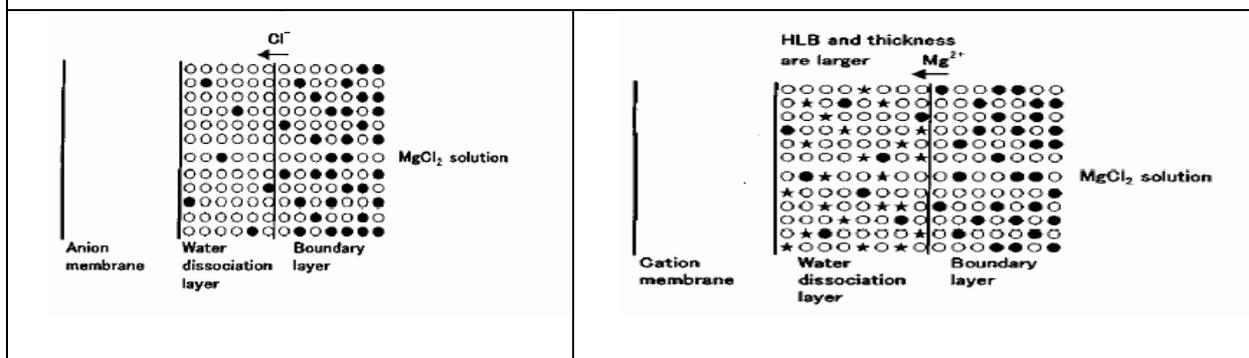
HLB est liée à la permselectivité des anions monovalents transportés à travers les membranes échangeuses d'ions [SATA T.2000]. Cependant, la relation entre HLB et la dissociation de l'eau n'est pas encore examinée. HLB d'une membrane anionique et cationique est estimée à 8.3 et 28.0 respectivement en utilisant l'équation ci-dessus. On déduit de ceci que le HLB (ou l'effet hydrophile) est inférieur dans une MEA et plus grand dans une MEC. En conséquence, on estime que la teneur en eau et la perméabilité sont faibles dans une MEA et importantes dans une MEC. Ceci est confirmé par la mesure de la teneur en eau, le coefficient électro-osmotique et le coefficient osmotique (Tanaka 2002). Dans ce cas, on s'attendrait à ce que l'épaisseur de la couche de dissociation de l'eau sur la MEA augmente suite à l'accumulation des molécules d'eau et l'épaisseur de la couche de dissociation de l'eau sur la MEC diminue suite à la non accumulation des molécules d'eau (Fig.4.8).

Lors de l'électrodialyse de solution de  $MgCl_2$ ,  $(NiCl_2)$  avec une MEC, les ions de  $Mg^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  sont transportés vers la couche de dissociation de l'eau et forment les cristaux de  $Mg(OH)_2$  ( $(Ni(OH)_2)$ ) dans la couche (Fig.4.9). La valeur inorganique d'un groupement OH est de 100 (Tanaka 2002] ainsi on s'attend à ce que HLB de la couche de dissociation de l'eau augmente suite à l'effet hydrophile des cristaux de  $Mg(OH)_2$  ou  $(Ni(OH)_2)$  (Fig.4. 9). En conséquence, l'épaisseur de la couche de dissociation de l'eau augmente et une dissociation violente de l'eau se produit.



**Figure 4.8** : Structure de la couche de dissociation de l'eau formé à une MEA et MEC

(Tanaka 2002): (○) : molécules d'eau, (●) : ions d'électrolyte.



**Figure 4.9** : Model de la structure de la couche de dissociation de l'eau formée sur la MEA et sur la MEC lors de l'électrodialyse de  $MgCl_2$  :

- molécule d'eau ; ○ ions de l'électrolyte ; ★ Solide  $Mg(OH)_2$ .

Dans le cas d'une MEA avec la solution de  $MgCl_2$  ou ( $NiCl_2$ ), les ions  $Cl^-$  sont transportés vers la couche de dissociation de l'eau (**Fig.4.8**), mais, il ne se produit pas une violente dissociation de l'eau, parce que les cristaux  $Mg(OH)_2$  ( $Ni(OH)_2$ ) ne se forment pas dans la couche. Dans ce cas, HLB dans la couche de dissociation de l'eau et l'épaisseur de cette couche de dissociation n'augmentent pas.

L'auteur Y.Tanaka 2002 donne la conclusion suivante ; L'intensité de la réaction de la dissociation d'eau est liée à HLB ou à l'hydrophilicité d'une MEI ou aux cristaux d'hydroxydes formés dans la couche de dissociation de l'eau.

**4.1.1.4.3 Les solution tampons (Bouhidel & Oulmi .1996,2000).**

Dans ce travail une méthode expérimentale originale et simple est présentée pour étudier la polarisation de concentration et élucider la contribution de la dissociation de l'eau dans le courant supra critique à l'interface de la MEC.

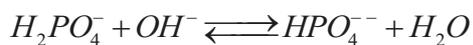
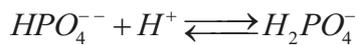
Cette méthode expérimentale est basée sur la comparaison des courbes  $I-\Delta V$  pour un contre ion donné en absence et en présence du Co-ions tampons ( $HPO_4^- + H_2PO_4^-$ ).

## Chapitre:4

### Etude bibliographique de la dissociation de l'eau et du courant supracritique

---

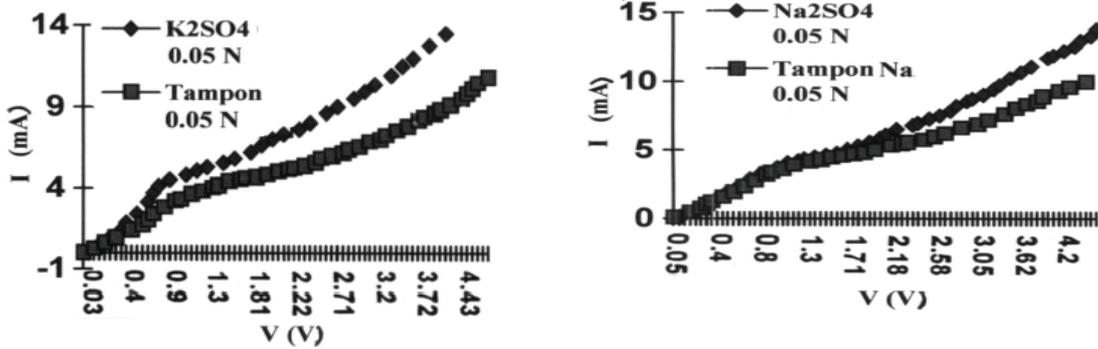
La comparaison a été faite pour le contre ion  $K^+$  et le tampon de  $K^+$  ( $K_2HPO_4 + KH_2PO_4$ ) .Aussi, le contre ions  $Na^+$  et son tampon ( $Na_2HPO_4 + NaH_2PO_4$ ) ont été comparés .Le rôle du mélange des co-ions hydrogène dihydrogène de phosphate est de tamponner la solution à un pH neutre .Les protons, quelque soit leurs origine, ne contribue pas au transport du courant. L'écart entre les deux courbes de polarisation celle du contre ions seul et en présence des co-ions tampons représentent donc la contribution des ions  $H^+$ , issus de la dissociation de l'eau, au transport du courant. Les figures (Fig.4.10) représentent les résultats expérimentaux obtenus. D'après ces résultats avec les membranes (CMX) on peut noter que : La longueur du palier en milieu tampon est de  $90 \Omega.cm^2$  et elle est la même pour les deux contre ions  $K^+$  et  $Na^+$  (Oulmi 1997).La longueur du palier augmente en milieu tampon comparé à celle des deux contre -ions  $K^+$  et  $Na^+$  seuls ( $70\Omega.cm^2$  ;  $53\Omega.cm^2$ ) cela peut s'expliqué par la présence des ions  $H^+$  et  $OH^-$  en milieu sans tampon qui sont issus de la dissociation de l'eau à l'interface de la M.E.C/solution. Aussi, en milieu tampon les ions  $H^+$  et  $OH^-$  réagissent avec les co-ions tampon  $HPO_4^{--}$  et  $H_2PO_4^-$ . Selon les réactions :



L'écart entre les deux courbes (courant –tension transmembranaire) dans la région deux et trois (Fig.4.10) traduit le pourcentage de la contribution des ions  $H^+$  au transport du courant supracritique en milieu sans tampon.

La persistance de la remontée du courant dans la région trois même en présence de tampon montre que le courant supracritique n'est pas dû uniquement aux ions  $H^+$ . Aussi, par cette méthode chimique on peut dire que la dissociation de l'eau existe à l'interface de la M.E.C /solution même si elle est de faible importance.Les résultats principaux de cette étude sont :

- La dissociation de l'eau se produit à l'interface des MEC.
- La contribution du proton au courant supracritique est relativement importante (> 20%). elle augmente avec le courant appliquée.
- La dissociation de l'eau n'est pas une condition nécessaire pour obtenir le courant supracritique.



(a)

(b)

Figure 4.10 : courbes I-V (a) de K<sup>+</sup> sans et avec tampon (CMX) ; (b) de Na<sup>+</sup> sans et avec tampon (CMX) ( Bouhidel & Oulmi 2000).

**4.1.2 Convection couplée.**

**4.1.2 .1 La convection libre de gravitation.**

La Convection gravitationnelle, appelée convection naturelle, se développe en raison de la distribution non uniforme de la densité de la solution. La distribution non uniforme de la densité de la solution est dû aux gradients de la concentration (convection de concentration) et / ou de la température (convection thermique).

C'est la convection qui se produit en raison de la pesanteur agissant sur un film liquide dans lequel un gradient de densité est présent. Quand la polarisation de concentration se produit, les gradients de concentration sont formés à côté de la membrane. Sur le côté diluât la concentration d'ion y est faible comparée à celle en solution. Cela correspond à une haute résistance et peut mener à une production de chaleur Joulean et la formation d'un gradient de température au voisinage de la membrane (Shaposhnik, et al .;2006 ; 2008). En raison d'un gradient de concentration et un gradient de température on a un gradient de densité près de la surface de la membrane quand la concentration polarisation se produit.

Ce genre de convection peut être la conséquence de l'existence de gradients de densité horizontaux près d'une surface rigide lisse – plaque ou membrane – verticale. Les surfaces d'égales densités (isochores) sont donc verticales. Pour qu'un liquide reste au repos au contact de la membrane il faut que l'équation fondamentale de l'hydrostatique soit vérifiée,  $p_0$  étant la pression,  $d$  la densité et  $g$  l'accélération de la pesanteur :

$$\overrightarrow{grad} p_0 = d \overrightarrow{g} \tag{4.1.8}$$

## Chapitre:4

### Etude bibliographique de la dissociation de l'eau et du courant supracritique

L'équation fondamentale de l'hydrodynamique ne peut pas être satisfaite car ses deux membres ne dépendent pas des mêmes variables spatiales indépendantes ( $p_0 = p_0(y)$  et  $d = d(x)$ ).

Le gradient horizontal de densité peut avoir plusieurs origines liées au passage du courant. Tout d'abord la densité  $d$  est fonction du courant donnant lieu à des gradients de densité :  $d = d(C(x))$ , la variation locale de la densité est alors donnée par  $\Delta d = M \Delta C$ ,

Où  $\Delta C$  est la variation locale de la concentration et  $M$  la masse moléculaire de l'électrolyte. Pour des densités de courant proches de l'état limite, cet effet sera d'autant plus fort que la concentration de la solution sera grande.

Il est important de noter que la convection libre gravitationnelle dépend de l'orientation de la cellule par rapport à la verticale. Les instabilités mentionnées n'existent que lorsque les membranes ne sont pas en position horizontale (fig.4.11), dans le cas contraire soit les forces gravitationnelles et les forces d'Archimède causant la convection naturelle sont antagonistes et un type bien particulier de circulation peut se mettre en place, soit ces forces travaillent dans le même sens et on assiste à une stratification de densité dans le système qui devient mécaniquement stable.

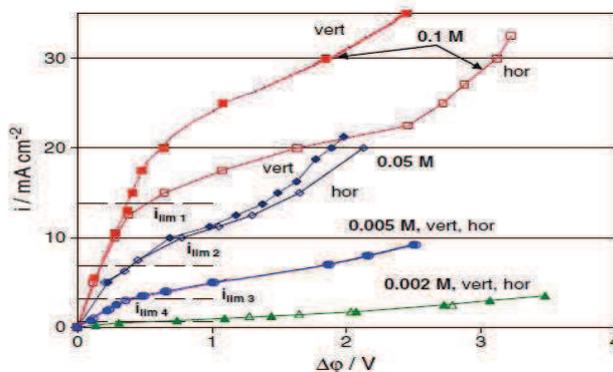


Figure 4.11 : L'effet de la position de la membrane et la concentration de la solution sur les courbes I-V ((Nikonenko et al. 2010).. )

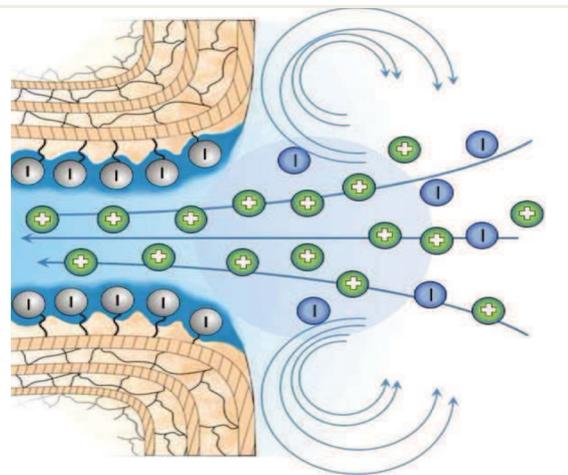


Figure 4.12 :Schéma de l'émergence de la convection électrique à l'entrée d'un nano-pore chargé MEI (Nikonenko et al. 2010).

#### 4.1.2.2 La Convection libre non gravitationnelle et Electroconvection

Les auteurs V.K. Indusekhar and P. Meares, d'après la référence (**Krol, 1997**) ont constaté qu'une différence substantielle existe entre la densité de courant limite expérimentale de la membrane échangeuse de cation quand elle est comparé avec celle d'une électrode réversible dans des circonstances hydrodynamiques identiques. Aux mêmes conditions expérimentales, le courant limite à l'interface métal solution est de 2 à 3fois plus important, que celui de l'interface membrane solution (**Rubinstein et al. 1991**).

I.Rubinstein et al. (**Rubinstein et al.1988**) ont construit une cellule à membrane dans laquelle l'épaisseur de la couche limite de diffusion est connue préalablement. Ceci a été réalisé en réduisant au minimum la convection libre et utilisant un compartiment diluât très mince. En utilisant des membranes échangeuses de cations, les auteurs comparent les densités de courant limite expérimentales avec les valeurs calculées. Ils observent que les valeurs expérimentales sont de 1.5 à 4 fois plus faibles que la valeur théorique (selon la nature de la membrane utilisée). Ces auteurs suggèrent que la conductance d'ion à travers la membrane n'est pas uniforme (fig.4.13). Dans les régions conductrices des courants locaux sont plus important que la valeur moyenne mesurée et mènerait ainsi à une diminution du courant limite totale.

Une nouvelle théorie a été développée par les auteurs (**Rubinstein et al. 1991**) afin d'expliquer le courant supracritique réel pour les cations dans le cas d'une membrane échangeuse de cation, dont le mécanisme a été appelé électroconvection.

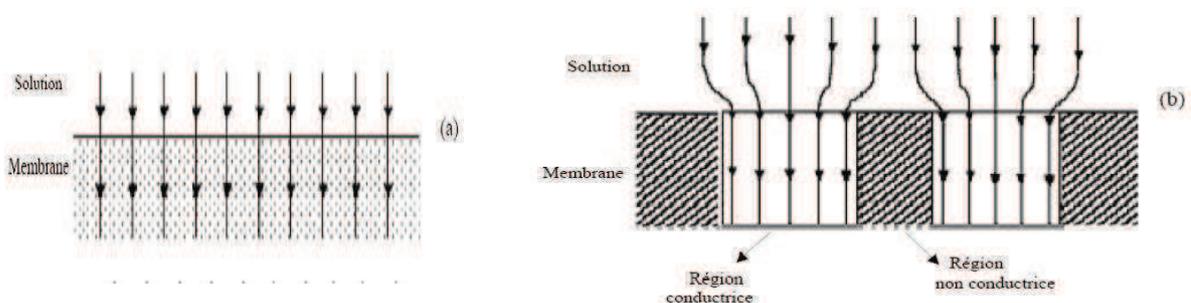


Figure 4.13: Schéma représentant les lignes de courant qui traversent une membrane a)Homogène b) Hétérogène (**Nikonenko et al 2010**).

L'électroconvection a été définie comme "une convection libre non-gravitationnelle dans les domaines macroscopiques des solutions d'électrolyte, causé par les interactions d'un champ électrique important avec la charge d'espace correspondante à la limite de l'approximation

## **Chapitre:4**

### **Etude bibliographique de la dissociation de l'eau et du courant supracritique**

---

d'électro neutralité local .La théorie d'électro convection est décrite par un approche mathématique très développée, dont les détails peuvent être obtenus des références (**Rubinstein & F. Maletzki 1991 ;Rubinstein 1991 ; Urtenok 2013**).

Les profils bidimensionnels du champ électrique et des concentrations en été calculé dans cette hypothèse en suppose que électroneutralité est valable en solution. Cependant, la présence d'une charge électrique résiduelle suffisamment faible pour rester compatible avec la notion de l'électroneutralité a été prise en compte. RUBINSTEIN montre que le système ainsi écrit ne peut être un équilibre mécanique stable, un écoulement de convection doit alors prendre naissance dans l'électrolyte.

A partir de  $i_{lim}$ , la non-uniformité du champ électrique (dans la couche non-agité créait des zones de charges d'espaces selon les auteurs (**Rubinstein et al.1988 ;1992**). Ces dernières vont entrer en interaction avec le champ électrique qui leur a donné naissance. Cette interaction va générer une force inhomogène qui va mettre en mouvement le liquide qui se trouve dans la couche non-agitée. Ainsi, on assistera à une agitation du liquide et non pas à une destruction total de la couche non-agitée : c'est l'électroconvection.

Le déroulement de ce phénomène reste jusqu'à maintenant inconnu. Les idées générales de la théorie d'électroconvection.

- Pour des courants très proche de la densité de courant limite la concentration à la surface de membrane est très faible et l'hypothèse de base de l'électro neutralité, qui est à l'origine de la description de la polarisation aux courants faibles, ne peut pas être valable à tout point (**Rubinstein & Shtilman 1979**) .La double couche électrique serait déformée et une charge d'espace faible est crée au voisinage de la surface de la membrane. En raison de la conductance d'ion non uniforme dans la membrane, le champ électrique à la surface de membrane n'est pas uniforme; les lignes de champ électrique sont concentrées dans des endroits de conductance élevée. L'interaction de la charge d'espace avec le champ électrique non uniforme à la surface de membrane conduirait à une force de volume qui croit assez fortement pour mettre le liquide dans la couche de diffusion en mouvement (Fig.4.13). En conséquence, une force motrice supplémentaire pour le transport d'ion vers la surface de membrane est créée, menant à la possibilité d'obtenir un courant supracritique.
- Plus d'attention est donnée aux courants supracritiques et aux fluctuations de potentiel dans le cas des membranes échangeuses de cations. Cela est due au fait suivant,

## **Chapitre:4**

### **Etude bibliographique de la dissociation de l'eau et du courant supracritique**

---

généralement le courant supracritique dans le cas des membranes échangeuse d'anions est un résultat de la dissociation de l'eau. Cependant, il n'y a aucune raison de supposer que le mécanisme d'électroconvection est limité aux membranes d'échange de cation seulement (**Rösler H.-W. 1992**).

#### **4.1.2.3 Thermoconvection**

Le passage du courant entraîne également l'apparition de pertes par joule en solution. Ces pertes seront d'autant plus importantes que le courant sera grand et la conductivité faible. (Mavrov et al.1993 **Shaposhnik, et al .;2006 ; 2008** ;).La variation de densité  $\Delta d$  associée à la variation de température  $\Delta T$  est localement donné par (**Sistat 1997**) :

$$\Delta d = \alpha \Delta T$$

Où  $\alpha$  est le coefficient de dilatation thermique du liquide de l'ordre de  $0,2 \times 10^{-3} \text{g.cm}^{-3} \text{K}^{-1}$ . La concentration est plus faible dans la couche d'appauvrissement, A proximité de la membrane qu'au sein de la solution, il s'ensuit que le dégagement de chaleur est plus grand près de l'interface solution-membrane le gradient de densité ainsi créé est à l'origine d'un renouvellement convectif d'autant plus efficace que le courant est fort (**Mavrov et al . 1993 ; Kulikovsky et al.2004 ;Shaposhnik, et al . 2006 ; 2008 ; Oulmi et al. 2011 ; 2013**).

Le gradient de température dépend de la concentration de la solution et du type de membrane. Ce gradient est moins important pour la MEA que la MEC (**Mavrov et al. 1993**). Les auteurs expliquent ce résultat par l'importance de la réaction de dissociation de l'eau pour la MEA.

#### **4.2.3 Bruit électrique.**

Le bruit Electrochimique est un terme générique utilisé pour décrire les fluctuations spontanées de potentiel ou de courant qui se produisent à l'interface électrode solution ou à l'interface membrane ionique solution. Les processus stochastiques donnant lieu à des signaux de bruit sont liés à la cinétique d'électrodes, ou de membrane. Dans le cas d'un système corrosion, peut être liée à la vitesse et au mécanisme de corrosion. L'analyse du bruit actuel du potentiel, autour des potentiels d'équilibre, se révèle être une méthode de contrôle sensibles.

L'analyse spectral (transformée de Fourier ou ondelettes) fournit des informations sur la structure de l'interface MEI /Solution (**Budnikov et al. 1999**). Il existe différents types de bruits selon la densité spectrale de puissance  $S(f)$  (**Green et al.1968 ;Timashev et al. 1999**).

## Chapitre:4

### Etude bibliographique de la dissociation de l'eau et du courant supracritique

Les composants alternatifs (A.C) du courant supracritique se traduisent expérimentalement par des fluctuations de potentiels ou du courant .Les spectres de ce bruit (puissance de la densité de potentiel ou celle du courant - fréquence) permet de quantifier un excès de bruit électrique dans la gamme des faibles fréquences (2Hz-200Hz) (**Green & Yafuso 1968 ; Stern & Green 1973 ; Gavish & Lifson 1979 ; Fang & Green 1982 ; Maletzki et al.,1992 ; Budnikov et al., 1999 ; Urtenok et al.2013**).

Lors du balayage de la région du plateau (zone II) des courbes I-V aucun bruit électrique supérieur à celui du bruit de fond ( $10^{-19} \text{ A}^2 / \text{Hz}$ ) n'est détecté (point A). Le bruit électrique commence à apparaître à la fin du plateau (point B) fig. (4.14).

La puissance totale de ce bruit électrique ne varie pas d'une manière linéaire avec l'augmentation de la différence de potentiel appliquée ; son amplitude peut s'élever jusqu'à un certain pourcentage de la valeur correspondante du courant continu.

Une mise en évidence de ce bruit électrique et de son origine a été obtenue par les auteurs E. STAUDE et al.(**STAUDE et al.1991**) qui ont réalisé les manipulations suivantes pour une série de M.E.C.

- Immobilisation de la solution électrolyte, du coté diluât, adjacente à la surface de la membrane, par un gel d'agarose et mesure de la courbe I-V caractéristique du système membranaire avec et sans immobilisation et celle du système électrode- solution ;
- Enregistrement du spectre du bruit électrique pour le système membranaire avec immobilisation à une tension qui se situe dans la région3 de la courbe I-V relative au système sans immobilisation (Fig.4.14).

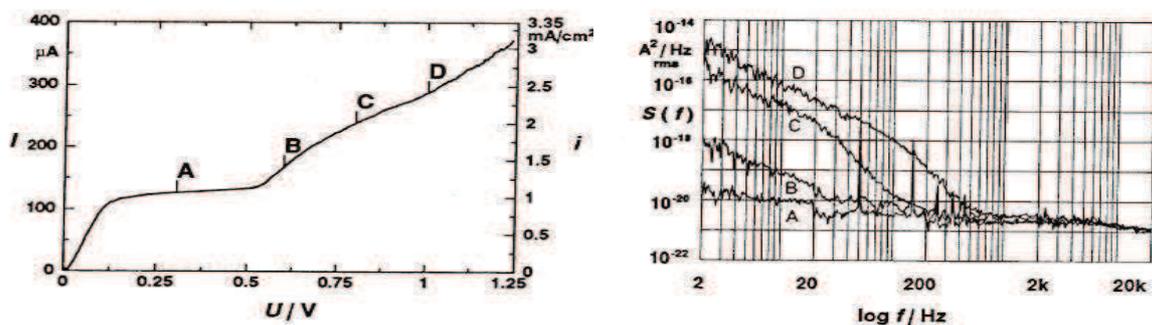


Figure 4.14 : La courbe courant potentiel d'une membrane échangeuse de cation ((**Maletzki et al. 1991**)).:Spectres de puissance du bruit aux différentes valeurs de potentiel( A,B,C,D) de la courbe de polarisation (**Maletzki, et al. 1991**).

Les résultats, très intéressants, obtenus par ces auteurs sont :

## Chapitre:4

### Etude bibliographique de la dissociation de l'eau et du courant supracritique

Après immobilisation de la couche limite de diffusion et dans la même gamme de tension le palier est plus important et on n'observe ni une seconde augmentation du courant ; ni un excès de bruit électrique.

L'auteur Tanaka, 2007 a observé en analysant la courbe V-t que le bruit électrique à l'interface MEC/Solution est plus important que celui de l'interface MEA/Solution. Ceci est expliqué par l'hydrophobie de l'interface MEC/Solution.

La mesure de l'oscillation de  $\Delta V$  ou  $\Delta I$  dans le régime 3 de la courbe I-V a été appliquée seulement par certains auteurs (**Green et al. 1968**; **Rubistein & Malezki 1991** ; **Budnikov et al. 1999**). Ces oscillations traduisent de nouveau mécanisme de transport aux interfaces.

Urtenok et al. 2013 (**Urtenok et al. 2013**) attribuent les oscillations obtenues sur les chronopotentiogrammes de la membrane Nafion®-117 pour différentes densités de courants au delà du courant limite à l'apparition/ disparition de l'électroconvection.

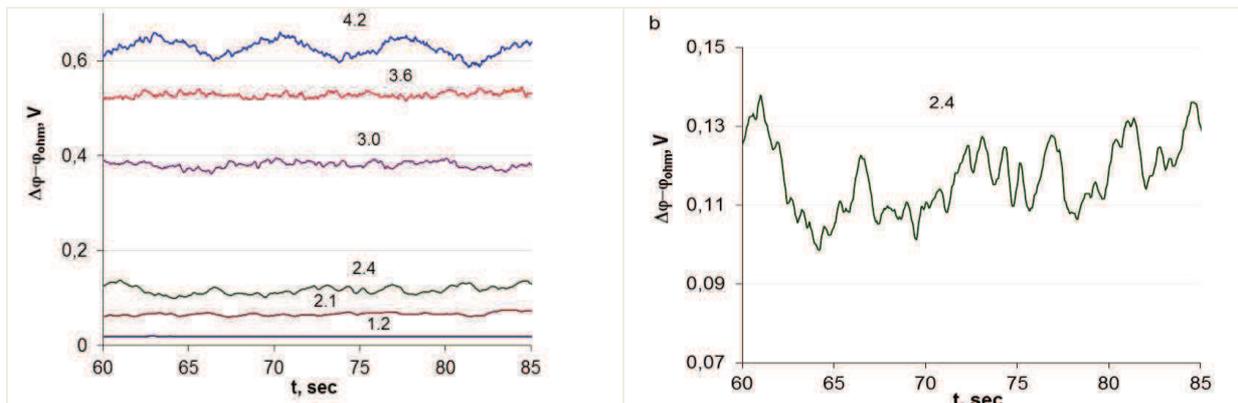


Figure 4.15: Chronopotentiogramme expérimental d'une membrane Nafion®-117.

(**Urtenok et al. 2013**).

## CONCLUSION .

Dans ce chapitre, on a présenté les différents phénomènes qui accompagnent la polarisation de concentration des membranes échangeuses d'ions dans les procédés électromembranaires

Ces phénomènes sont ; la dissociation de l'eau, rupture de l'électro neutralité dans la couche non agitée, bruit électrique convection et électroconvection. Le phénomène de dissociation de l'eau dépend des propriétés physico-chimiques de l'interface membrane solution.

La compréhension des mécanismes du transfert de masse ainsi que le fondamentale du phénomène de polarisation est d'une grande importance pour l'application des membranes échangeuses d'ions et leurs améliorations dans les procédés électrochimiques.

## Références Bibliographiques : Partie I

- [1] **Aguilella V.M., S. Mafé, J.A. Manzanares and J. Pellicer**, Current-voltage curves for ion exchange membranes. Contribution to the total potential drop. *J. Membrane Sci.*, 61 (1991) p.177-
- [2] **Audinos R. ;(1997) ;**Ion-Exchange Membrane Processes For Clean Industrial Chemistry. *Chem.Eng.Technol.*20 ,247-258.
- [3] **Audinos R. and G. Pichelin**, Characterization of electro dialysis membranes by chronopotentiometry. *Desalination*, 68(1988)251-264.
- [4] **Balster.J., M. H.Yildirim, D. F. Stamatialis, R. Ibanez, R.G.H.Lammertink, V.Jordan and M.Wessling**. Morphology and Microtopology of Cation-Exchange Polymers and the Origin of the Overlimiting Current. *J. Phys. Chem. B* (2007), 111, 2152-2165.
- [5] **Baranowski .B.** Non – equilibrium thermodynamic as applied to membrane transport. *J. of Membrane Sci.*, 57 (1991) 119-159.
- [6] **Barrag'an V. M. and C. Ru'iz Bauz'a** Current–Voltage Curves for a Cation-Exchange Membrane in Methanol–Water Electrolyte Solutions 2002 *Journal of Colloid and Interface Science* 247, 138–148 (2002).
- [7] **Barragan V. M. and C.Ruiz-Bauza**. Current-voltage curves for ion-exchange membranes: a method for determining the limiting current density. *J. of colloid and interface science* 205, 365-373 (1998).
- [8] **Bassignaga I.C., H. Reiss**; Ion transport and water dissociation in bipolar ion exchange membranes; *J. Membr. Sci.*, 15 (1983), p. 27
- [9] **Bazinet.L. Lamarche and D.Ippersiel**,Bipolaire-membrane electro dialysis: application of electro dialysis in food industry, *Trends in food science & Technology* 9 (1998) 107-
- [10] **Berezina N.P., N.A. Kononenko, O.A. Dyomina, N.P. Gnusin**; Characterization of ion-exchange membrane materials: Properties vs structure; *Advances in Colloid and Interface Science* 139 (2008) 3–28.
- [1] **Block M. and J.A. Kitchener**; polarization phenomena in commercial ion exchange membrane. *J. of the electrochemical society*, vol. 1-13 N) 9. sep (1966)
- [11] **Bouhidel K.E, Oulmi K and Belala Y.** The mechanisms of water dissociation in electro dialysis state of the art and original experiments. *International Congress on Membranes and membrane Processes* august 18– 23 (1996), ICOM'96 Yokohama – Japan. pp 518.
- [12] **Bouhidel Kamel eddine and Kafia Oulmi** , Concentration polarization in electro dialysis: Buffer solutions experimental method, *Desalination* 132, (2000), 199-204.
- [13] **Bouhidel Kamel-Eddine, Salah Benslimane** Ion exchange membrane modification by weak electrolytes and glycine: reduction and elimination of the concentration polarization plateau in electro dialysis ,*Desalination* 199 (2006) 67–69
- [14] **Brumleve T.R., R.P. Buck**; Numerical solution of the nernst-planck and poisson equation system with applications to membrane electrochemistry and solid state physics *J. Electroanal. Chem.*, 90 (1978)p. 1
- [15] **Buck. R. P**, “Kinetics of bulk and interfacial ionic motion: microscopic bases and limits for the Nernst-Planck equation applied to membrane systems”, *J. Membrane Sci.*, 17(1984)1-62.
- [16] **Budnicov E., Yu A.V. Maksimychev, A.V. Kolyubin, V.G. Merkin and S.F. Timashev**, Wavelet Applied to the study of the nature of a over limiting current in an electrochemical system with a cation exchange membrane ;*Russian Journal of physique chemistry*, vol 73 N° 2

(1999) pp 147 – 16.

- [17] **Choi Eun-Young, Strathmann Heiner, Park Ji-Min, Moon Seung-Hyeon**, Characterization of non – uniformly charged ion – exchange membranes prepared by plasma – induced graft polymerization. *J. Membrane Scie.* 268 (2006) 165-174.
- [18] **Choi Jae-Hwan and Seung-Hyeon Moon** , Structural change of ion exchange membrane surfaces under high electric fields and its effects on membrane properties. *J. of Colloid and Interface Science* 265 (2003) 93-100.
- [19] **Choi Jae-Hwan and Seung-Hyeon Moon** Pore size characterization of cation-exchange membranes by chronopotentiometry using homologous amine ions *J. Membrane Scie.*, Vol.191, Issues 1-2, 30 (2001) pp 225-236.
- [20] **Choi Jae-Hwan, Hong-Joo Lee and Seung-Hyeon Moon** , Effects of electrolytes on the transport phenomena in a cation-exchange membrane. *J. of Colloid and Interface Science* 238 (2001) .(b)188-195
- [21] **Choi Jae-Hwan, Sung-Hye Kim and Seung-Hyeon Moon** Heterogeneity of Ion-Exchange Membranes: The Effects of Membrane Heterogeneity on Transport Properties, *J. Colloid and Interface Science*, Vol. 241, Issue 1, (2001), PP 120-126
- [22] **Choi, Jae-Hwan Jin-Soo Park , and Seung-Hyeon Moon.** Direct Measurement of concentration distribution within the Boundary Layer of an ion-Exchange Membrane Heterogeneity of ion exchange membranes. *J. colloid and Interface science.* (2002)251, 311-317 .
- [23] **Cooke B.A.**, Concentration polarization in electro dialysis-I. The electrometric measurement of interfacial concentration, *Electrochim. Acta* vol.3 (1961) p. 307-317.
- [24] **Cooke B.A.**, Concentration polarization in electro dialysis-II: Systems with natural convection, *Electrochim. Acta* , Vol.4 (1961)(b) p. 179-193.
- [25] **Coster H.G.L.**, A quantitative analysis of the voltage-current relationships of fixed charge membranes and the associated property of "punch-through", *Bioph. J.* 5 (1965) p. 669-686.
- [26] **Cowan D. A. and J. H. Brown.** Effect of turbulence on limiting current in electro dialysis cells, *Ind. eng. Chem*, 51 (1959) pp 1445-1448
- [27] **Elattar Abdulah, Azzedine Elmidaoui, Natalia Pismenskaia, Claude Gavach, Gerald Pourcelly**, Comparison of transport properties of monovalent anions through anion-exchange membranes *J. Membrane Scie.* 143 (1998) 249-261.
- [28] **Forgacs, C. Ishibashi N., J Leibovitz, J. Sinkovic and K. S. Spiegler.** Polarization at ion-exchange membrane in electro dialysis. *Desalination*, 10 (1972) 181-214
- [29] **Frielette Vincent J.** Electrogravitational transport at synthetic ion exchange membrane surfaces, *J. Phy. Chem.* (1957) Vol.61 p.168-174.
- [30] **Fu Rong Qiang , Tong Wen Xu, WeiHua Yang, and ZhongXiao Pan**, Fundamental studies on the intermediate layer of a bipolar membrane Part II. Effect of bovine serum albumin (BSA) on water dissociation at the interface of a bipolar membrane. *Journal of Colloid and Interface Science* 278 (2004) 318-324.
- [31] **Fu Rong Qiang , Tong Wen Xu, Gang Wang , WeiHua Yang, and ZhongXiao Pan** , PEG-catalytic water splitting in the interface of a bipolar membrane, *Journal of Colloid and Interface Science* 263 (2003) 386-390.
- [32] **Gavish B. and S. Lifson**, Membrane polarisation at high current densities, *J. Chem. Soc., Far. Trans. I* 75 (1979) p. 463-472.

- [33] **Gnusin N. P.** Electrodialysis in overlimiting mode: the role played by dissociation of water. Russian journal of electrochemistry. Vol. 34, N° 11, 1989, pp. 1179-1184. Translated from elektrokimiya. Vol. 34, N° 11, (1998), 1310-1315.
- [34] **Gnusin N.P., V.I. Zabolotsky, V.V. Nikonenko, M.Kh. Urtenov;** Convective–diffusion model of the electro-dialytic desalination. Limiting current and diffusion layer; Soviet Electrochemistry, 22 (1986), p. 273 .
- [35] **Green M. E. and Yafuso M.**, A study of noise generated during ion transport across membranes. J. Phys. Chem. 72 ,12(1968) 4072-4078
- [36] **Haddad D. , Benmoussa H ., Bourmada N., Oulmi K., Bouziane Mahmah, Maiouf Belhamel,** One dimensional transient numerical study of the mass heat and charge transfer in a proton exchange membrane for PEMFC, Int. J. Hydrogen Energy 34(2009)5010-5014.
- [37] **Haddad D., Abdenebi H., Zitouni B., Ben Moussa H., Oulmi K.** Thermal field in SOFC fed by hydrogen: Inlet gases temperature effect ,Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 38, Issue 20, ( 2013), P. 8575-
- [38] **Haddad D., Oulmi K., Benmoussa H., Aouachria Z., Bourmada N.,** Transport phenomena effect on the performance of proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) ,Inter. J. Hydrogen Energy, Vol.38, Issue 20,(2013), P.8550-8556.
- [39] **Hanai T., Zhao. K, K. Asaka, K. and Asami,**” Theoretical approach and the practice to the evaluation of the structural parameters characterizing Concentration Polarization alongside ion exchange Membranes by means of dielectric measurement Colloid & polym Science 271.766-773 (1993).
- [40] **Hanai. T, Zhao. K , Asaka. K , Asami. K ,**“Dielectric theory of concentration polarization-Relaxation of capacitance and conductance for electrolyte solutions with locally varying conductivity”, J. Membrane Sci., 64(1991)153-161.
- [41] **Herraiz-Cardona I., E. Ortega, V. Pérez-Herranz ,**Evaluation of the Zn<sup>2+</sup> transport properties through a cation-exchange membrane by chronopotentiometry , Journal of Colloid and Interface Science, Vol.341, 2, 15 (2010)p 380-385 ,
- [42] **Hurwitz H. D. and R. Dibiani** Investigation of electrical properties of bipolar membranes at steady state and with transient methods *Electrochimica Acta, Volume 47, Issue 5, 3 December (2001), Pages 759-773.*
- [43] **Ibanez R., Stamatialis D. F., Wessling. M.** Role of membrane surface polarization at cation exchange membrane. J. of membrane science. 239 (2004) 119-128
- [44] **Jialin Li , Wang Yazhen, Yang Changying1, Long Guangdou, Shen Hong** Membrane catalytic deprotonation effects Journal of Membrane Science 147 (1998) 247-256
- [45] **Jin-Soo Park, Jae-Hwan Choi, Jung-Je Woo, Seung-Hyeon Moon,** An electrical impedance spectroscopic (EIS) study on transport characteristics of ion-exchange membrane systems J. Colloid and Interface Science, Vol. 300, 2, 15(2006)pp.655-662.
- [46] **Kang Moon-Sung, Yong-Jin Choi, and Seung-Hyeon Moon,** Effects of charge density on water splitting at cation exchange membrane surface in the over-limiting current region, Korean J.Chem.Eng.,21(1),221-229( 2004),
- [47] **Kang Moon-Sung, Yong-Jin Choi, and Seung-Hyeon Moon,** Preparation and Application of Anion –Exchange Membrane having Low Water-Splitting Capapility , Membrane Journal (Korea)Vol.13,N1, March (2003),54-63
- [48] **Kang Moon-Sung, Yong-Jin Choi, Ik-Jun Choi, Tae-Ho Yoon and Seung-Hyeon Moon** Electrochemical characterization of sulfonated poly(arylene ether sulfone) (S-PES) cation-exchange membranes. *J. of Membrane Scie., Vol.216, (2003)pp. 39-53.*

- [49] **Kharkats yu.i.**, The mechanism of "supralimiting" currents at ion-exchange membrane/electrolyte interfaces, *Elektrokhimiya* 21 (1985) 974-977 .
- [50] **Khedr G. and R. Varoqui**, Concentration polarization in electrodialysis with cation exchange membranes, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 85 (1981) p. 116-122.
- [51] **Khedr G., A. Schmitt and R. Varoqui**, Electrochemical membrane properties in relation to polarization at the interfaces during electrodialysis, *J. Colloid Interf. Sci.* 66 (1978) p. 516-530
- [52] **Kobuchi Y., H. Motomura, Y. Noma, F. Hanada**, Application of ion exchange membranes to the recovery of acids by diffusion dialysis; *J. Membr. Sci.*, 27 (1986), p. 173.
- [53] **Kontturi Kyosti, Salvador Mafe, Jose Manzanans, Lasse, Murtomaki and Pasi Yunikka.** Limiting current and sodium transport numbers in Nafion membranes. *Electrochemical Acta.* Vol. 39, N° 7, 883-888, (1994).
- [54] **Kontturi K., S. Mafé, J. A. Manzanares, G. Sundholm and R. Vapola.** Counterion transport numbers of poly(acrylic acid)-grafted porous ion-exchange membranes as determined from current step measurements. *Electrochimica Acta*, Vol. 42, No. 16, pp. (1997) 2569-2515.
- [55] **Kooistra. W.**, Characterization of ion exchange membranes by polarization curves, desalination, 2 (1967) 139 – 147.
- [56] **Kozmai A. E., V. V. Nikonenko, N. D. Pismenskaya, O. D. Pryakhina, P. Sistas, and G. Pourcelly;** (2010) Diffusion Layer Thickness in a Membrane System as Determined from Voltammetric and Chronopotentiometric Data; *Russian Journal of Electrochemistry*, Vol. 46, No. 12, pp. 1383–1389.
- [57] **Kressman T.R.E and TYE F.L.** PH Change at anion selective membranes under realistic flow conditions. *J of Electrochem. Soc.*, Vol.116, n°1 (1969) 25-31
- [58] **Kressman T.R.E and TYE F.L.** The effect of current density on the transport of ions through ion selective membranes *Discussions Faraday soc* 21, 185(1956).
- [59] **Kreuer. K. D** ;( 2001); On the development of proton conducting polymer membranes for hydrogen and methanol fuel cells. *J.Membrane Sci.*, 185.
- [60] **Krol J. J., M. Wessling and H. Strathmann** (1999) Chronopotentiometry and overlimiting ion transport through monopolar ion exchange membranes ;*J. Membrane Sci.*, Vol.162, Issues 1-2, pp155-164
- [61] **Krol J. J., M. Wessling and H. Strathmann** Chronopotentiometry and overlimiting ion transport through monopolar ion exchange membranes *Journal of Membrane Science*, Volume 162, Issues 1-2, (1999) (b)pp155-164
- [62] **Krol J.J., M. Wessling, H. Strathmann.** Concentration polarization with monopolar ion exchange membranes: Current-Voltage curves and water dissociation. *Journal of Membrane Science* 162 (1999) (a)145-154
- [63] **Kulikovskya A.A.**, A simple equation for temperature gradient in a planar SOFC stack,, *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol.35, Issue 1, (2010)p 308–312
- [64] **Larchet C., S. Nouri, B. Auclair, L. Dammak , V. Nikonenko.** Application of chronopotentiometry to determine the thickness of diffusion layer adjacent to an ion-exchange membrane under natural convection, *Advances in Colloid and Interface Science* 139 (2008) 45–
- [65] **Le X.T.** Concentration polarization and conductance of cation exchange membranes in sulfuric acid and alkaline sulfate media ;*J. Membrane Sci.*; 397–398 (2012) 66–79.
- [66] **Lebedev K, S.Mafé, A.Alcaraz, P.Ramirez,** Effets of water dielectric saturation on the space-

- charge junction of a fixed-charge bipolar membrane. *Chemical physics letters* 326(2000)87-92.
- [67] **Lee.Hang-Joo, F.Sarfert,H.Strathmann and ,Seung-Hyeon Moon,**(2002)designing of an electro dialysis plant , *Desalination*, 142) 267-286.
- [68] **Lu Yixin, Laura Schaefer, Peiwen Li;** Numerical study of a flat-tube high power density solid oxide fuel cell ;Part I. Heat/mass transfer and fluid flow ;*J.Power Sources* 140 (2005) 331–339
- [69] **Mafé S., J. Pellicer and V.M. Aguilera,** A numerical approach to ionic transport through charged membranes, *J. Computational Phys.*, 75 (1988) 1.(a)
- [70] **Mafé S., P.Ramirez ,A.Alcaraz,** electric field assisted proton transfer and water dissociation at the junction of a fixed charge bipolar membrane, *chemical physics letters* 294(1998) 406-412
- [71] **Mafé S., V.M. Aguilera and J. Pellicer,** Film control and membrane control in charged membranes, *J. Membr. Sci.*, 36 (1988) 497.(b).
- [72] **Mafé S.,V. Garcia-Morales, P.Ramirez,** Estimation of pKa shifts in weak polyacids using a simple molecular model: effects of strong polybases, hydrogen bonding and divalent counterion binding, *chemical physics* 296(2004).
- [73] **Makai Alexander.J. and Turner J.C.R.** Polarization in electro dialysis rotating disc. *Studies .J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, 74 (1978) 2850-2857.
- [74] **Maletzki F., H.-W. Rösler and E. Staude,** Ion transfer across electro dialysis membranes in the overlimiting current range: stationary voltage current characteristics and current noise spectra under different conditions of free convection, *J. Membrane Sci.* 71 (1992) p. 105-115.
- [75] **Mani K.N.,** (1991);Electro dialysis water splitting technology, *J. Membrane Sci.* 58 p. 117
- [76] **Marder Luciano, Emma M. Ortega Navarro, Valentin P´erez-Herranz, Andr´ea M. Bernardes, Jane Zoppas Ferreira.** Evaluation of transition metals transport properties through a cation - exchange membrane by chronopotentiometry *J. Membrane Sci.* 284 (2006) 267–275
- [77] **Mauro A.;** Space charge regions in fixed charge membranes and the associated property of capacitance ; *J. Biophys.*, 2 (1962), p. 179.
- [78] **Mavrov .V, Pusch. W, Kominek. O and Wheelwright. S.** Concentration polarization and water splitting at electro dialysis membranes. *Desalination*, 91 (1993) 225-252.
- [79] **Miloš Svoboda, Jir’i Kratochvila, Jir’i Lindner , Michal Pr’ibyl, Dalimil Šnita ;**Dynamic behaviour of a diffusion layer around a cation-exchange membrane in an external electric field ;*Microelectronic Engineering* 88 (2011) 1789–1791
- [80] **Miloš Svoboda, Zdeněk Slouka, Walter Schrott, Dalimil Šnita ,**Cation exchange membrane integrated into a microfluidic device ;*Microelectronic Engineering*, Vol. 86, 4–6, ( 2009) pp.1371-1374.
- [81] **Mishchuk N. A.** Nonstationary Concentration Polarization of Ion – Exchange Membranes: 2. Pulses of Electrical Potential Drop. *Colloid Journal*, Vol. 59, No. 2, (1997), pp- 202 – 205.
- [82] **Mizutani Y.,** (1990);Structure of ion exchange membranes, *J. Membrane Sci.*) 49 p. 121-
- [83] **Mounir ElSayed A., B. Etoh, Akira Yamauchi, W.-K. Y,** Effet of anionic and cationic exchange polymeric layers on current-Voltage curves and chronopotentiometry of a charged composite membrane, *Desalination*, 229 (2008) 109-117.
- [84] **Narebska A and Koter S.** Irreversible thermodynamics of transport across charged membranes. Part II and Part III, *J. Membrane Sci.*, 30 (1987) 125-152.
- [85] **Nikonenko V. V, Pismenskaya N. D, E.I. belova , P. sistat ,P. huguet ,G. pourcelly , C.**

**larchet** Intensive current transfer in membrane systems: Modelling, mechanisms and application in Electrodialysis *Advances in Colloid and Interface Science* 160 (2010) 101–123.

- [86] **Nikonenko V.V., V.I. Zabolotskii, N.P. Gnusin**, Electric transport of ions through diffusion layers with impaired electroneutrality, *Sov. Electrochem.* 25 (1989) 262
- [87] **Onsager L.**, Deviations from Ohm's law in weak electrolytes, *J. Chem. Phys.* 2 (1934) p. 599-615.
- [88] **Oulmi K .Bouhidel ,K.E**, Concentration polarization in electrodialysis : influence of buffer solutions and electrolyte nature.7th International Symposium on synthetic membranes in science and Industry, Tubingen – Germany August 29September 1994.
- [89] **Oulmi K., Zitouni B., BenMoussa H.,Abdenebi H., G.M. Andreadis** ,Total polarization effect on the location of maximum temperature value in planar SOFC ,*Int. J. Hydrogen Energy*,Vol.36,Issue6,(2011),P.4236-4243.
- [90] **Park Jin-Soo ,Choi Jae-Hwan Jung-Je Woo and Seung-Hyeon Moon**, An electrical impedance spectroscopic (EIS) study on transport characteristics of ion exchange membrane systems *J. Colloid and Interface Science*, Vol. 300 (2006),pp 655-662.
- [91] **Park Jin-Soo ,Choi Jae-Hwan ,Kyeong-Ho Yeon, and Seung-Hyeon Moon**; An approach to fouling characterization of an ion-exchange membrane using current-voltage relation and electrical impedance spectroscopic. *J.Colloid and Interface Science*, Vol. 294 ( 2006) pp 129-138(a).
- [92] **Park Jin-Soo, Choi Jae-Hwan and Seung-Hyeon Moon** , (2002).Operation of electrodialysis at over limiting current density. *Membrane Journal, Volume12, N°12,N°3*
- [93] **Park, Ji-Suk Jung-Hoon Song, Kyeong-Ho Yeon, Seung-Hyeon Moon.** (2007) Removal of hardness ions from tap water using electromembrane processes. *Desalination* 202 1–8.
- [94] **Peers W N M.** Membrane phenomena's, general discussion, *Disc Faraday Soc.* 21; (1956) 124.
- [95] **Pintauro P.N and Verbrugge M.W.** The electric potential profile in ion exchange membrane pores. *J. of Membrane Scie.*, 44 (1989) 197-212.
- [96] **Pismenskaia N.,P.Sistat,P.Huguet, V. Nikonenko and G. Pourcelly**, Chronopotentiometry applied to the study of ion transfer through anion exchange membranes, *J. Membrane Scie.*, Vol.228, Issue 1, (2004)pp65-76.
- [97] **Pismenskaya N. ,Kristina Igritskaya, Elena Belova, Victor Nikonenko, Gerald Pourcelly.** *Transport properties of ion-exchange membrane systems in Lys HCl solutions.* *Desalination* 200 (2006) 149–151.
- [98] **Pismensky, A. V. , M. Kh. Urtenova, V. V. Nikonenko, Ph. Sistat,N. D. Pismenskayaa, and A. V. Kovalenko**; Model and Experimental Studies of Gravitational Convection in an Electromembrane Cell;*Russian Journal of Electrochemistry*, 2012, Vol. 48, No. 7, pp. 756–766.
- [99] **Pivovarov N. Ya., V. P. Greben', V. N. Kustov, A. P. Golikov, and I. G. Rodzik**; Influence of Heterogeneity of Ion-Exchange Membranes on the Limiting Current and Current–Voltage Curves ;*Russian Journal of Electrochemistry*, Vol. 37, No. 8, 2001, pp. 808–818.
- [100] **Ponce-de-leon C. and Field R.W**; On the determination of limiting current density from uncertain data ;*J. Applied Electrochemistry* 30: (2000). 1087-1090,
- [101] **Ramachandriah G. and Ray P.**. Electroassisted transport phenomenon of strong and weak electrolytes across ion-exchange membranes: Chronopotentiometric study on deactivation of anion exchange membranes by higher homologous monocarboxylates. *J. Phys. Chem. B* (1997), 101, 7892 – 7900.
- [102] **Ramírez P., J.A. Manzanares and S. Mafé**, Water dissociation effects in ion transport through

anion exchange membranes with thin cation exchange surface films, Ber. Bunsenges. Phys.Chem. 95 (1991) p. 499-503.

- [103] **Ray P., V. K. Shahi, T. V. Pathak and G. Ramachandraiah**, Transport phenomenon as a function of counter and co-ions in solution: chronopotentiometric behavior of anion exchange membrane in different aqueous electrolyte solutions, *J. of Membrane Scie., Vol.160, Issue 2, (1999)*,pp 243 - 254
- [104] **Rear David B. and Peter N. Pintauro**, Equilibrium uptake model for weak electrolytes in ion exchange membranes ICOM 2005 Seoul Korea.
- [105] **Rong Qiang Fu, Tong Wen Xu, Wei Hua Yang , Zhong Xiao Pan**, A new derivation and numerical analysis of current-voltage characteristics for an ion-exchange membrane under limiting current density, *Desalination*, 173 (2005) 143–155
- [106] **Rosenberg N. W. and C.E.Tirrell.** , Limiting currents in membrane cells, *Ind. Eng. Chem.* 49(1957)80-784.
- [107] **Rösler H. –W., F. Maletzki and E. Staude.** Ion transfer across electro dialysis membranes in the overlimiting current range: chronopotentiometric studies. *Journal of Membrane Science* **72 (1992) 171-179.**
- [108] **Rubinstein I. and F. Maletzki**, Electroconvection at an electrically inhomogeneous permselective membrane surface, *J. Chem. Soc. Far. Trans.* 87 (1991) p. 2079-2087.
- [109] **Rubinstein I. and F. Maletzki**, Electroconvection at an electrically inhomogeneous permselective membrane surface, *J. Chem. Soc. Far. Trans.* 87 (1991) p. 2079-2087.
- [110] **Rubinstein I. and L. Shtilman**, Voltage against current curves of cation exchange membranes.*J. Chem. Soc., Faraday Trans. II* 75 (1979) p. 231-246
- [111] **Rubinstein I., A. Warshawsky, L. Schechtman and O. Kedem**, Elimination of acid-base generation ("water splitting") in electro dialysis, *Desalination* 51 (1984) p. 55-60.
- [112] **Rubinstein I., E. Staude and O. Kedem**, Role of the membrane surface in concentration polarization at ion-exchange membrane, *Desalination* 69 (1988) p. 101-114.
- [113] **Rubinstein I.**, Effets of Deviation from local electroneutrality upon electro - Diffusional ionic transport across a cation - selective membrane, *Reactive polymers*, 2 (1984) p. 117-131
- [114] **Rubinstein I.**, Electroconvection at an electrically inhomogeneous permselective interface,*Phys. Fluids A*3 10 (1991) p. 2301-2309.
- [115] **Sang. Shangbin, Huang Helong, Wu Qiumei**, An investigation on ion transfer resistance of cation exchange membrane / solution interface *Colloids and Surfaces A.: Physicochem. Eng. Aspects* 315 (2008) 98-102.
- [116] **Sang. Shangbin, Kelong Huang, Xiaogang Li**, The influence of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> electrolyte concentration on proton transfer resistance of membrane /solution interface. *European polymer journal* 42 (2006) 2894-
- [117] **Sata .T**, Studies on anion exchange membranes having permselectivity for specific anions in electro dialysis — effect of hydrophilicity of anion exchange membranes on permselectivity of anions. *Journal of Membrane Science* 167 (2000) 1–31
- [118] **Sata Toshikatsu., Reiichi Yamane, Yukio Mizutani**, Concentration polarisation phenomena in ion exchange membrane electro dialysis. I: Studies of the diffusion boundary layer by mean of six different measurements. *Bulletin of the chemical society of Japan.* Vol.42 (1969) 279-284
- [119] **Schaetzel Pierre et Bernard Auclair**, Etude d'une membrane échangeuse d'ion faiblement

- acide. Comparaison entre les modèles de spiegler homogène, Hétérogène et de STEFANE – MAXWELL. *Eur. Polym. J.* Vol. 24, No. 7 (1988), pp. 623-632.,
- [120] **Selvery C, H Reiss**, Ion transport in inhomogeneous ion exchange membranes; *J. membrane Scie.*, 23 (1985), pp. 11–27.
- [121] **Seno M. and T. Yamabe**, On the electrolytic rectification effect in ion exchange membranes, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 37 (1964) p. 668-671.
- [122] **Shahi, Vinod K. Raju Prakash, G. Ramachandraiah, R. Rangarajan and D. Vasudevan** Solution–Membrane Equilibrium at Metal-Deposited Cation-Exchange Membranes: Chronopotentiometric Characterization of Metal-Modified Membranes, *J. of Colloid and Interface Science*, Vol. 216, 1, (1999), pp 179-184.
- [123] **Shaposhnik Vladimir A., Vera I. Vasil'eva, Olga V. Grigorchuk** ;The interferometric investigations of electromembrane processes; *Advances in Colloid and Interface Science* 139 (2008) 74–82
- [124] **Shaposhnik, V. A.; V. I. Vasil'eva, R. B. Ugryumov, and M. S. Kozhevnikov**; Thermoconvective Instability during Electrodialysis; *Russian Journal of Electrochemistry*, 2006, Vol. 42, No. 5, pp. 531–
- [125] **Simons R.**, Electric field effects on proton transfer between ionizable groups and water in ion exchange membranes, *Electrochim. Acta* 29 (1984) p. 151-158
- [126] **Simons R.**, Strong electric field effects on proton transfer between membrane bound amines and water, *Nature* 280 (1979) (a)p. 824-826.
- [127] **Simons R.**, The origin and elimination of water splitting in ion exchange membranes during water demineralisation by electrodialysis, *Desalination* 28 (1979) (b)p. 41-42.
- [128] **Simons R.**, Water splitting in ion exchange membranes, *Electrochim. Acta* 30 (1985) p.275-282.
- [129] **Sistat P., Stella Lacour, Gérald Pourcelly, Ekaterina Belashova**; Transient electrochemical methods for the transport study through ion-exchange membranes – review and new trends (Montpellier – Krasnodar, France – Russia) INTERNATIONAL CONFERENCE Ion transport in organic and inorganic membranes Conference Proceedings 28 May – 2 June 2012; Krasnodar - Russia.
- [130] **Sistat P. and G. Pourcelly**, Chronopotentiometric response of an ion-exchange membrane in the underlimiting current range. Transport phenomena within the diffusion layers, *J. Membrane Scie.* 123 (1997) p. 121-131.
- [131] **Spiegler K. S.** Polarization at ion exchange membrane- solution interfaces. *Desalination.* 9 (1971) 367-385.
- [132] **Strathmann H., ion exchange Membrane, (2010)** Electrodialysis, a mature technology with a multitude of new applications; *Desalination* 264, 268 – 288.
- [133] **Strathmann H., J.J. Krol, H.-J. Rapp and G. Eigenberger**, Limiting current density and water dissociation in bipolar membranes, *J. Membrane Sci.* 125 (1997) p. 123-142.
- [134] **Strathmann H., Rapp H. J, Bauer .B and Bell C.M** (1993); Theoretical and practical aspects of preparing bipolaire membranes, *Desalination* 90 ; p303.
- [135] **Taky M., G. Pourcelly and A. Elmidaoui**, Transport properties of a commercial cation – exchange membrane in contact with divalent cation solutions during electrodialysis, *Hydrometallurgy* 43 (1996) 63 – 78.
- [136] **Taky M., G. Pourcelly, C. Gavach and A. Elmidaoui**, Chronopotentiometric response of a cation exchange membrane in contact with chromium<sup>(III)</sup> solutions, *Desalination, Vol. 105, 3, (1996) 219-228*

- [137] **Taky. M ,G. Pourcely , F. Lebon and C.Gavach**, Polarization phenomena at the interfaces between an electrolyte solution and an ion exchange membrane,, Part I. ion transfer with a cation exchange membrane. *J. Electroanal chem.* ,336 (1992)(a)171-194.
- [138] **Taky. M ,Gerald pourcely , Frederic Lebon and C. Gavach**, Polarization phenomena at the interfaces between an electrolyte solution and an ion exchange membrane,, Part I. ion transfer with a cation exchange membrane. *J. Electroanal chem.* ,336 (1992)(a)171-194.
- [139] **Taky. M, Gerald Pourcely, Frederic Lebon and Claude Gavach**, Polarization phenomena at the interfaces between an electrolyte solution and an ion exchange membrane, Part II. Ion transfer with an anion exchange membrane .*J. Electroanal chem.* ,336 (1992) (b)194-212
- [140] **Tanaka Yoshinobu** Acceleration of water dissociation generated in an ion exchange membrane. *Journal of Membrane Science* 303 (2007) 234–243
- [141] **Tanaka Yoshinobu**. Water dissociation in ion-exchange membrane electro dialysis. *J. of membrane science.* 203 (2002) 227-244.
- [142] **Tanioka Akihiko and Msako Kawaguchi , Masato Hamada and Kiyonori Yoshie**, Dissociation Constant of a Weak Electrolyte in Charged Membrane, *J. Phys. Chem. B* (1998)102,1730-1735
- [143] **Timashev S. F. and Yuriy S. Polyakov**. Review of flicker Spectroscopy in electrochemistry. *Fluctuation and noise letters.* Vol 7, N° 2 0 2007. R15-R47
- [144] **Timashev S. F. Flicker Noise Spectroscopy and Its Application: Information Hidden in Chaotic Signals (Review)**. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2006, Vol. 42, No. 5, pp. 424–466. (2006). Published in *Elektrokhimiya*, 2006, Vol. 42, No. 5, pp. 480–524.
- [145] **Urtenov M.A.-Kh., E.V. Kirillova, N.M. Seidova, V.V. Nikonenko**, Decoupling of the Nernst–Planck and Poisson Equations. Application to a membrane system at overlimiting currents, *J. Phys. Chem. B* 111 (2007) 14208.
- [146] **Urtenov M.K., A.M. Uzenova, A.V. Kovalenko, V.V. Nikonenko, N.D. Pismenskaya, V.I. Vasil'eva, P. Sifat, G. Pourcelly** , Basic mathematical model of overlimiting transfer enhanced by electroconvection in flow-through electro dialysis membrane cells , *J. of Membrane Scie.*, Vol.447, 15 ( 2013)pp 190-202
- [147] **Vasil'eva V. I., V. A.Shaposhnik, O. V. Grigarchuck, I. P. Petrunya**. The membrane-solution interface under high-performance current regimes of electro dialysis by means of laser interferometry. *Desalination* 192 (2006) 408-414.
- [148] **Volodina E., N. Pismenskaya, V. Nikonenko, C. Larchet, G. Pourcelly**. Ion transfer across ion-exchange membranes with homogeneous and heterogeneous surfaces. *J. Colloid and Interface Scie.* 285 (2005) 247–258.
- [149] **Vyas P. V., P. Ray, S. K. Adhikary, B. G. Shah and R. Rangarajan** ;Studies of the effect of variation of blend ratio on permselectivity and heterogeneity of ion-exchange membranes *J. Colloid and Interface Science*, Vol. 257, 1, ( 2003), pp 127-134.
- [150] **Wakamatsu Y., Matsumoto Hidetoshi, Minagawa Mie, Tanioka Akihiko**, Effect of ion-exchange nanofiber fabrics on water splitting in bipolar membrane. *Journal of Colloid and Interface Science* 300 (2006) 442 – 445.
- [151] **Wang H.,Yu. Z and E. Wang**, The transfer of chloride ion across an anion exchange membrane *Electroanalysis* (1996), 8, N 8-9, 821-825.
- [152] **Wilhelm F. G., N. F. A. van der Vegt, M. Wessling and H. Strathmann** Chronopotentiometry for the advanced current–voltage characterisation of bipolar membranes *.J. of Electroanalytical Chemistry, Vol. 502, 1-2, (2001),pp 152-166.*
- [153] **Yafuso M. and M.E. Green**, Noise spectra associated with hydrochloric acid transport through some cation exchange membrane, *J. Phys. Chem.* 75 (1971) p. 654-662.

- [154] **Yamabe T. and M. Senô**, The concentration polarization effect in ion exchange membrane electro dialysis, *Desalination* 2 (1967) p. 148-153.
- [155] **Yamane R., T. Sata, Y. Musitani and Y. Onoue**, Concentration polarization phenomena in ion-exchange membrane electro dialysis.II. Effect of the condition of the Diffusion-boundary layer on the limiting-current Density and on the relative transport numbers of ions, *Bulletin of the chemical society of Japan*, Vol, 42, 2741-2748, (1969).
- [156] **Yamauchi, Akira ;Yu Mishima, A. Mounir EL Sayed, Yoshifumi Sugito**. Electrochemical behavior of new designed ion exchange membrane. prepared from polymer gel in contact with redox substances: *I. J. Membrane Scie.* 283 (2006) 386–392
- [157] **Zabolotsky V. I V. Nikonenko, N. D. Pismenskaya, E. V. Laktinov, K. Urtenov, H. Strathmann, M. Wessling, and G. H. Koops**, Coupled transport phenomena in overlimiting current electro dialysis, *Separation and Purification Technology* 14(1998) 255-267.
- [158] **Zabolotsky V. I, Sharafan M. V, Shel'deshov N. V and Lovtsov E. G**, Electric Mass Transport of Sodium Chloride Through Cation – Exchange Membrane MK – 40 in Dilute Sodium Chloride Solutions: A Rotating Membrane Disk Study, *Russian Journal of Electrochemistry*, (2008) Vol 44, N°2, pp. 141 – 146.
- [159] **Zhao. K, M. Yasuhiro, K. Asaka, K. Asami and T. Hanai**,” Dielectric analysis of concentration polarization phenomena at cation-exchange membrane/solution interfaces by frequency variation and d.c. bias application”, *J. Membrane Sci.*, 64(1991), 163-172.

#### LIVRES

- [1] **Bard .J .A et F. R. Larry**, *Electrochimie Principes, méthodes et applications*, Masson M (1983)
- [2] **Bernard Frémaux**, *Elements de cinétique et de catalyse*, 2 édition (1998) Lavoisier TEC&DOC
- [3] **Brett Christopher. M. A and Brett oliveira Ana Maria**, *Electrochemistry, Principles, Methods and Applications*, Ox Ford University Press, (1994)
- [4] **Brun. J. P**, *Procédés de séparation par membranes Transport Techniques membranaires Applications*, Masson M (1989).
- [5] **Chris Rayment and Scott Sherwin** *Introduction to Fuel Cell Technology ; Department of Aerospace and Mechanical Engineering;University of Notre Dame ; IN 46556, U.S.A.May 2, 2003.*
- [6] **Evgenij Barsoukov and J. Ross Macdonald**, *Impedance Spectroscopy, Theory, Experiment, and Applications Second Edition (2005)* A John Wiley & Sons, Inc., Publication
- [7] **Girault Hubert. H**, *Electrochimie physique et analytique Deuxième édition revue et augmentée*, presses polytechniques et universitaires romandes (2007).
- [8] **Helferich Friedrich**, *ion exchange*, McGraw-Hill, New York,(1995)
- [9] **Kalinowski Stawomir**, *Electrochemical Methods and Their Application, Chapter 1, Advances in planar lipid bilayers and liposomes, volume 2, 2005.*
- [10] **Kemperman. A. J. B** (ed), *Hand book On Bipolar Membrane Technology* Prepard within the framework of the ‘Thematic Network on Electro-Membrane Processes’ Twente University Press (2000) .
- [11] **Koryta. J et Dvorak. J**, *Principles of Electrochemistry*, By John Wiley Sons.& Ltd (1987).
- [12] **Lakshminarayanaiah N.**, *Transport phenomena in membranes*, academic press, New Work and Londonm (1969)

- [13] **Mulder Marcel**, Basic Principles Of Membrane Technology second edition, Kluwer Academic Publishers (1998).
- [14] **Pletcher Derek and Frank C. Walsh**, Industrial Electrochemistry, Second edition, Chapman and Hall, 1990.
- [15] **SPEIGEL Murray R**, Transformé de Laplace; cours et problèmes ;Quatrième tirage ;Groupe Mc Grow-Hill ; 1985.
- [16] **Stathmann H.**,Electromembrane Processes: Basic Aspects and Applications,Comprehensive Membrane Science and Engineering(2010) Vol.2: Membrane Operations in Molecular Separations, P. 391–429.
- [17] **Su-II Pyun, Heon-Cheol Shin, Jong-Won Lee,Joo-Young Go** ; Electrochemistry of Insertion Materials for Hydrogen and Lithium; Chapitre 2. Series Editor: Fritz Scholz, University of Greifswald, Germany; Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2012.
- [18] **Tanaka Y.**, Ion Exchange Membranes-Fundamentals and applications, volume 12 (2007).
- [19] **Wang Joseph**, analytical electrochemistry.Third Edition (2006) A John Wiley & Sons, Inc., Publication

#### THESES- RAPPORTS

- [1] **Bouhidel K.E.** Electrolyse de solutions issues de bains d'électrodéposition: Etude du colmatage en présence de Ni SO<sub>4</sub>- NiCl<sub>2</sub> et H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>. Thèse de Doctorat d'Etat. Université de Languedoc. Montpellier (1987).
- [2] **Brandon M. Eaton**; One Dimensional, Transient Model of Heat, Mass, and Charge Transfer in a Proton Exchange Membrane, Thesis,Master of science ;Blacksburg, Virginia ; 2001.
- [3] **Chaabane-dammak L.** Etude des propriétés physico – chimiques et de la microstructure des membranes échangeuses d'ions, modifiées ou non, en présence d'un solvant mixte eau – éthanol,thèse de doctorat Université Paris XII – Val de Marne (**2007**)
- [4] **Genevey DB.** Transient model of heat, mass, and charge transfer as well as electrochemistry in the cathode catalyst layer of a PEMFC, thesis master of science in mechanical engineering. Blacksburg, Virginia; 2001.
- [6] **Krol J. J.**, Monopolar and Bipolar ion exchange Membranes-Mass transport limitations enschede, the Netherlands,(1997) Ph. . Thesis University of twente.
- [7] Neosepta ion exchange membranes, Tokuyama.
- [8] **Oulmi Kafia**, La Polarisation de concentration en électrodialyse, Influence de la nature de l'électrolyte- Mémoire de Magister,(1997) université Farhet Abbas –Sétif.Algérie
- [9] **Ralliers Olivier** ;Modélisation et caractérisation de piles a combustible et électrolyseurs ;(2011) thèse de Doctorat Institut National polytechnique de Toulouse (INPToulouse).
- [10] **Sistat P**, Apports des Techniques Electriques de Relaxation à la Compréhension des phénomènes de transport de matière dans un système membrane ionique- solution(1997) Université Montpellier 2.
- [11] **Taky. M**, Contribution à l'étude de le polarisation électrochimique des membranes échangeuses d'ions, (1991), Thèse de Doctorat, Université de Montpellier 2.
- [12] **Wilhelm Friedrich Georg**, Bipolar Membrane Electro dialysis Membrane development and transport Characteristics, (2001) Ph.D. Thesis University of Twente.

## **CHAPITRE 5**

### **MATERIELS ET METHODES EXPERIMENTALES D'INVESTIGATION DE LA POLARISATION DE CONCENTRATION AUX INTERFACES DES MEMBRANES.**

---

**Chapitre 5 : MATERIELS ET METHODES EXPERIMENTALES  
D'INVESTIGATION DE LA POLARISATION DES MEMBRANES.****Introduction**

Nous présentons dans cette partie le matériel, le montage expérimental ainsi que les méthodes électrochimiques utilisées dans ce travail. Ces méthodes regroupent la mesure des paramètres suivants ; le potentiel transmembranaire, le courant et le temps. La procédure expérimentale de chaque méthode ; soit le tracé de la courbe courant-potentiel transmembranaire ou la chronopotentiométrie (courbe potentiel transmembranaire- temps) est décrite. Le traitement ainsi que l'analyse d'un exemple de données est présenté.

Dans notre travail, nous avons utilisé le dispositif expérimental (Fig.5.1) pour mesurer la courbe courant-tension transmembranaire (I-V) et la courbe tension transmembranaire-temps(V-t). Ce montage est représenté sur la figure 5.1, il comporte :

- La cellule électrochimique constituée deux compartiments et chaque compartiment contient deux électrodes,
- Des membranes échangeuses de cations de type CMX et des solutions électrolytiques,
- Le potentiostat/Galvanostat (Autolab **PGSTAT30**) pour contrôler le potentiel ou le courant ;
- Un micro ordinateur qui permet la gestion et l'exploitation de l'expérience avec un logiciel GPES (**General Purpose Electrochemical System**) et FRA (**Frequency Response Analyser**).

**5.1 Matériels et Montage expérimental d'étude de la polarisation des M.E.I.**

Le montage expérimental est articulé autour du potentiostat/galvanostat AUTOLAB PGSTAT-30 de chez Echochemie (Netherland) à 4 électrodes (Fig.5.1.a), qui sert à la fois de générateur de courant et d'appareillage d'acquisition de données. Ces derniers sont sauvegardés sur un PC pour un traitement ultérieur. Les logiciels de contrôle et d'analyse de données sont le logiciel GPES dans le cas des méthodes électrochimiques (partie 5.2) et le logiciel FRA (Frequency Response Analyser) dans le cas de la technique spectroscopie d'impédance électrochimique.

Les méthodes appliquées au système électro membranaire,dans notre travail de recherche sont :

- 1 Linear sweep voltammetry (staircase) en mode Galvanostatique,
- 2 Linear sweep voltammetry (staircase) en mode normal,

### 3 Chrono methods (interval time $\geq 0.1$ sec) potentiometry (Galvanostatique).

Ces méthodes sont contrôlées par le logiciel GPES 4.9.

Avec le dispositif schématisé sur la figure 5.1 on peut analyser le comportement ainsi que les caractéristiques électrochimiques des membranes monopolaires vis à vis de la polarisation (Taky 1991 ; Moon et al. 2000 ; 2002 ; 2004. Aussi, par le même montage on peut caractériser les membranes bipolaires [Chou T.J. and Tanioka A.1998; Fu R.Q. et al.2004] soit par les méthodes électrochimiques ou par la spectroscopie d'impédance électrochimique. Les montages à quatre électrodes sont aussi nécessaires lors des études des systèmes microfluidiques (Miloš Svoboda et al 2009;2011) ou les études des interfaces liquide /liquide (Giraut 2007).

#### 5.1.1 Membranes et solutions :

##### 5.1.1.1 Membranes :

Les membranes utilisées dans cette étude expérimentale sont des membranes échangeuses d'ions homogène standard de type CMX [Neosepta] ayant comme site fixe les groupements sulfoniques (-SO<sub>3</sub>) pour les membranes échangeuses de cations (M.E.C) et les groupements ammonium quaternaire(- NR<sub>3</sub><sup>+</sup>) pour les membranes échangeuses d'anions (MEA). Ces membranes sont fournies par la société Neosepta Tokuyama Soda Inc., Japon. Les principales propriétés électriques et physico-chimiques de ces membranes sont rassemblées ci-dessous tableau (5.1) [Neosepta ]: Caractéristique communes : P.V.C, divinyl benzene styrène.

##### 5.1.1.2 Conditionnement des membranes

Avant toute mesure, la membrane est soumise à un cycle de stabilisation au cours duquel sont éliminées les éventuelles impuretés provenant de la fabrication .

###### Cycle de la membrane MEC

- Emersion pendant une heure dans une solution HCl 0.1 N à raison d'environ 200 ml par gramme de membrane déshydratée.
- Rinçage à l'eau distillée à raison d'un litre par gramme de membrane déshydratée et essuyage des deux faces de l'échantillon au papier filtre.
- Emersion pendant une heure dans une solution de NaOH 0.1 N à raison 200 ml par gramme de membrane.
- Rinçage avec une solution de NaCl 1 M à raison d'un litre par gramme de membrane.

Le cycle est effectué à deux reprises

## Cycle de la membrane MEA

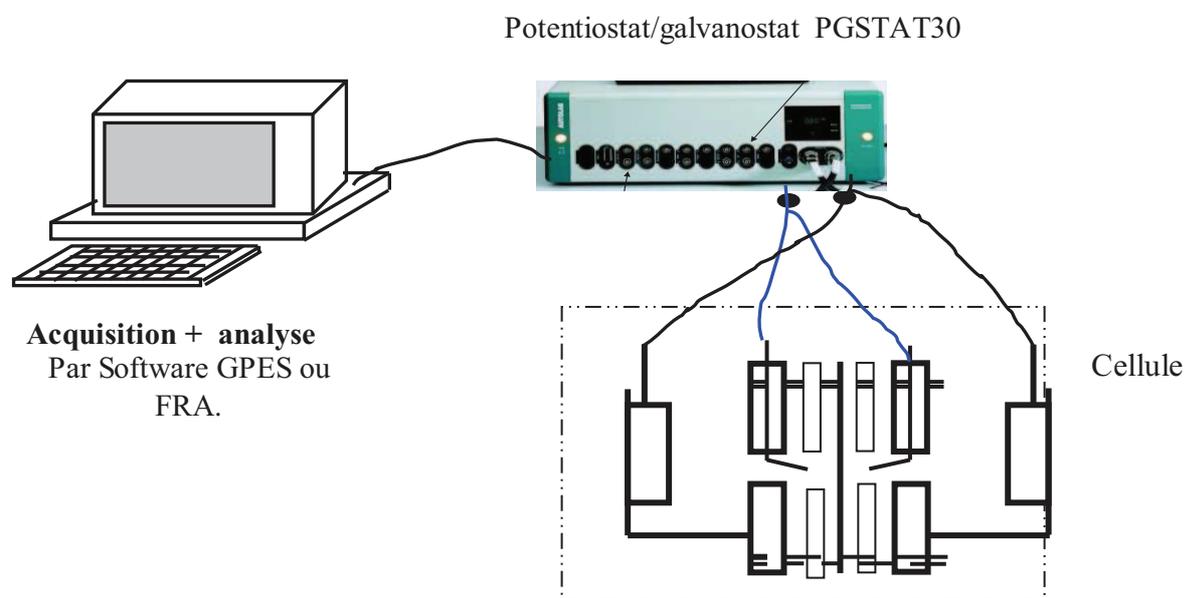
Le cycle de stabilisation est le même que pour la MEC sauf que l'ordre d'immersion dans HCl et NaOH est inverse pour la MEA.

Après le cycle de stabilisation, les membranes sont conditionnées au préalable pendant 24 heures dans la solution d'électrolyte dans laquelle on souhaite réaliser la mesure

Tableau (5.1): Les propriétés principales des Membranes échangeuses d'ions utilisées.

Propriétés	Neosepta CMX	Neosepta AMX
Type	Fortement acide. Perméable aux cations. Forme Na Homogène	Fortement basique Perméable aux anions Forme Cl Homogène
Epaisseur (mm)	0.17-0.19	0.16-0.18
Capacité d'échange(meq/g memb.sec)	1.5-1.8	1.4-1.7
Teneur en eau	0.25-0.30	0.25-0.30
Résistance électrique ( $\Omega.cm^2$ )	2.5-3.5	2.5-3.5

**Code :** CMX : Membrane échangeuse de cations.    AMX : Membranes échangeuse d'anions



**Figure 5.1 :** Montage expérimental utilisé pour les mesures courant potentiel (I-V) et chronopotentiométrie (V-t) du système électromembranaire.

**5.1.1.2 Solutions électrolytiques**

Tout les solvants et les réactifs sont de grade analytique ( $\geq 98\%$ ) et sont utilisés sans aucune purification. Le tableau ci-dessous indique les solutions électrolytiques employées dans notre étude.

Tableau 5.2. Solutions électrolytiques utilisées.

Produits	Compagnie
Sulphate de lithium ( $\text{Li}_2\text{SO}_4$ )	Merck
Sulphate de de sodium $\text{Na}_2\text{SO}_4$	//
Sulphate de potassium $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,	
Sulphate d' ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	
Acide sulfurique $\text{H}_2\text{SO}_4$	
Phénol ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ )	
Ammoniac $\text{NH}_3$	
Chlorure de barium( $\text{BaCl}_2$ )	
Chlorure de calcium ( $\text{CaCl}_2$ )	
Chlorure de sodium ( $\text{NaCl}$ )	
Acide chlorhydrique ( $\text{HCl}$ )	
Hydroxide de sodium ( $\text{NaOH}$ )	
Acetate de sodium ( $\text{CH}_3\text{COONa}$ )	

**5.1.2 Cellule à deux compartiments et quatre électrodes.**

L'étude électrochimique des membranes nécessite des cellules adaptées, l'élaboration et la réalisation de telles cellules a été faite au laboratoire. Le tracé des courbes  $I-V$  en régime dynamique ou en régime statique ainsi que les courbes  $V-t$  (chronopotentiogramme) des membranes immergées dans une solution d'essais a été effectué avec une cellule à quatre électrodes et deux compartiments (fig.5.2, fig.5.3). La photographie de cette cellule est donnée sur la figure 5.2 et Le schéma de cette cellule est décrit sur la figure 5.3.

**5.1.2.1 Description de la cellule**

La cellule expérimentale utilisée pour l'enregistrement des variations du potentiel transmembranaires sous l'effet d'un courant externe est réalisé au sein de notre laboratoire. Le corps de la cellule est en plexiglas ce qui permet de voir la solution par transparence et de détecter d'éventuels changements de couleur ou bien la formation de bulles. Le matériau de cette cellule est le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) ou plexiglas. Ce matériau est choisi suite à ses propriétés physico-chimiques telles que, structure inerte chimiquement et physiquement dans le cas de nos conditions expérimentales.

Cette cellule est schématisée sur la figure 5.3. Elle est constituée de deux compartiments identiques (A) et (B) dont les dimensions de chaque compartiment sont :

55mm×20mm×35mm. La membrane échangeuse d'ions (M) à étudier est insérée entre les deux compartiments et sa surface utile est de 0.5 cm<sup>2</sup>.

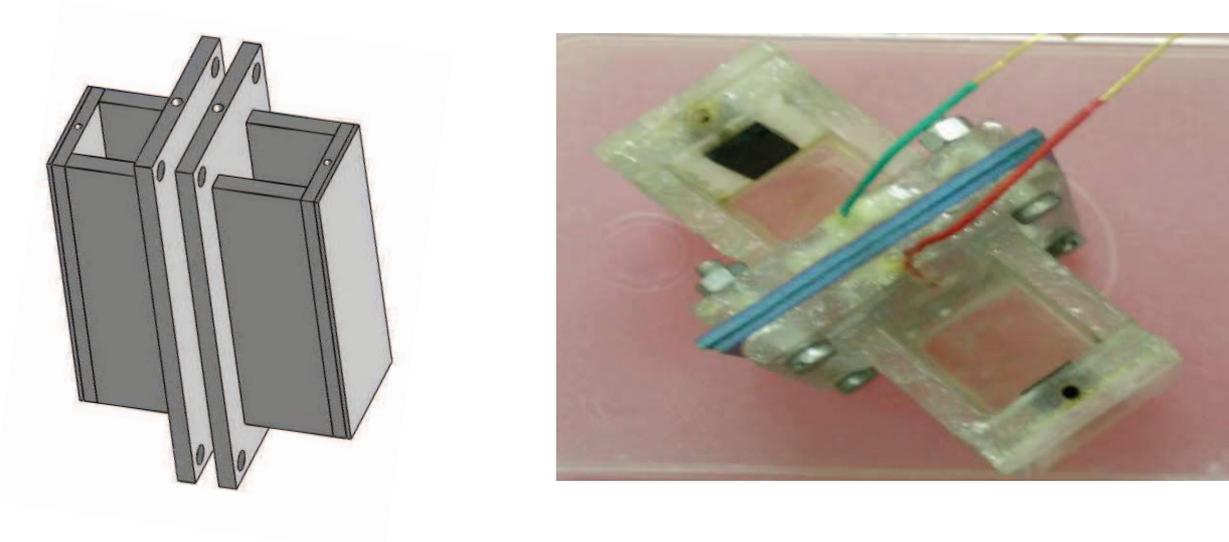


Figure 5.2: Photographie et perspective de la cellule à quatre électrodes et deux compartiments

- A Compartiment Anodique  $V_a = 25$  ml;
- B Compartiment Cathodique  $V_b = 25$  ml;
- M Membrane
- 1 Electrode de travail,
- 4 Contre électrode ;
- 2 Sensor électrode (Réf. 2) ;
- 3 Electrode de Référence (Réf. 1)
- (5) Espaceurs;
- (6) Le corps de la cellule en Plexi-glass.

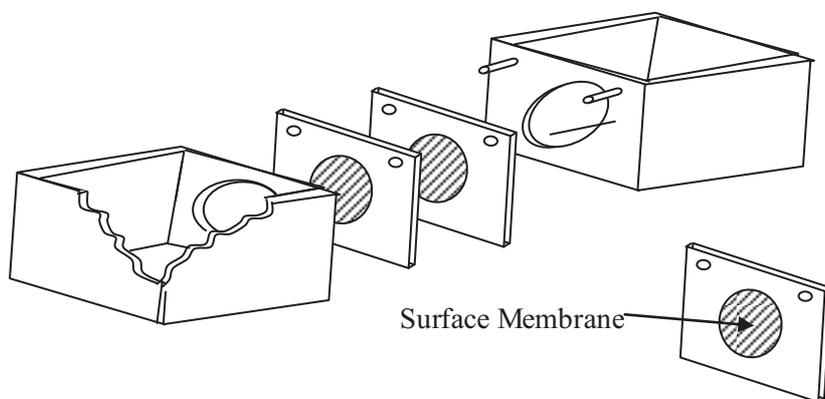
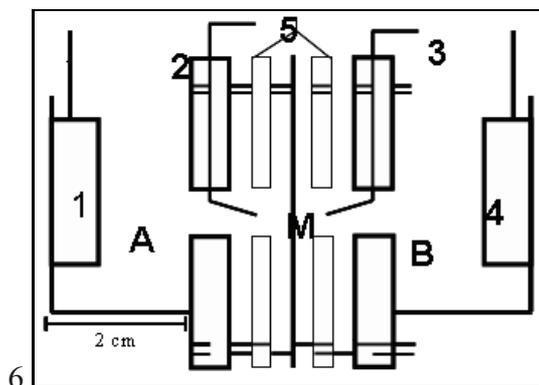


Figure 5.3 : Cellule électrochimique à quatre électrodes et deux compartiments. représentation de la cellule et Eléments de la cellule.

La forme circulaire de la membrane est sélectionnée à l'aide des joints en vitons (5) dont le diamètre est inférieur à la largeur des électrodes planes d'injection de courant.

Cette cellule de mesure est composée de deux compartiments et chaque compartiment contient deux électrodes : figure 5.2 et figure 5.3.

- ✚ Deux électrodes planes d'injection de courant (1 et 4), en graphite disposés aux deux extrémités de chaque compartiment dont les dimensions sont (32mm×9mm×6mm) ;
- ✚ Deux électrodes sondes (référence et sensor (2 et 3) complètent le dispositif. Elles sont constituées de fils métalliques (d'Or, Au), sous forme de sondes très fines d'épaisseur (0.5mm) fixés au voisinage (1mm) et de part et d'autre de la surface de la membrane à étudier.

Ces deux électrodes de références mesurent la tension transmembranaire ( $\Delta V_m$ ) en fonction du courant dans le cas de la méthode voltammétrie, courbe (I-V), ou ils servent à mesurer ( $\Delta V_m$ ) en fonction du temps pour la méthode chronopotentiométrie, (courbe  $\Delta V_m - t$ ).

L'étude bibliographique des travaux expérimentaux, reporte que le mode galvano statique est le plus utilisé afin d'étudier les systèmes électromembranaires **Taky.1991;Sistat 1997, Moon et al .2001; Pismenskaya et al .2001 ;Volodina E. 2005 ; Nikonenko 2010** ).

### **5.1.3 Potentiostat / Galvanostat et le Logiciels GPES .**

#### **5.1.3.1 Potentiostat / Galvanostat.**

Le montage électrochimique que nous avons utilisé est articulé autour d'un potentiostat – Galvanostat Autolab PGSTAT30 de chez EcoChemie. Cet appareillage est piloté par l'intermédiaire d'un software GPES (**General Purpose Electrochemical System**) et d'un micro-ordinateur de type PC sur lequel sont stockées des données après acquisition.

Le potentiostat – Galvanostat peut être utilisé dans un montage à deux électrodes tel que Le potentiel électrique V est alors mesuré entre les deux électrodes qui permettent également l'injection du courant dans le système.

Plus classiquement, l'appareillage peut faire l'objet d'un montage à trois électrodes, avec une électrode de travail, une électrode auxiliaire et une électrode de référence. La tension de consigne (dans le cas d'un montage potentiostatique) peut être fixée entre l'électrode de référence et l'électrode de travail. Bien que ce type de montage soit le plus répandu dans les études de réactions aux électrodes, il n'est que rarement utilisé aux mesures sur des membranes, car il n'est pas bien adapté on lui préfère plutôt le montage à quatre électrodes.

Dans ce dernier cas, on a affaire à une électrode de travail, une électrode auxiliaire et deux électrodes de références. La d.d.p. mesurée est celle présente entre les deux électrodes

de références, un amplificateur différentiel permet de faire la soustraction entre le potentiel de la première et de la seconde électrode.

Une explication détaillée est donnée par l'auteur **S.Kalinowski. (Kalinowski.2005)** sur les montages à 2 ou 3 et 4 électrodes ainsi que leurs applications pour l'étude des phénomènes de transport à travers les membranes biologique ou industrielle.

La plupart des potentiostats modernes (Autolab ; EGG ; ..) sont équipés de quatre connexions aux systèmes d'étude ; cellules électrochimiques ou cellules microfluidiques .La technique de mesure à quatre électrodes est récemment la plus commode pour les systèmes électro membranaires . L'auteur Brian Sayers dans la référence [**Evgenij Barsoukov and J. Ross Macdonald Ed. 2005**] présente les avantages de ce type de mesure. Les réponses ont été données par cet auteur à la question pourquoi des montages à quatre connexions ?

### **5.1.3.2 Le Logiciel GPES et Les différentes méthodes expérimentales.**

#### **Présentation du logiciel**

Le potentiostat/Galvanostat **PGSTAT30** peut être exploité grâce à deux logiciels principaux à savoir, **Logiciels ; GPES (General Purpose Electrochemical System) et FRA (Frequency Response Analyser).**

Le logiciel GPES est un logiciel puissant fonctionnant sous Windows. La figure 5.3 représente la fenêtre principale de GPES. Cette fenêtre de « GPES manager » comprend deux barres d'outils et 4 fenêtres. Les deux barres sont:

- La barre contenant les menus et les boutons « outils » situés en haut de la fenêtre (figure 5.4)
- La barre d'état au bas de l'écran (figure 5.4) contenant les boutons Start et Stop et affiche les messages du système. Celles-ci nous permettent de lancer ou d'arrêter l'expérience respectivement. Les quatre fenêtres (figure 5.4) sont :

**Edit procédure** : Où l'on impose les paramètres de l'expérience. Comprend deux pages.

**Manual control** : Nous permettent le contrôle manuel de la cellule et la gamme de courant, potentiel, la compensation ohmique  $iR$ . Elle affiche les modules du potentiostat.

**Data presentation** : Permettant l'affichage des graphes et leur analyse.

- La fenêtre « Data présentation » comprend le menu « Analysis » qui nous permet d'analyser le graphe: chercher un pic, analyse de Tafel, trouver un minimum ou maximum, temps de transition, fitting, dérivée. Ce menu dépend de la méthode choisie.

**Analysis results** : Affiche les résultats de l'analyse effectuée aux données obtenues.

La fenêtre présentée ci-dessus (Fig.5.3) est appelée le manager GPES. A partir de cette fenêtre on peut contrôler le GPES.

### Les différentes méthodes expérimentales que propose l'Autolab (PGSTAT30)

La liste des méthodes électrochimiques est donnée par le menu Method (la seconde commande dans la barre des menus), cliquer sur Méthode pour sélectionner ensuite la méthode à appliquer (Fig. 5.4).

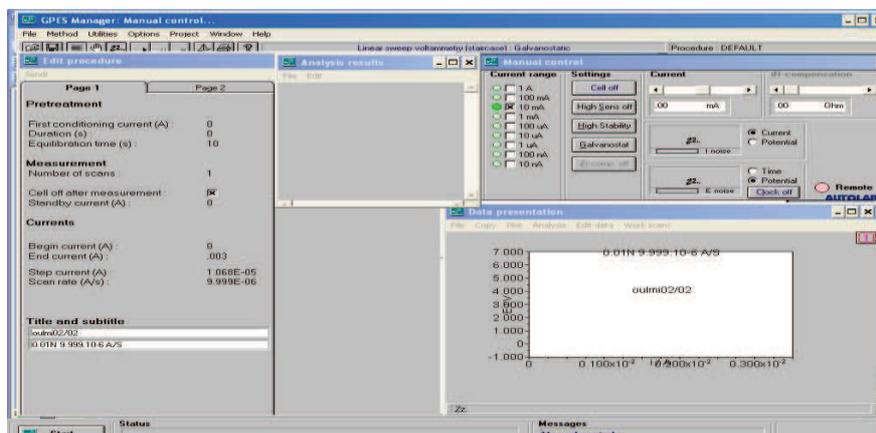


Figure 5.3: Les quatre fenêtres du logiciels GPES; et les deux barres.

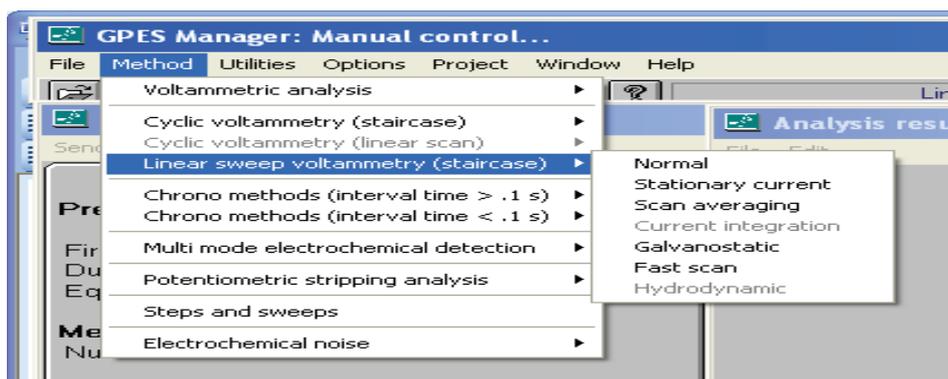


Figure 5.4 : Les différentes méthodes électrochimiques de GPES. Exemple Linéaire (Linear sweep voltammetry (staircase)).

## 5.2 Méthodes électrochimiques appliquées .

### 5.2.1 Méthode Linéaire sweep voltammetrie LSV (normal) et LSV(galvanostatique)

#### 5.2.1.1 Courbe courant-tension (I-V)

L'étude de la polarisation électrochimique des MEI en électrodialyse peut se faire par les tracés des courbes intensité de courant en fonction de la ddp transmembranaire ou par des mesures de surtensions interfaciales (Cooke 1961 ; Forgacs et al.1972; Gavich et al. 1979; Rubinstein & Sthilman 1979 ; Bouhidel &Oulmi 2000 ; Moon et al. 2001 ; Zabolotskii 2008 ; Chang, J.-H. et al. 2010).

Dans les empilements, les tracés sont très difficiles à obtenir et en se rendent pas compte du comportement de chacune des membranes. La cellule de mesure réalisée au laboratoire nous permet d'étudier le comportement  $i=f(\Delta V)$  d'une membrane seule ainsi que les phénomènes de polarisation. L'étude du transport aux interfaces membranes solutions ou aux interfaces liquide/liquide se réalise à l'aide des montages à quatre électrodes (**Malmgren-Hansen B, et al. 1989 ; Giraut 2007 ; Taky et al. 1991 ; 1992 ; 1997 ; Moon et al. 2000 ; 2001 ; 2004 ; Bouhidel & Oulmi 2000 ; Zabolotsky et al. 2008 ; Chang et al. 2010**).

B.A.Cooke (**Cooke 1961**) fut le pionnier des travaux sur la polarisation des membranes. En effet, sa cellule de mesure se composait de cinq compartiments avec la membrane en milieu à étudier. Il arrive à évaluer la concentration inter faciale à partir des mesures de surtensions dans un système où le transport s'effectuait uniquement par convection naturelle. Ce type de mesure a été réalisé également par l'auteur **Peers (Peers 1956)** dans le but de déterminer l'épaisseur de la couche non agitée à l'interface d'une membrane échangeuse de cations.

Dans notre cas, l'étude de la polarisation des membranes sera effectuée par la première méthode, c'est-à-dire par les tracés des courbes intensité-ddp transmembranaire. Ces courbes peuvent être enregistrées soit en régime dynamique et en mode galvanostatique (**Sata et al. 1969 ; Taky 1991 ; 1992 ; Konturi et al. 1994 ; E. Budnicov et al. 1999 ; Pivovarov N. Ya., et al 2001 ; Park et al .2006 ; Chang, J.-H., 2010**) soit en régime statique (**Marder et al .2006 ; M.C.Marti-Calatayud et al.2011**).

La caractéristique courant-tension (courbe I-V) est certainement un outil fondamental d'appréciation de la qualité d'une membrane échangeuse d'ions ainsi que les phénomènes de transport d'ions. Elle nous donne la relation entre le courant imposé et la différence de potentiel transmembranaire. L'allure typique et les facteurs influençant le comportement de la courbe courant-tension d'une membrane échangeuse d'ions ont été présentés au chapitre3.

L'étude expérimentale de l'effet des paramètres; concentration, nature de l'électrolyte, vitesse de balayage et l'addition d'un électrolyte faible sur cette courbe, est l'objectif du chapitre6.

### **5 .2.1.2 Procédure expérimentale.**

Expérimentalement, la courbe I-V d'une membrane échangeuse d'ions est enregistrée en utilisant une cellule à deux compartiments de volume identique et en utilisant les équipements électriques suivants ;un générateur,un ampèremètre et un voltmètre ou des instruments spécialisés (Autolab, voltalab, EGG ; Solartron...). La membrane ionique

séparant les deux compartiments, est placée entre les deux électrodes d'injection de courant (Pt, Ag/AgCl, graphite, ...). La différence de potentiel à travers la membrane ionique est prélevée à l'aide de deux sondes identiques (Pt/Pt ; Au/Au ; Ag/AgCl/Ag/AgCl ; calomel/calomel ..) L'application d'un courant a été réalisé au moyen d'un potentiostat / galvanostat (Autolab PGSTAT30) reliée à l'électrode de travail et la contre-électrodes, qui ont été composée de barreaux en graphite .L'ensemble des 4 électrodes est connecté à l'instrument Autolab PGSTAT30 (fig.5.1) permettant à la fois un balayage automatisé avec une vitesse de balayage la plus faible en courant (ou en potentiel) et une mesure simultanée de la différence de potentiel (ou du courant). Ces courbes permettent de déterminer les caractéristiques suivantes :

- Courant limite  $I_{lim}$  ;
- Résistance, tension limite, longueur du palier,

Les méthodes appliquées dans notre travail sont (**Régime dynamique**):

- 1 Linear sweep voltammetry (staircase) en mode Galvanostatique,
- 2 Linear sweep voltammetry (staircase) en mode normal,

Le principe de ce régime est illustré sur la figure 5.5 ci-dessous.

#### **5.2.1.2.1 Linéaire sweep voltammetry (staircase) en mode Galvanostatique.**

Dans l'objectif de tracer la courbe courant-potentiel d'une membrane échangeuse de cation, la cellule expérimentale (Fig.5.1) est assemblée en introduisant entre les deux compartiments une membrane échangeuse de cation (CMX, Neosepta). L'échantillon de membrane échangeuse de cations (CMX) a été prétraité avant utilisation par 0.1 M HCl, rincé avec de l'eau distillé et stocké dans la solution d'électrolyte fort ou faible à étudier pendant vingt quatre heure (24h) ou plus .Un volume de 25ml de la solution de l'électrolyte (sulfate de sodium) est introduite dans chaque compartiment de la cellule.

La courbe ( $I-\Delta V$ ) a été obtenue sous des conditions statiques (sans agitation) et à température constante par application d'un courant ayant une vitesse de balayage très faible de  $10\mu A/sec$  soit ( $0.02mA/sec \cdot cm^2$ ). La direction du courant appliqué est de telle sorte que le contre ion se déplace à travers la membrane. La variation en fonction du temps du courant est en escalier (staircase) (Fig.5.5) la gamme du courant appliquée est de 0 à 6 mA dont l'incrément est de 0.01mA.

A l'aide du potentiostat piloté par un PC et un logiciel GPES, on applique à la cellule de mesure le courant décrit ci-dessus. Les valeurs de ce courant sont introduites dans les deux

pages de la fenêtre Edit procédure (Fig.5.6) du logiciel GPES. Au moyen des deux électrodes, (Au), fixées de part et d'autre de la surface de la membrane (1mm), on suit les variations de la ddp transmembranaire  $\Delta V$ . Les courbes intensité-ddp transmembranaire sont alors enregistrées automatiquement en régime dynamique sur la fenêtre Data présentation (fig.5.6).

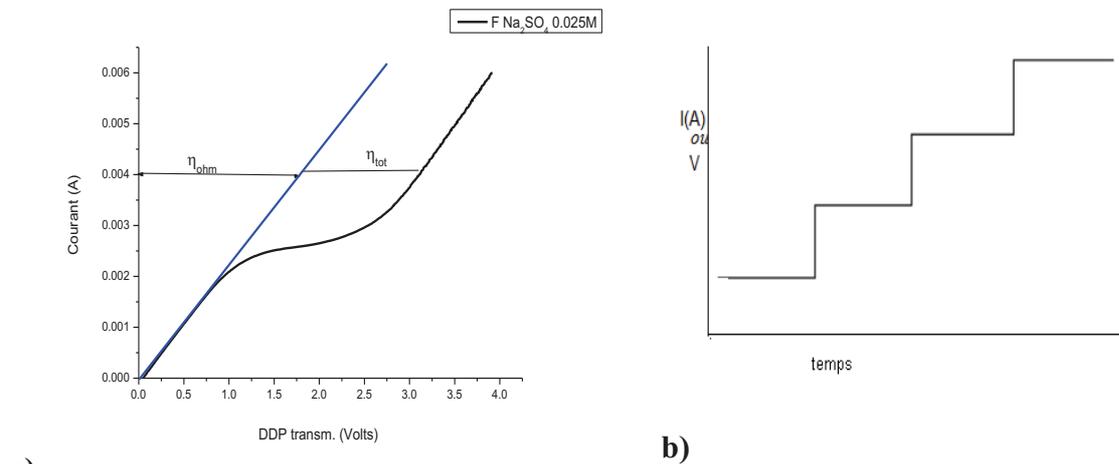


Figure 5.5 : Principe du tracé de la courbe I-V en régime dynamique a)Variation du courant (mode galvanostatique) Ou du potentiel (Mode potentiostatique) en fonction du temps b).

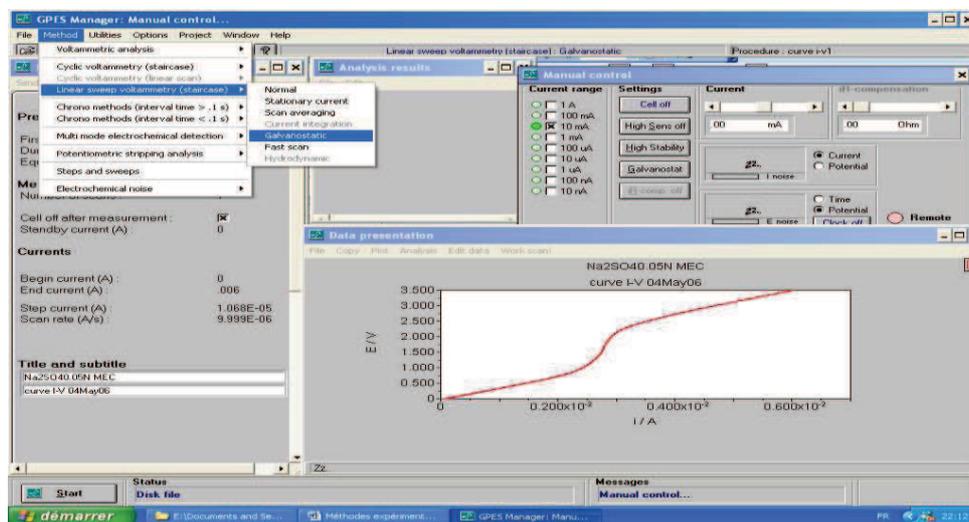


Figure 5.6 : Courbe I-V enregistrée sur le logiciel GPES en mode galvanostatique.

### 5.2.1.2.2 Linéaire sweep voltammetry (staircase) en mode normal ,

A l'aide du potentiostat piloté par un PC et un logiciel GPES, on applique à la cellule de mesure un potentiel qui varie (en staircase) en fonction du temps (figure 5.5). Au moyen des deux électrodes, (Au), fixées de part et d'autre de la surface de la membrane (1mm). On mesure le courant à travers la cellule par les deux électrodes de graphite. Les courbes intensité-ddp transmembranaire sont alors enregistrées automatiquement en régime dynamique et en mode normal (Fig.5.7).

Le relevé des courbes I-V se fait par voltampérométrie en mode potentiostatique. Les courbes sont enregistrées et affichées d'une manière rapide et simple sur un appareillage permettant à la fois un balayage de potentiel automatisé de potentiel et un relevé de courant (PGSTAT30 Autolab-EcoChemie). Des différences de potentiel entre 0 et 5V ont été imposées avec un incrément de 0.01V/sec développant ainsi des courants qui varient selon les électrolytes et les membranes. Les paramètres de l'expérience ainsi que Les résultats sont résumés sur la page du logiciel, un exemple est représenté sur la figure 5.7.

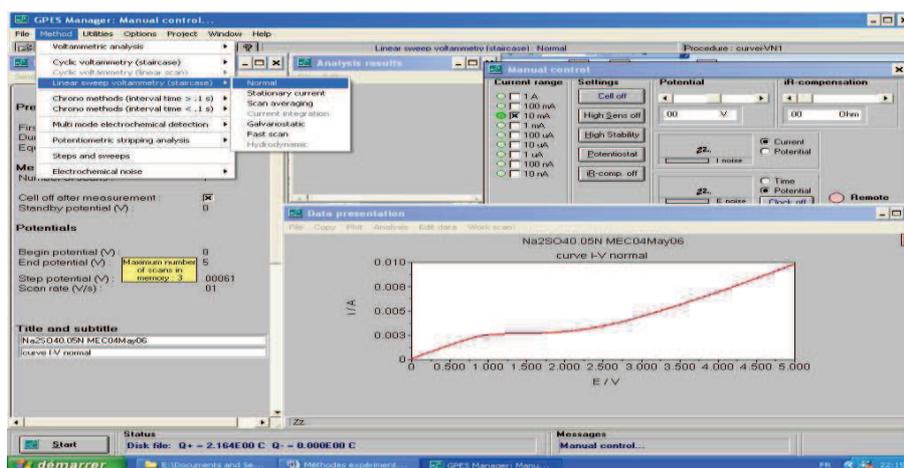


Figure 5.7 : Courbe I-V en mode normale (potentiostatique) sur la page du GPES.

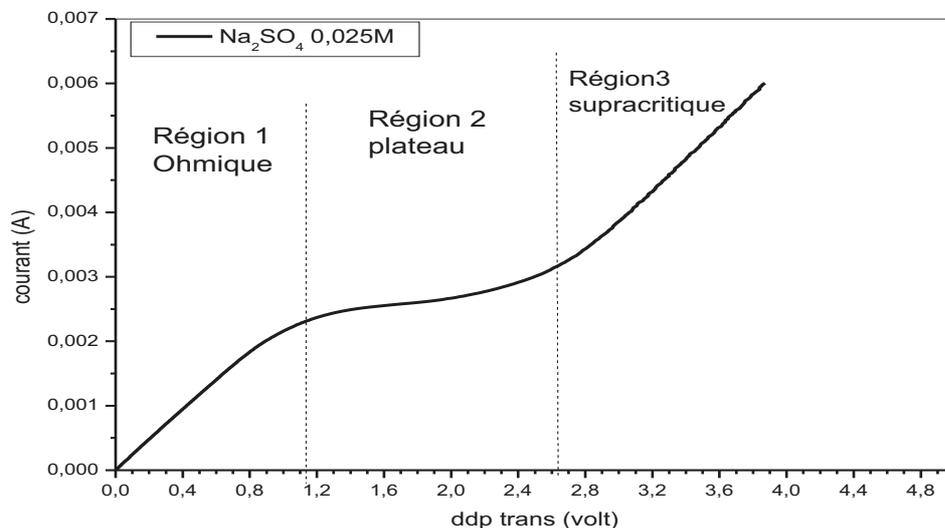
### 5.2.1.3 Traitement et Analyse des Résultats:

#### Caractéristique des courbes courant potentiel (I-V)

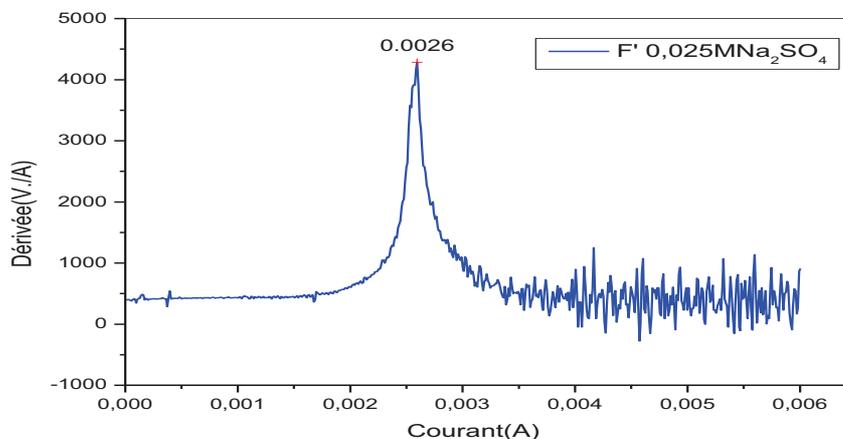
La figure 5.8 montre la courbe I- $\Delta V$  expérimentale obtenue avec la membrane CMX dans la solution  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  à 0.025 M en mode Galvano-statique. Trois régions caractéristiques sont observées (Fig.5.8, Fig.5.9) comme prévue ; aux faibles tensions la loi d'Ohm détermine le courant électrique (région 1). Dans la région 2, le courant atteint une valeur limite (plateau), qui est la densité de courant limite (ou critique) (D. C. L), suivit par une troisième région, augmentation rapide du courant (courant supra critique). Dans la région 3 on observe que le

courant augmente linéairement avec le potentiel, comme dans la région Ohmique. Dans la région 3, aux densités de courant élevées, du bruit électrique est aussi observé (Fig.5.9).

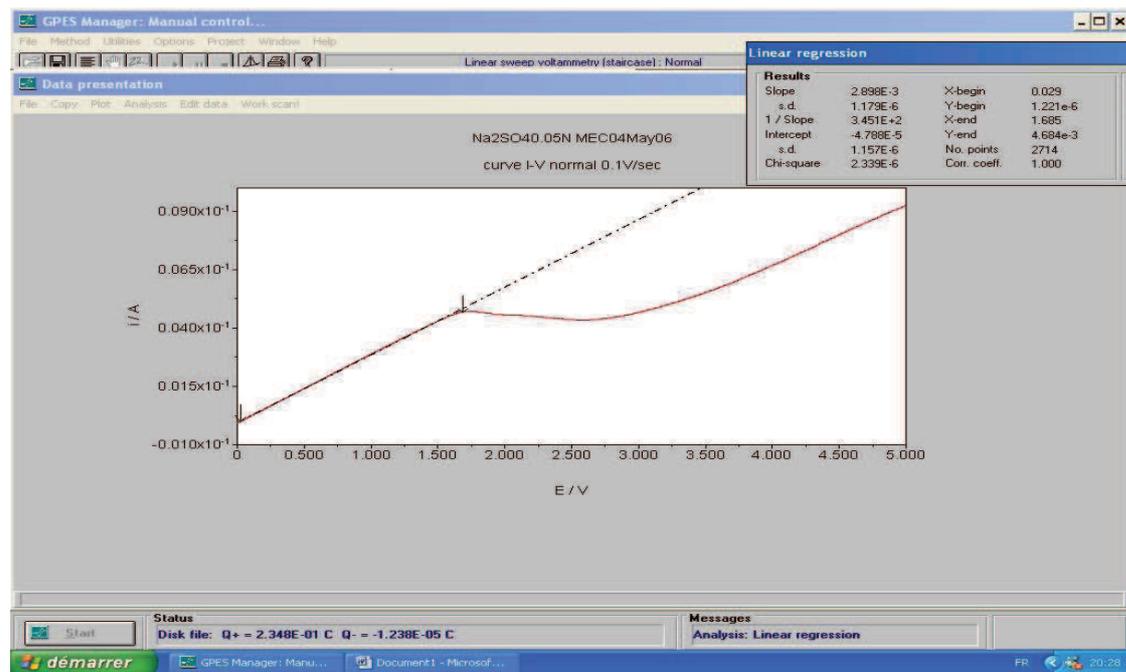
La courbe dérivée est donnée sur la figure 5.9 .Elle montre une caractéristique remarquable pour chaque région de la courbe (I-V). Aux densités de courant faibles ( $I < 3 \text{ mA}$ ) la valeur ( $V/I$ ) reste constante (Fig5.10). Ce qui indique qu'il n'y a aucune polarisation de concentration importante. Pour des courants dans la gamme de 3 à 4 mA, ( $V/I$ ) augmente rapidement, montrant une valeur pic. Le pic correspond au point d'inflexion de la courbe  $I-\Delta V$  c'est la valeur du courant limite. Dans la région supracritique, on observe de forte oscillation de ces valeurs, qui sont due au bruit électrique sur la courbe courant voltage. L'intensité de ces oscillations augmente lorsque la densité de courant augmente.



**Figure 5.8 : Courbe courant –voltage pour la membrane CMX Solution.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  à 0.05N. Vitesse de balayage  $10\mu\text{A}/\text{sec}$ .  $T= 23^\circ\text{C}$**

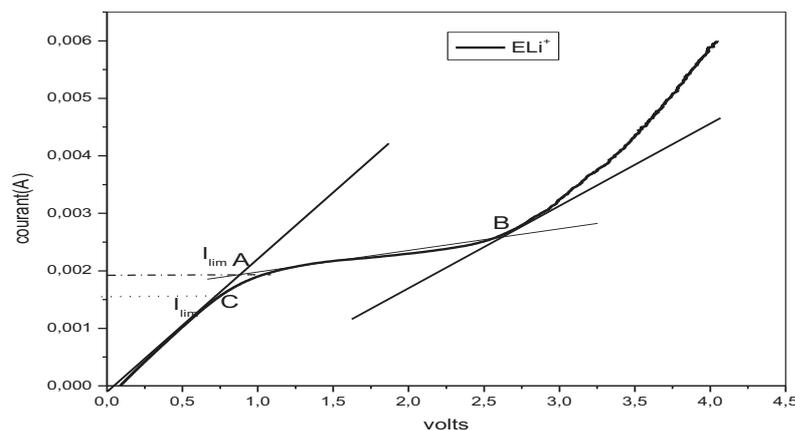


**Figure 5.9 : La Courbe dérivée ( $dV/dI-I$ ) .L'électrolyte  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  à 0.05N, CMX.**



**Figure 5.10 : Courbe I-V enregistrée sur le logiciel GPES en mode potentiostatique. Analyse des résultats par le logiciel GPES**

D'autres méthodes, sont aussi appliquées afin de déterminer le courant limite. Citons : Le point d'intersection de tangente de la première partie avec la courbe i-V (figure 5.10) représentant l'écartement du système du comportement ohmique. Le point de l'intersection des tangentes de la première et la deuxième partie de la courbe i-V (Fig. 5.11).



**Figure 5.11 : la courbe I-V Méthodes de détermination du courant limite, Résistance et longueur du palier ; la membrane CMX , l'électrolyte Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 0.05N .**

- 1) Le point (A). intersection des tangentes de la région 1 et celle de la région 2
- 2) Le point ( C ). intersection de la droite (1/R<sub>1</sub>) et la courbe I-V

La représentation de Cowan Brown  $V/I - 1/I$  (fig. 5.12) ainsi que celle de la résistance en fonction du courant (Fig.5.13) sont aussi utilisées afin de déterminer le courant limite, résistance de la région ohmique (R1) ; longueur du palier et la résistance de la région 3 supra critique. Dans la première représentation le courant limite représente simplement le point à partir duquel la pente de courbe courant-tension en forme de S atteint sa valeur maximale.

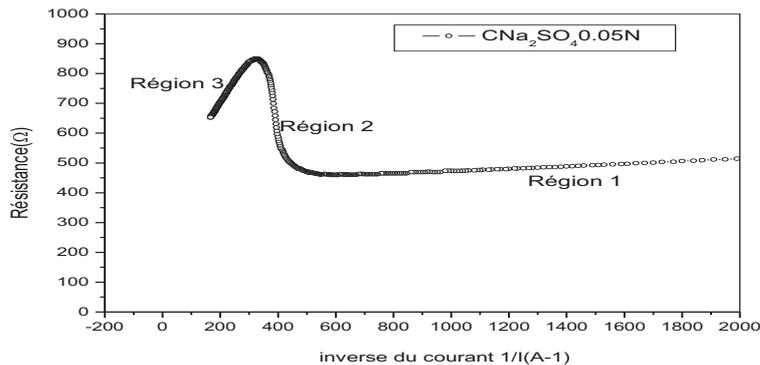


Figure 5.12 : Représentation de Cowan-Brown des données courant –potentiel.

Électrolyte Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 0.05N Membrane CMX.

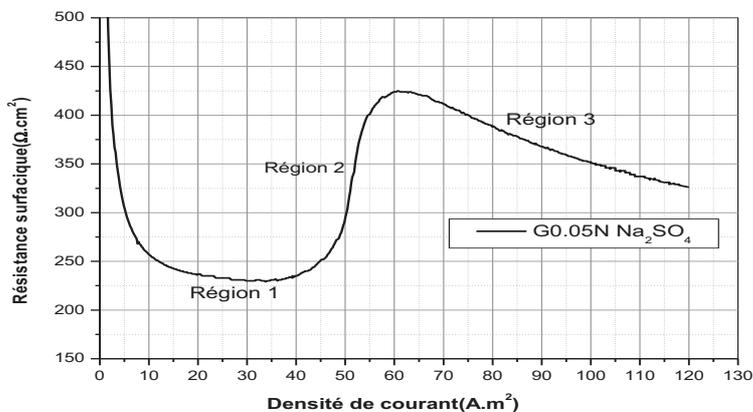


Figure 5. 13 : La Courbe Résistance (V/I) en fonction du courant (I).Electrolyte Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 0.05N Membrane CMX.

Ces représentations aussi montrent trois régions ; la résistance dans la première région est constante ne varie pas en fonction du courant ou de l'inverse du courant ; la deuxième région est un saut de la résistance en fonction du courant ou de l'inverse du courant et la troisième région une diminution de la résistance est obtenue traduisant l'augmentation de la conductivité du système

## **5.2.2 Application de la Méthode : Chronopotentiometrie à courant contrôlé**

### **5.2.2.1 Tracé de la courbe potentiel transmembranaire - temps**

Dans ce régime, la courbe intensité-ddp transmembranaire d'une membrane donnée est tracée point par point ; d'une manière Chronopotentiometrique. Pour cela, on applique des créneaux de courant pendant une durée ( $\Delta t$ ) à la cellule de mesure décrite précédemment (figure 5.2). Avec les électrodes de références (Au), on suit les variations de la ddp-transmembranaire tout au long de la durée ( $\Delta t$ ). Ainsi, pour chaque valeur de courant va correspondre une valeur de  $\Delta V$  stationnaire. Pour des densités de courant élevées, le  $\Delta V$  mesuré n'est qu'une valeur moyenne. Cela est dû à l'apparition des bruits électriques qui commencent à avoir lieu avant même le régime de polarisation et qui sont amplifiés par l'agitation. Le tracé des courbes courant-tension selon ce régime est appliqué par plusieurs auteurs, citons (Taky et al .1991 ; 1992; Marder et al. 2006; Balster et al 2007; Herraiz-Cardona et al. 2010; M.C. Marti-Calatayud et al. 2011 ; 2013).

La mesure de la chute de tension de La membrane ( $V_m$ ) à l'aide des électrodes de référence nous permet le suivi de l'état de transition se produisant de l'état initial à un état d'équilibre finale dans le système membrane/solution d'électrolyte environnant sous l'application d'une impulsion de courant .Le terme  $V_m$  comprend la chute de tension de la membrane et celle des deux couches adjacentes de la solution. En conséquence, la résistance électrique liée à  $V_m$  sera désigné comme la résistance du système à membrane. Chaque impulsion de courant est appliquée pendant temps  $t_1$ , alors que la relaxation du système est appliquée au moins pour une autre période  $t_2$ . Les mesures chronopotentiométriques fournissent une mesure indirecte des changements se produisant dans la composition de l'électrolyte à l'interface électrolyte/ membrane, ce qui nous permet d'étudier les phénomènes de polarisation de concentration.

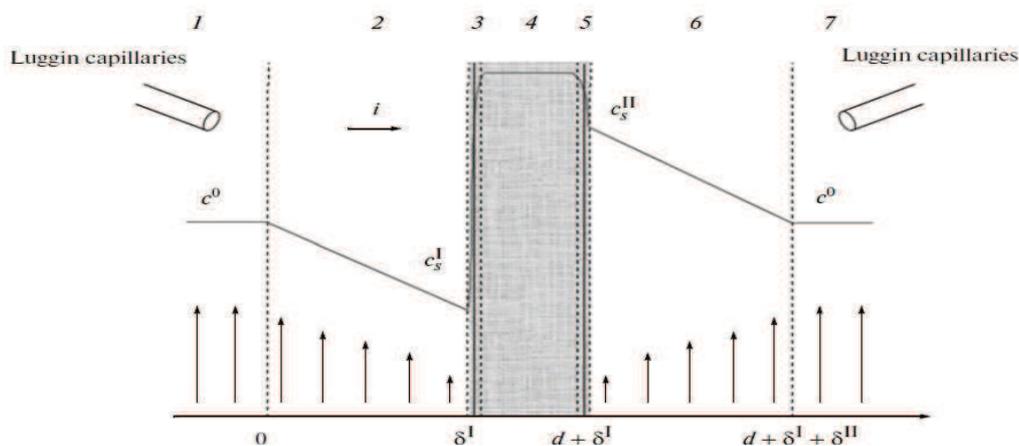
Les courbes  $\Delta V_m$ -t des membranes monopolaires sont obtenus par des montages contenant une cellule à quatre électrodes (Audinos & Pichelin 1988 ;Taky 1997; Kontturi et al . 1997 ; Ramachandraiah et al . 1997; Ray et al. 1999 ; Krol et al. 1999 ; Moon et al 2002 ;Marder et al.2006; Larchet et al. 2006 ; Balster et al .2007; Oulmi & Bouhidel 2008) ou, dans des cas rares, avec des cellules à trois électrodes (Rösler et al. 1992; Choi et al. 2001).

La détermination des paramètres, temps d'appauvrissement de l'interface (temps de transition ; $\tau$ ), fraction de la région conductrice de la membrane ( $\epsilon$ ) et l'épaisseur de la couche

non agitée ( $\delta$ ) ont été obtenus par l'application de ce régime [Sistat et al .1997; Sistat & Pourcely 1997;Choi Jae-Hwan et al. 2001; Yamauchi et al. 2006).

### 5.2.2.2 Expression Expression du potentiel transmembranaire. $\Delta V$

De la même manière qu'aux interfaces métal-solution (Bockris John O'M et al ; ed 2002) la ddp-transmembranaire qui s'établit à l'interface d'une membrane échangeuse d'ions lors du passage d'un courant électrique dans le système est une grandeur mesurable à l'aide de deux électrodes de référence non polarisables (Ag/AgCl, Pt, Au) (Smith et al. 1998 ; Malmgren-Hansen et al.,1989 ;Taky 1991 ; Belova et al .2006 ; Kosmai et al. 2010). Son expression ainsi que ces différentes composantes sont données ci-dessous (Fig.5.13).



**Figure 5.13 : Diagramme de distribution de la concentration du contre ions dans un système à membrane. Domaine 1 et 7 solution agitée ou non, domaines 2 et 6 couches de diffusion avec les épaisseurs  $\delta^I$  à gauche de la membrane et  $\delta^{II}$  à droite ,domaines 3 et 5 les couches d'interfaces et le domaine 4 la membrane d'épaisseur  $d$ .  $C_S^I$  et  $C_S^{II}$  concentrations d'électrolyte à la surface de la membrane et  $C_0$  la concentration de l'électrolyte en solution. A.E. Kozmai et al. 2010 .**

La différence de potentiel total entre les deux électrodes de mesure (fig.5.13) est la somme des différences de potentiels à travers les couches de diffusion gauche ( $\Delta\phi_{DL}^I$ )et droite ( $\Delta\phi_{DL}^{II}$ ),des différences de potentiels inter faciales de Donnan ( $\Delta\phi_{Don} = \Delta\phi_{Don}^I + \Delta\phi_{Don}^{II}$ ) aux deux interfaces membrane- solution ,et les différences de potentiel dans la membrane ( $\Delta\phi_m$ ) et les couches de solutions situées entre les électrodes de mesure et au delà des couches de diffusion ( $\Delta\phi_{sol}$ ).

$$\begin{aligned} \Delta V = \Delta\phi_{\text{Tot}} &= \Delta\phi_{\text{DL}}^{\text{I}} + \Delta\phi_{\text{DL}}^{\text{II}} + \Delta\phi_{\text{Don}}^{\text{I}} + \Delta\phi_{\text{Don}}^{\text{II}} + \Delta\phi_{\text{m}} + \Delta\phi_{\text{sol}} & (5.2.1) \\ &= \Delta\phi_{\text{DL}} + \Delta\phi_{\text{Don}} + \Delta\phi_{\text{m+sol}} \end{aligned}$$

$$\Delta\phi_{\text{DL}}^{\text{I}} = -\frac{RT}{F} \ln \frac{C_{\text{S}}^{\text{I}}}{C_0} \quad (5.2.2a)$$

$$\Delta\phi_{\text{DL}}^{\text{II}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{C_{\text{S}}^{\text{II}}}{C_0} \quad (5.2.2b)$$

La somme des différences de potentiel de Donnan est égale à (**Helperich 1962 ; Belova et al.2006**).

$$\Delta\phi_{\text{Don}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{C_{\text{S}}^{\text{II}}}{C_{\text{S}}^{\text{I}}} \quad (5.2.2b)$$

La valeur de  $\Delta\phi_{\text{m+sol}}$  peut être estimée si la résistance de la membrane et les couches de la solution est considérée purement ohmique et égale à  $\Delta\phi_{\text{m+sol}} = i R_{\text{m+sol}}$

Les expressions des concentrations limites sont données par les les équations bien connues :

$$C_{\text{S}}^{\text{I}} = C^0 \left(1 - \frac{i}{i_{\text{lim}}}\right) \quad (5.2.3a)$$

$$C_{\text{S}}^{\text{II}} = C^0 \left(1 + \frac{i}{i_{\text{lim}}}\right) \quad (5.2.3b)$$

Donc,

$$\Delta V = \Delta\phi_{\text{Tot}} = \frac{2RT}{F} \ln \frac{C_{\text{S}}^{\text{II}}}{C_{\text{S}}^{\text{I}}} + iR_{\text{m+sol}} = \frac{2RT}{F} \ln \frac{1 + \frac{i}{i_{\text{lim}}}}{1 - \frac{i}{i_{\text{lim}}}} + iR_{\text{m+sol}} \quad (5.2.4)$$

La valeur critique du potentiel ( $\Delta\phi_{\text{cr}}$ ) à partir de laquelle la dissociation de l'eau commence peut être évaluée (**Belova et al. 2006**) lorsque  $C_{\text{S}}^{\text{I}} = 10^{-5} \text{ M}$  et  $C_{\text{S}}^{\text{II}} = 2C^0$  ou  $i \approx i_{\text{lim}}$ .

$$\Delta\phi_{\text{cr}} = \frac{2RT}{F} \left( \ln \frac{2C^0}{10^{-5}} - 2 \right). \quad (5.2.5)$$

Le transport du contre-ion  $M^{z+}$  à travers la membrane échangeuse de cations du côté anodique vers le côté cathodique peut être divisée en plusieurs étapes (**Taky et al.1996**). Les trois premières étapes sont :

- ✚ L'électrodifusion dans les couches de diffusion ;
- ✚ La pénétration dans la phase membrane ;
- ✚ La migration dans le matériau membranaire.

Chaque étape nécessite un gradient de force de transfert :

- Pour la première étape, la force de transfert est le potentiel électrochimique de l'ion  $M^{z+}$ . la valeur de la différence de potentiel dans les deux couches de diffusion  $\Delta V_1$  et  $\Delta V_2$  peut être obtenue par la résolution de l'équation d'électro diffusion de Nernst-Plank- poisson.
- Pour la seconde étape, la force de transfert est la surtension de transfert interfacial :  $\eta'$  à l'interface anodique membrane solution et  $\eta''$  à l'interface cathodique membrane solution.
- Pour la dernière étape, le gradient de transfert est le gradient du potentiel électrique dans la membrane,  $\Delta V^m$

Donc, le potentiel total pour le transfert des ions  $M^{z+}$  du côté anodique vers le côté cathodique de la membrane, sans chute ohmique dans la solution, est donnée par :

$$\Delta V^t = \Delta V_1 + \eta' + \Delta V^m + \eta'' + \Delta V_2 \quad (5.2.6)$$

L'hydrolyse d'ions  $M^{z+}$  donne lieu à la réaction acide-base suivant:



Ou, d'une manière simplifiée :



La figure (5.15) montre le principe du régime statique accompagné des différences grandeurs accessibles ( $\Delta V_m$  ;  $\eta_\Omega$  ;  $\eta_{total}$  ;  $\eta_c$ ). Connaissant la surtension totale et la surtension de concentration on peut accéder à la valeur de surtension de transfert ionique ' $\eta_{ti}$ ' par la relation suivante :  $\eta_{total} = \eta_c + \eta_{ti}$

Il en résulte que si la surtension de transfert ionique est négligeable ou nulle, l'hypothèse de la continuité du potentiel électrochimique dans les deux phases lors du passage de l'ion à travers l'interface peut être appliquée.

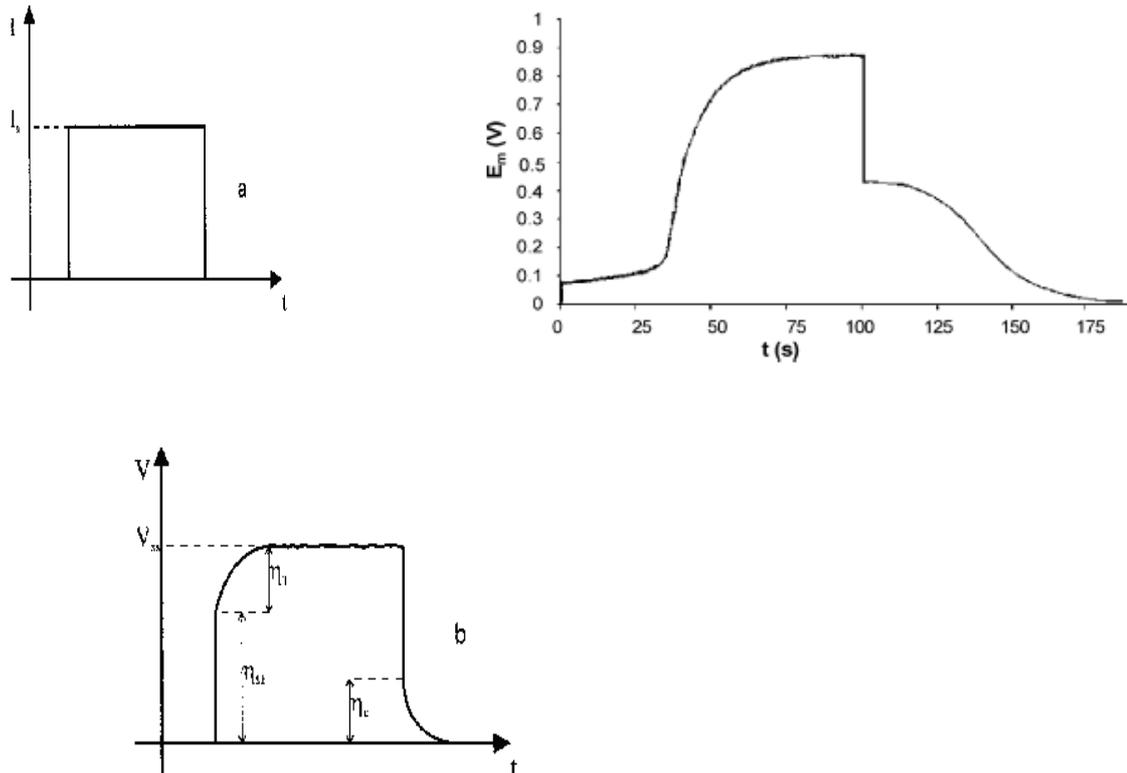


Figure 5.15: Principe du tracé voltampérométrique en régime statique.

$I_a$  : Intensité du créneau de courant de 0 à  $I$  et de  $I$  à 0.

$\Delta V_m$  : ddp transmembranaire moyenne mesurée

$\eta_\Omega$  : Surtension ohmique,

$\eta_c$  : Surtension de concentration ;  $\eta_{total}$  : Surtension total .

$$(\Delta V)_{I \neq 0} = -(R_m + R_c + R_d) \cdot i + \Delta E' + \Delta E'' + \eta_c + \eta_{ti}$$

Au moment de l'interruption du courant ( $t = 0$ ), les gradients de concentrations dans les couches non agitées sont déterminés par le passage du courant. Ces gradients vont se dissiper suivant un processus diffusionnel obéissant à la première loi de Fick. La variation de la tension lors de ce retour à l'état initial apparaît sur les enregistrements chronopotentiométriques: c'est la surtension de concentration  $\eta_c$  (figure 5.13). Cette grandeur n'est autre que la somme des termes suivants ( $E'_D, E''_D$  et  $E_m$ ) qui figurent dans l'expression de ddp transmembranaire.

### 5.2.2.3 La procédure Expérimentale: Chrono méthodes (interval time $\geq 0.1\text{sec}$ ) Galvanostatique.

Les mesures chronopotentiométriques de la membrane cationique ont été réalisées en utilisant le montage présenté à la figure 5.1. Il s'agit d'une cellule à deux compartiments de volume identique. La surface effective de la membrane est de  $0.5\text{cm}^2$ . Un créneau de courant constant est imposé à la cellule au moyen de l'équipement potentiostat/galvanostat (Autolab, PGSTAT 30). La durée du créneau de courant a été fixée à 100 s, ce qui nous permet d'atteindre largement l'état stationnaire. Le taux d'échantillonnage a été fixé à 0,2 s, ce qui permet de suivre correctement l'évolution du potentiel.

Un échantillon de membrane échangeuse d'ion a été prétraité avant utilisation par 0.1 M HCl, rincé avec de l'eau distillé et stocké dans la solution d'électrolyte à étudier pendant vingt quatre heures (24h) ou plus. La courbe (V-t) a été obtenue sous des conditions statiques par application d'un courant constant à travers les électrodes de graphite et la mesure de la réponse (ddp transmembranaire) au moyen des électrodes d'or (Au) situées de part et d'autre de la membrane (Figure 5.2). La direction du courant appliqué est de telle sorte que le contre ion se déplace à travers la membrane. Celle-ci est placée en position verticale dans la cellule.

La membrane choisie pour cette étude est la membrane standard CMX produite par Neosepta (**Neosepta**) qui est une membrane échangeuse de cations. Les groupements fonctionnels qu'elle possède sont du type acide sulfonique (tableau 5.1).

La température durant les expériences est maintenue à  $25^\circ\text{C}$ . Le montage expérimental est articulé autour du potentiostat – galvanostat AUTOLAB PGSTAT30 de chez EcoChemie qui sert à la fois de générateur de courant et d'appareillage d'acquisition de données. Les données sont sauvegardées sur un PC pour traitement ultérieur. (Chapitre 7).

Une fois la cellule mise en place et après un temps nécessaire à l'équilibrage de la membrane, le courant constant peut être imposé. Les étapes à suivre sur le logiciel GPES sont les suivants: (Méthode  $\leftrightarrow$  chrono méthodes (interval time  $\geq 0.1$ )  $\leftrightarrow$  potentiometry (galvanostatic)). Les paramètres expérimentaux sont introduits dans la fenêtre edit procedure de GPES manager (figure 5.16).

L'enregistrement type d'une courbe ddp transmembranaire-temps s'effectue en trois étapes. La première étape et la deuxième donnent la courbe v-t à l'état stationnaire. Tandis que la troisième étape donne le retour du système à l'état initial. Ces étapes sont :

- On enregistre pendant quelques secondes la tension de repos, le courant appliqué étant nul. Ceci permet éventuellement de détecter un défaut d'équilibrage de la membrane

ou de mettre en évidence un défaut des électrodes. Si cette tension est faible (0-15mV) on peut éventuellement corriger ce décalage en retraitant les données après acquisition.

- Le créneau de courant proprement dit est appliqué. Le galvanostat s'emploie à maintenir le courant de consigne durant toute la durée de l'application. La tension est toujours enregistrée.
- Après une durée suffisamment longue pour atteindre l'état stationnaire, le courant est brutalement arrêté. On peut alors enregistrer la surtension de concentration  $\eta_{con}$ .

La tension est toujours enregistrée jusqu'à ce que l'on atteigne le potentiel d'équilibre initial. Figure 5. 15, Figure 5.19 et figure 5.20).

Les enregistrements chronopotentiométriques réalisés sur la membrane CMX sont reproduits sur la figure 5.16 et figure 5.17 pour l'électrolyte  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Pour des courants inférieurs au courant limite le chronopotentiogramme ne montre pas de saut de potentiel (fig. 5.16) mais pour des courants plus importants au courant limite un saut de potentiel est obtenu sur le chronopotentiogramme (fig. 5.17).

Pour des courants supérieurs au courant limite, l'allure des courbes courant potentiel pour une membrane échangeuse d'ions, présente généralement, les trois étapes de changement de potentiel en fonction du temps (figure 5.20). La première étape est caractérisée par un comportement ohmique où le potentiel varie faiblement avec le temps (région 1). Lorsque la concentration de l'électrolyte à la surface de la membrane diminue et s'approche de zéro, le potentiel varie très rapidement (2) formant ainsi un point d'inflexion dans le diagramme chronopotentiométrique (a) ; ce point correspond au temps de transition ( $\tau$ ), celui-ci peut être déterminé à partir de l'intersection des tangentes des deux ; région 1 et région 2 (**Moon et al. 2006**) ou du maximum de la dérivée première du potentiel par rapport au le temps (**Marder et al. 2006 ; Volodina et al. 2005**). Après le temps de transition, le système atteint un état stationnaire où le potentiel ne varie plus avec le temps (3) mais présente des oscillations figure (bruit). A ce stade, d'autres mécanismes de transport ionique à travers la surface de la membrane, principalement le processus de convection (**Zabolotskii et al 1998**) ou la réaction de dissociation de l'eau deviennent importants.

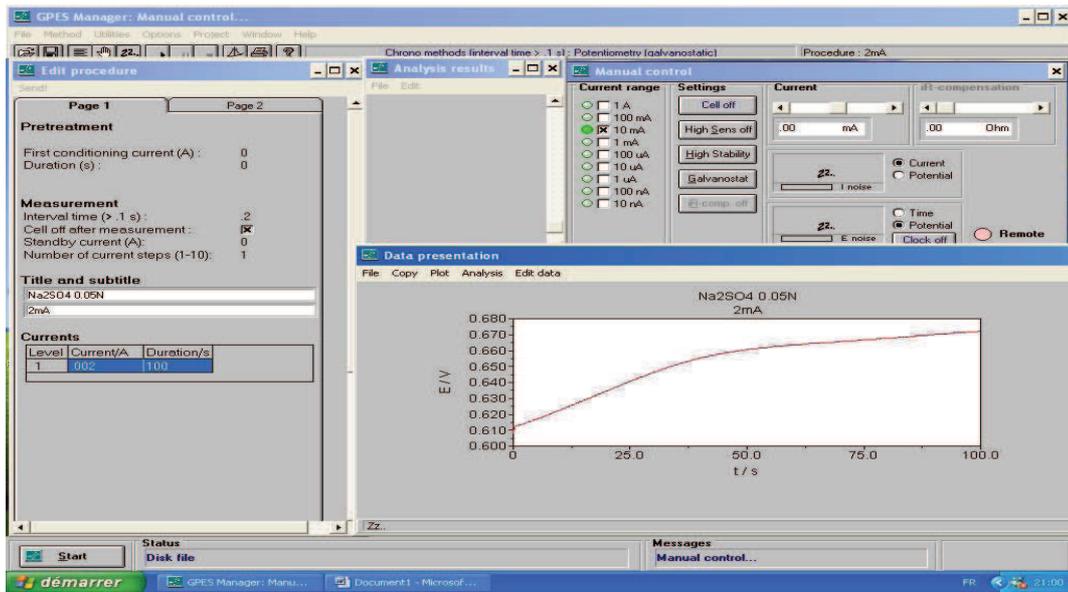


Figure 5. 16: Courbe différence de potentiel transmembranaire -temps .pour  $I < I_{lim}$ .

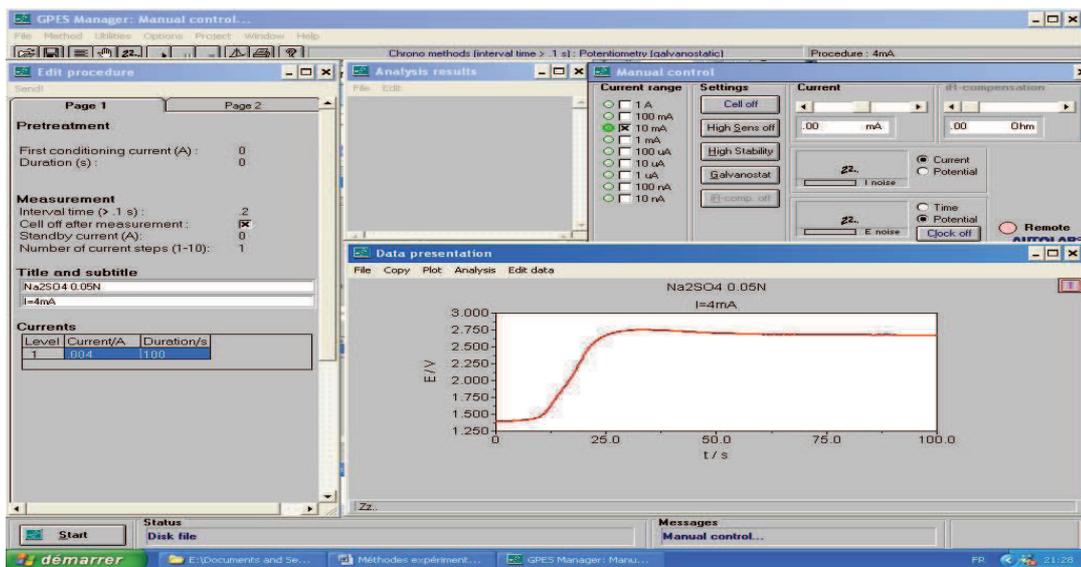
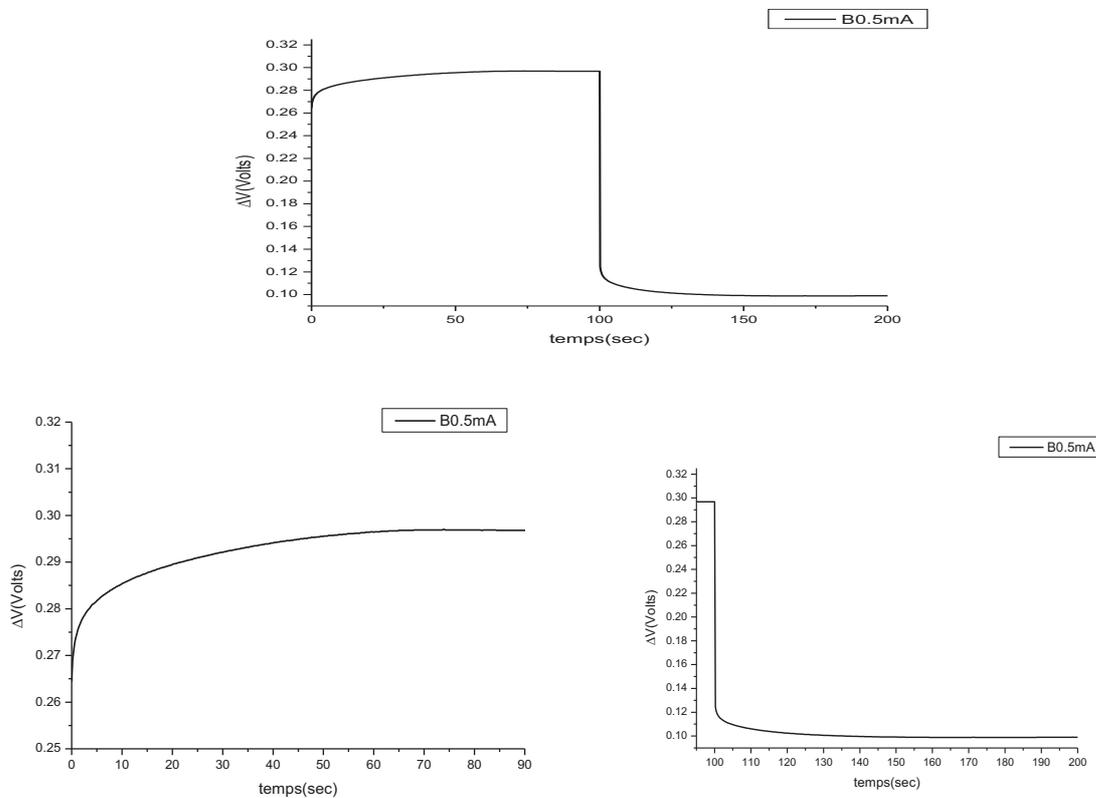


Figure 5. 17: Courbe différence de potentiel transmembranaire -temps; pour  $I > I_{lim}$ .

**5.2.2.4 Analyse et traitement des Résultats.**

**5.2.2.4.1 Exemple d'analyse de résultats chronopotentiométriques**

**1 Cas des courants inférieurs à  $i_{lim}$  ( $1\text{mA}/\text{cm}^2$ )**



a)

b)

Figure 5.18: Effet de la densité de courant sur les courbes différence de potentiel transmembranaire-temps ( $\Delta V-t$ ) pour les solutions d'électrolyte,  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  et MEC aux densités de courants inférieures à  $i_{lim}$ ;  $i = 0.5\text{mA}$  (surface utile de la membrane  $S=0.5\text{cm}^2$ .)

a) le courant  $i$  est appliquée jusqu'à l'état stationnaire (100sec) et arrêté jusqu'à l'état initial (100 sec).

b) Evolution à l'état stationnaire. c) Evolution à l'état initial.

**2 Cas des courants supérieures à  $i_{lim}$  ( $i > i_{lim}$ ) ( $8\text{mA}/\text{cm}^2$ ).**

La figure 5.20 montre Les chronopotentiogrammes expérimentaux d'une membrane CMX obtenue sous l'effet d'un courant fixe. Les courbes montrant un saut de potentiel sont caractéristiques de la région 3 et ceux sans saut de potentiel appartiennent à la région Ohmique.

Les figures 5.21 et figure 5.22 montrent les chronopotentiogrammes expérimentaux d'une membrane CMX obtenues sous l'effet d'un courant fixe pour une période suffisamment grande où les profils de concentration sont établis.

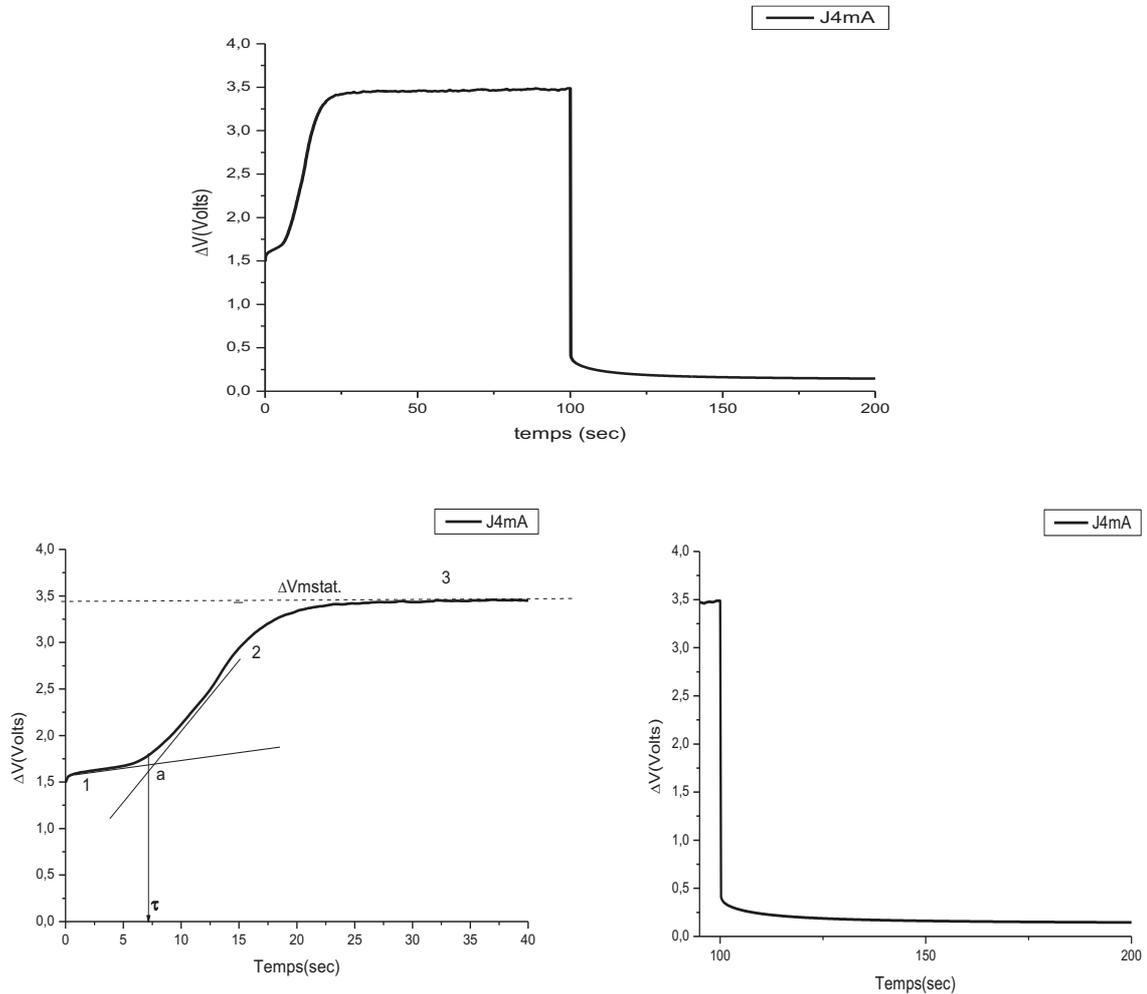


Figure 5.19 : Effet de la densité de courant sur les courbes différence de potentiel transmembranaire-temps ( $\Delta V-t$ ) pour les solutions d'électrolytes,  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  et MEC pour des densités de courants supérieures à  $i_{lim}$ ;  $i = 4\text{mA}$

a) Le courant  $i$  est appliquée jusqu'à l'état stationnaire (100sec) et arrêtée jusqu'à l'état initial (100sec). b) Evolution à l'état stationnaire ; c) Evolution à l'état initial.

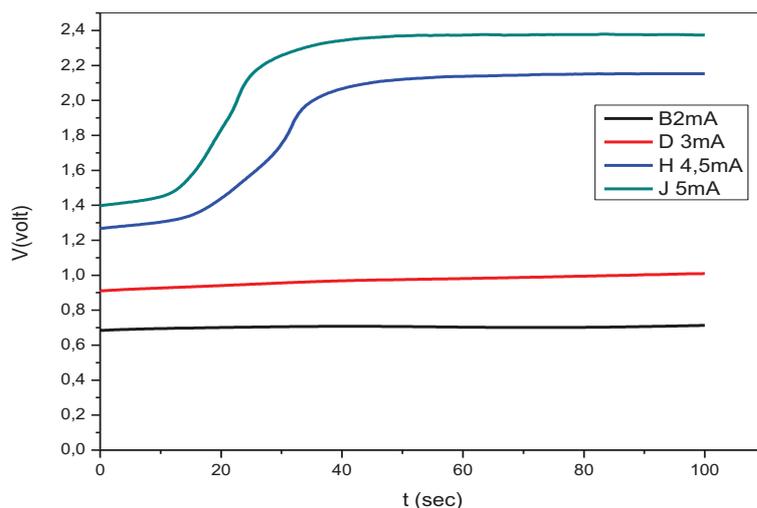
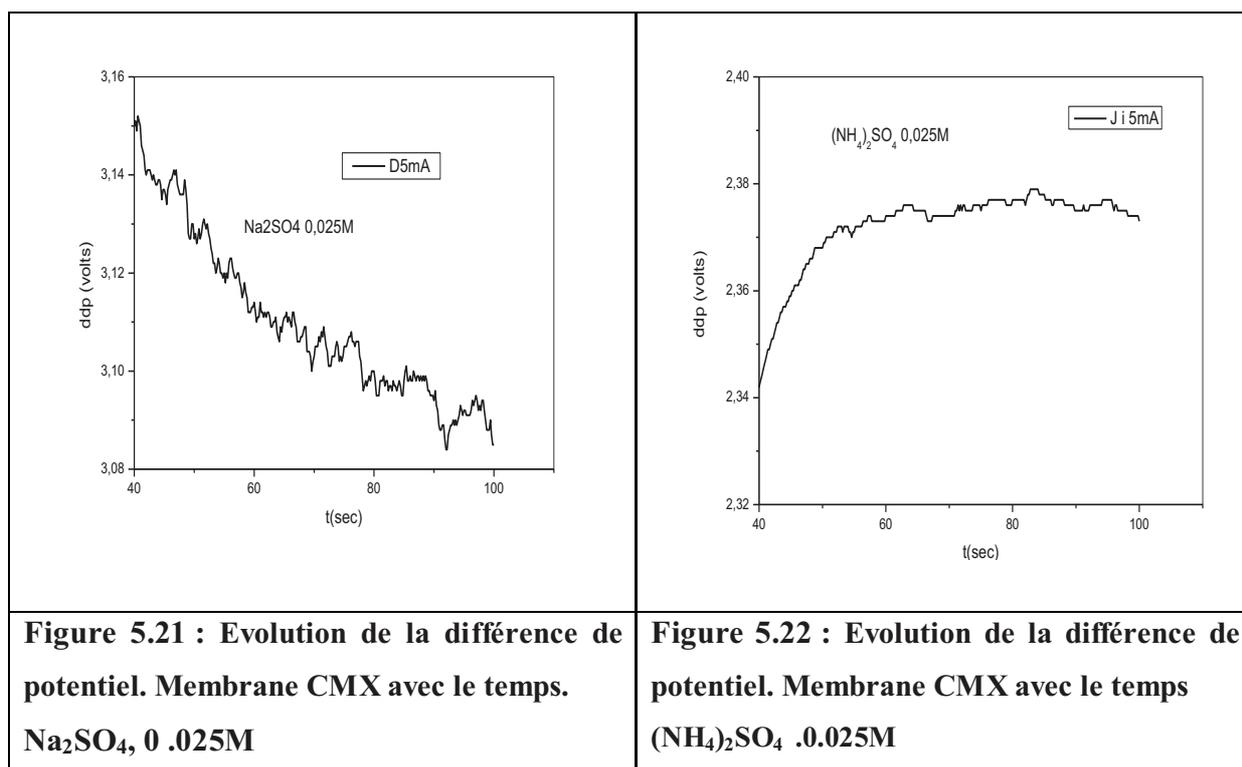


Figure 5.20 : Effet du courant sur les courbes potentiel transmembranaire-temps pour les solutions Electrolyte,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (0.05N). Sans agitation ;  $t = 25^\circ\text{C}$ .

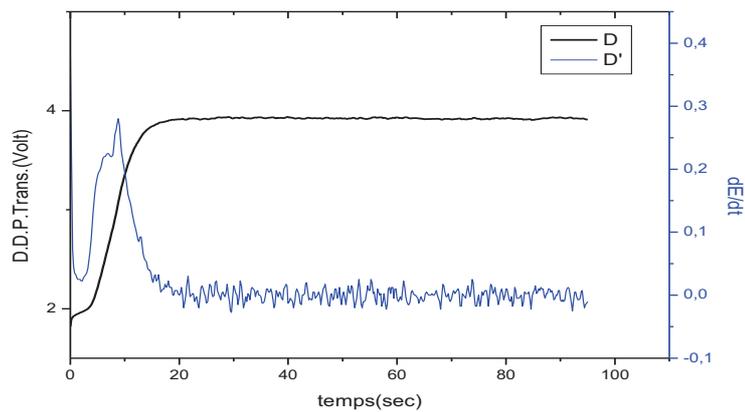


Ces courbes montrent qu'il y a plusieurs périodes typiques d'oscillation. L'amplitude des oscillations de la différence de potentiel mesurées dépend fortement de la valeur du courant imposé et de la nature du contre ions figure 5.21 et figure 5.22. L'application de la transformée de Fourier permet d'évaluer la densité de puissance de ces oscillations.

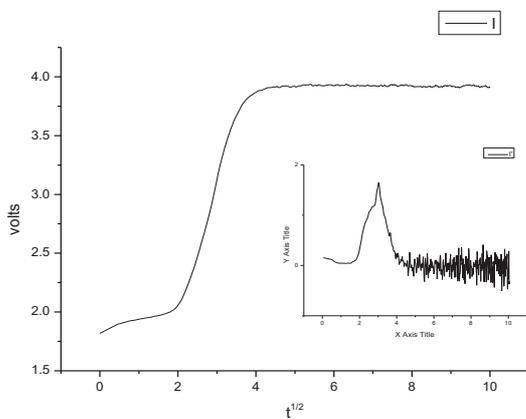
**5.2.2.5 Méthodes de détermination du temps de transition .**

En régime statique ce paramètre est très important, il indique le temps nécessaire pour que la concentration à l'interface membrane solution décroît à une valeur très faible ou nulle. Sa détermination se fait à partir des courbes ( $\Delta V - t$ ) soit à partir :

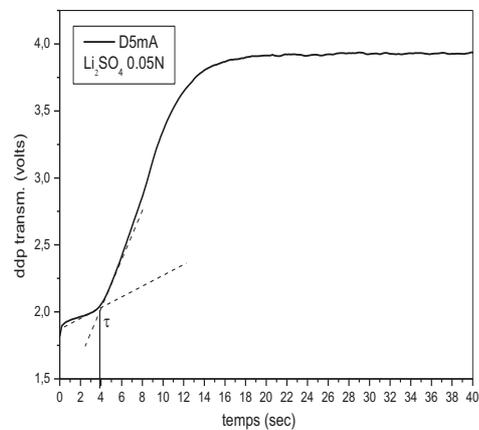
- des représentations différentielle de la courbe ( $\Delta V - t$ ) ( $dV/dt - t^{1/2}$ ) Fig ; 5.23 A
- des représentations différentielle de la courbe ( $\Delta V - t^{1/2}$ ) et ( $dV/dt - t^{1/2}$ ) Fig.5 .23 B
- L'intersection des Tangentes de la première partie et la seconde partie Fig .5 .23 C



A)



B)



C)

Figure 5.23 : Méthodes de déterminations du temps transition pour des densités de courants supérieures à  $i_{lim}$ ;  $I = 5mA$  ; la solution d'électrolyte,  $Li_2SO_4$  à 0.025M et MEC

A)  $dV/dt - t \cdot \tau = 8.8sec$  ; B) Courbe  $V - t^{1/2}$  et sa différentielle ;  $\tau = 2.996648sec$

B) La méthode des tangentes  $\tau = 4.01sec$  .

**Conclusion.**

Le tracé de la courbe de polarisation d'une membrane échangeuse d'ions nécessite un ajustement de la vitesse de balayage. Plus la vitesse de balayage est lente plus on s'approche de l'état stationnaire. Pour une vitesse de 10  $\mu\text{A}/\text{sec}$ , nous avons remarqué qu'on avait une bonne reproductibilité des résultats. Cette courbe permet d'accéder à la valeur des paramètres ; courant limite ( $i_{\text{lim}}$ ); épaisseur de la couche limite ( $\delta$ ); résistance du système électrode membrane / électrode ...

Les courbes de polarisation peuvent être aussi tracées point par point c'est-à-dire à partir des courbes chronopotentiométriques. A partir de la valeur du courant imposé et la valeur du potentiel à l'équilibre correspondante; on déduit la courbe de polarisation. Ce régime de tracé de la courbe de polarisation conduit à une acquisition relativement lente des résultats.

La détermination des courbes intensité-ddp transmembranaire en régime statique (ou classique) et avec des cellules à quatre électrodes permet d'accéder à plusieurs paramètres ( $\Delta V_m$ ;  $\eta_{\text{total}}$ ,  $\eta_c$ ,  $\eta_\Omega$ ;  $\eta_{ii}$ ;  $\tau$ ) pour chaque valeur du courant. Le coefficient de diffusion de l'ion et celui de l'électrolyte ainsi que la présence de l'hétérogénéité et la présence de réaction à l'interface peuvent être mise en évidence par cette méthode transitoire.

**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- [1] **Audinos R. and G. Pichelin**, Characterization of electrodialysis membranes by chronopotentiometry. *Desalination*, 68(1988)251-264.
- [2] **Balster.J., M. H.Yildirim, D. F. Stamatialis, R. Ibanez, R.G.H.Lammertink, V.Jordan and M.Wessling**. Morphology and Microtopology of Cation-Exchange Polymers and the Origin of the Overlimiting Current. *J. Phys. Chem. B* (2007), 111, 2152-2165.
- [3] **Barragan V. M. and C.Ruiz-Bauza**. Current-voltage curves for ion-exchange membranes: a method for determining the limiting current density. *J. of colloid and interface science* 205, 365-373 (1998).
- [4] **Belova E.I ,G.YU.Lopatkova, N.D.Pismenskaya, V.V.Nikonenko,C.Larchet and G.Pourcelly**, Effect of anion exchange membrane surface properties on mechanisms of overlimiting mass transfer, *J.Phys.Chem.B* 2006, 110, 13458-13469.
- [5] **Block, M. & Kitchener, J. A.** Polarization phenomena in commercial ion exchange membrane. *J. Electrochem. Soc.* 113 (9), 947–953.
- [6] **Bouhidel K.E, Oulmi K and Belala Y.** The mechanisms of water dissociation in electrodialysis state of the art and original experiments. *International Congress on Membranes and membrane Processes August 18– 23 (1996), ICOM'96 Yokohama – Japan.* pp 518.

- 
- [7] **Bouhidel Kamel eddine and Kafia Oulmi**, Concentration polarization in electro dialysis: Buffer solutions experimental method, *Desalination* 132, (2000), 199.
- [8] **Chamoulaud Gwenaël, Bélanger Daniel**, Modification of ion – exchange membrane used for separation of protons and metallic cations and characterization of the membrane by current – voltage curves. *Journal of Colloid and Interface Science* 281 (2005) 179-187.
- [9] **Chang, J.-H., Ellis, A. V., Tung, C.-H. & Huang, W.-C.** Copper cation transport and scaling of ionic exchange membranes using electro dialysis under electro convection conditions. *J.Membr. Sci.* (2010) 361 (1–2), 56–62.
- [10] **Choi Jae-Hwan, Hong-Joo Lee and Seung-Hyeon Moon**, Effects of electrolytes on the transport phenomena in a cation-exchange membrane. *Journal of Colloid and Interface Science* 238 (2001) .188-195.
- [11] **Choi, Jae-Hwan Jin-Soo Park, and Seung-Hyeon Moon.** Direct Measurement of concentration distribution within the Boundary Layer of an ion-Exchange Membrane .Heterogeneity of ion exchange membranes. *J. colloid and Interface science.* 251, 311-317 (2002) .
- [12] **Chou Tzu-Jen and Akihiko Tanioka**, Ionic behaviour across charged in methanol - Water Solutions.2. Ionic Mobility , *J.Phys.Chem.B* (1998) 102,129-133.
- [13] **Cooke B.A.**, Concentration polarization in electro dialysis-I. The electrometric measurement of interfacial concentration, *Electrochim. Acta* vol.3 (1961)(a) p. 307-317.
- [14] **Cooke B.A.**, Concentration polarization in electro dialysis-II: Systems with naturel convection, *Electrochim. Acta* ,vol.4 (1961)(b) p. 179-193.
- [15] **Cowan D. A. and J. H. Brown.** Effect of turbulence on limiting current in electro dialysis cells, *Ind. eng. Chem*, 51 (1959) pp 1445-1448
- [16] **Forgacs, C. N. Ishibashi, J Leibovitz, J. Sinkovic and K. S. Spiegler.** Polarization at ion-exchange membrane in electro dialysis. *Desalination*, 10 (1972) 181-214
- [17] **Frielette Vincent J.** Electrogravitational transport at synthetic ion exchange membrane surfaces, *J.Phy.Chem.*(1957) Vol.61 p.168-174.
- [18] **Herraiz-Cardona I., E. Ortega, V. Pérez-Herranz** Evaluation of the Zn<sup>2+</sup> transport properties through a cation-exchange membrane by chronopotentiometry *Journal of Colloid and Interface Science*, Volume 341, Issue 2, 15 January 2010, Pages 380-385.
- [19] **Khedr G. and R. Varoqui**, Concentration polarization in electro dialysis with cation exchange membranes, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 85 (1981) p. 116-122.
- [20] **Khedr G., A. Schmitt and R. Varoqui**, Electrochemical membrane properties in relation to polarization at the interfaces during electro dialysis, *J. Colloid Interf. Sci.* 66 (1978) p. 516-530.
- [21] **Kontturi Kyosti, Salvador Mafe, Jose Manzanans, Lasse, Murtomaki and Pasi Yunikka.** Limiting current and sodium transport numbers in Nafion membranes. *Electrochemical Acta.* Vol. 39, N° 7, 883-888, (1994).

- [22] **Kontturi K., S. Mafé, J. A. Manzanares, G. Sundholm and R. Vapola.** Counterion transport numbers of poly(acrylic acid)-grafted porous ion-exchange membranes as determined from current step measurements. *Electrochimica Acta*, Vol. 42, No. 16, pp. (1997) 2569-2515.
- [23] **Kozmai A.E., V.V.Nikonenko, N.D.Pismenskaya, O.D.Pryakhina, P.Sistat and G.Pourcelly,** Diffusion layer thickness in a membrane system as determined from voltammetric and chronopotentiometric data, *Russian journal of Electrochemistry* , 2010, Vol.46,N°12,pp.1383-1389.
- [24] **Kressman T.R.E and TYE F.L.** The effect of current density on the transport of ions through ion selective membranes *Discussions Faraday soc* 21, 185(1956).
- [25] **Krol J.J., M. Wessling, H. Strathmann.** Concentration polarization with monopolar ion exchange membranes: Current-Voltage curves and water dissociation. *Journal of Membrane Science* 162 (1999) (a)145-154.
- [26] **Maletzki, F., Rösler, H.-W. Staude, E.** Ion transfer across electro dialysis membranes in the overlimiting current range: stationary voltage current characteristics and current noise spectra under different conditions of free convection. *J. Membr. Sci.* 71, 105–115.
- [27] **Malmgren-Hansen B, T.S Sørensen, J.B Jensen, M Hennenberg,** Electric impedance of cellulose acetate membranes and a composite membrane at different salt concentrations ; *Journal of Colloid and Interface Science*, Volume 130, Issue 2, July 1989, pp. 359-385.
- [28] **Marder Luciano, Emma M. Ortega Navarro, Valentin P´erez-Herranz, Andréa M. Bernardes, Jane Zoppas Ferreira.** Evaluation of transition metals transport properties through a cation - exchange membrane by chronopotentiometry *J. Membrane Scie.* 284 (2006) 267–275
- [29] **Mari-Calatayud M.C., M. Garcia-Gabaldon, V. Pérez-Herranz, E. Ortega** Determination of transport properties of Ni(II) through a Nafion cation-exchange membrane in chromic acid solutions; *Journal of Membrane Science* 379 (2011) 449.
- [30] **Martí-Calatayud M.C., M.García-Gabaldón, V.Pérez-Herranz ;** Effect of the equilibria of multivalent metal sulfates on the transport through cation-exchange membranes at different current regimes ; *J. Membrane Scie.* 443(2013)181–
- [31] **Mavrov .V, Pusch. W, Kominek. O and Wheelwright. S.** Concentration polarization and water splitting at electro dialysis membranes. *Desalination*, 91 (1993) 225-252.
- [32] **Miloš Svoboda, Jir’i Kratochvila, Jir’i Lindner , Michal Pr’ibyl, Dalimil Šnita ;** Dynamic behaviour of a diffusion layer around a cation-exchange membrane in an external electric field; *Microelectronic Engineering; Microelectronic Engineering* 88 (2011) 1789–1791.
- [33] **Miloš Svoboda, Zdeněk Slouka, Walter Schrott, Dalimil Šnita ,** Cation exchange membrane integrated into a microfluidic device ; *Microelectronic Engineering*, Volume 86, Issues 4–6, April–June 2009, Pages 1371-1374.
- [34] **Oulmi K .Bouhidel ,K.E,** Concentration polarization in electro dialysis : influence of buffer solutions and electrolyte nature. 7th International Symposium on synthetic membranes in science and Industry, Tübingen –Germany August 29-September 1994 .

- [35] **Oulmi K.** ,Evaluation of the Na<sup>+</sup> Transport Properties Through a Cation Exchange Membrane by the Electrochemical Technics: Linear Sweep Voltammetry (LSV) and Chronopotentiometry *Procedia Engineering*, Volume 44, 2012, Pages 994-996.
- [36] **Oulmi K. Bouhidel, K. E.** La concentration de polarisation en électrodialyse : état de l'art des techniques expérimentales. je2007 -poster lyon france 02-06 juillet 2007.
- [38] **Oulmi K., K.E. Bouhidel** ,Noise Spectra of K<sup>+</sup> and NH<sub>4</sub><sup>+</sup> Ion Transport at a Cation Exchange Membrane Interface ;*Procedia Engineering*, Volume 44, 2012, Pages 997-999.
- [39] **Oulmi K., Bouhidel K. E and Andreadis G. M.**, Noise spectra of K<sup>+</sup> and NH<sub>4</sub><sup>+</sup> ions at over-limiting current in an electrochemical system with a cation exchange Membrane ; *journal of water reuse and desalination* vol.3;issue3;(2013)291-296.
- [40] **Peers W N M.** membrane phenomena, general discussion, *Disc Faraday Soc.* 21 (1956) 124.
- [41] **Pismenskaia Natalia, Philippe Sistat, Partice Huguet, Victor Nikonenko and Gerald Pourcelly**, Chronopotentiometry applied to the study of ion transfer through anion exchange membranes, *Journal of Membrane Science*, Volume 228, Issue 1, 1 January (2004), pp 65-76
- [42] **Pivovarov N. Ya., V. P. Greben', V. N. Kustov, A. P. Golikov, and I. G. Rodzik** Influence of Heterogeneity of Ion-Exchange Membranes on the Limiting Current and Current–Voltage Curves ;*Russian Journal of Electrochemistry*, Vol. 37, No. 8, 2001, pp. 808–818. Translated from *Elektrokhimiya*, Vol. 37, No. 8, 2001, pp. 941–952.
- [43] **Rubinstein I. and L. Shtilman**, Voltage against current curves of cation exchange membranes, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. II* 75 (1979) p. 231-246.
- [44] **Sata T., Reichi Yamane, Yukio Mizutani**, Concentration polarisation phenomena in ion exchange membrane electro dialysis. I: Studies of the diffusion boundary layer by mean of six different measurements. *Bulletin of the chemical society of Japan*. Vol.42 (1969) 279-284.
- [45] **Sidorova M .S., Ermakova L., Kiprianova A., Aleksandrov D., Tomofeer S.** Electrochemical characteristics and concentration polarization of perfluorinated cation-exchange membrane. *Advances in J. of colloid and interface science* (2007) Vol. 134–135, 31 (2007), pp. 224-235
- [46] **Sistat P and G. Pourcelly**, Chronopotentiometric response of an ion-exchange membrane in the underlimiting current range. Transport phenomena within the diffusion layers, *J. Membrane Sci.* 123 (1997) p. 121-131
- [47] **Taky. M ,Gerald pourcelly , Frederic Lebon and Claude Gavach**, Polarization phenomena at the interfaces between an electrolyte solution and an ion exchange membrane,, Part I. ion transfer with a cation exchange membrane. *J. Electroanal.Chem.* 336 (1992)(171-194.
- [48] **Taky. M , A.Elmidou, G. pourcelly , C.Gavach**, Influence of the nature of cation on water splitting at the interface of a cation exchange membrane during electro dialysis *J.Chim Phys* (1996) 93, 386-401.

- [49] **Volodina E., N. Pismenskaya, V. Nikonenko, C. Larchet, G. Pourcelly.** Ion transfer across ion-exchange membranes with homogeneous and heterogeneous surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science* 285 (2005) 247–258
- [50] **Yamane R., T. Sata, Y. Musitani and Y. Onoue,** Concentration polarization phenomena in ion-exchange membrane electro dialysis.II. Effect of the condition of the Diffusion-boundary layer on the limiting-current Density and on the relative transport numbers of ions, *Bulletin of the chemical society of Japan*, Vol, 42, 2741-2748, (1969).

### LIVRES

- [1] **Bard J .Allen et Faulkner. R. Larry,** *Electrochimie Principes, méthodes et applications*, Masson M (1983) .
- [2] **Barsoukov Evgenij and J. Ross Macdonald,** *Impedance Spectroscopy, Theory, Experiment, and Applications Second Edition (2005)* A John Wiley & Sons, Inc., Publication
- [3] **Besson Jean et Jacques Guitton ,** *Manipulation d'électrochimie, introduction à la théorie et à la pratique de la cinétique électrochimique ;* Masson & scie 1972.
- [4] **Girault Hubert. H,** *Electrochimie physique et analytique Deuxième édition revue et augmentée*, presses polytechniques et universitaires romandes (2007).
- [5] **Wang Joseph,** *Analytical electrochemistry. Third Edition (2006)* A John Wiley & Sons, Inc., Publication

### THESES- RAPPORTS

- [1] **Krol J. John,** *Monopolar and Bipolar ion exchange Membranes-Mass transport limitations enschede, the Netherlands, (1997) Ph. Thesis University of Twente.*
- [2] *Neosepta ion exchange membranes, Tokuyama.*
- [3] **Oulmi Kafia,** *La Polarisation de concentration en électrodialyse, Influence de la nature de l'électrolyte- Mémoire de Magister, (1997) université Farhet Abbas – Sétif. Algérie*
- [4] **Sistat Philippe,** *Apports des Techniques Electriques de Relaxation à la Compréhension des phénomènes de transport de matière dans un système membrane ionique- solution(1997) Université Montpellier 2.*
- [5] **Taky. M,** *Contribution à l'étude de le polarisation électrochimique des membranes échangeuses d'ions, (1991), Thèse de Doctorat, Université de Montpellier 2.*
- [6] **User's guide,** *Manuel user Autolab GPES 2004. General Purpose Electrochemical System Version 4.9 (GPES. 4.9) Fra. EcoChemie B.V. Utrech, The Netherland.*

## **CHAPITRE 6:**

### **ETUDE DE LA POLARISATION DE CONCENTRATION ET LA DISSOCIATION DE L'EAU : LINEAIRE SWEEP VOLTAMMETRIE.**

## Chapitre 6:

### Etude de la polarisation de concentration et la dissociation de l'eau : I-V

---

#### Chapitre 6:

#### **ETUDE DE LA POLARISATION DE CONCENTRATION ET LA DISSOCIATION DE L'EAU : LINEAIRE SWEEP VOLTAMMETRIE**

#### **INTRODUCTION.**

Dans ce chapitre, la méthode électrochimique linéaire sweep voltammétrie est appliquée pour l'étude du phénomène de la polarisation de concentration (courant limite, longueur du plateau) et ses conséquences (dissociation de l'eau et courant supracritique) à l'interface des membranes échangeuses de cations commerciales (C.M.X). La présentation et la discussion des résultats obtenus par cette technique ; tracé des courbes courant- potentiel est l'objectif de ce chapitre. Lors de cette contribution pratique, Les points étudiés sont:

- Détermination de la densité du courant limite ( $i_{lim}$ ) et des paramètres caractéristiques de la courbe I-V ( $i_{lim}$ ,  $R_1$ ,  $\Delta R$  ou  $\Delta V$ ).
- Détermination de la longueur du plateau ( $\Delta R$  ou  $\Delta V$ ) à partir des courbes résistance surfacique – densité de courant  $R (\Omega.cm^2)-i (A .m^{-2})$
- Représentation de l'équation modèle de la densité de courant limite et la concentration de l'électrolyte  $Na_2SO_4 (i_{lim}-C)$  ;
- L'influence des paramètres, ci-dessous, sur le courant limite et la longueur du plateau ( $i_{lim}$ ,  $\Delta R$  ou  $\Delta V$ );
  1. La vitesse de balayage en mode normal dans la gamme (0.01- 0.5V/sec) et en mode galvanostatique dans la gamme (10- 300 $\mu$ A/sec).
  2. La concentration de l'électrolyte (0.01-0.1N)
  3. La nature de l'électrolyte pour le même coion sulfate et les contre ions  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$  et  $NH_4^+$
  4. Evaluation de la contribution des ions  $H^+$  issue de la dissociation de l'eau dans le courant supracritique pour les contre ions  $K^+$  et  $NH_4^+$  :
  5. L'addition de l'électrolyte faible (ammoniac) ;
  6. L'état de la membrane pour les deux systèmes  $K^+/Ba^{++}$  et  $Ba^{++}/K^+$

## **Chapitre 6:**

# **Étude de la polarisation de concentration et la dissociation de l'eau : I-V**

---

## **6.1 INFLUENCE DE LA VITESSE DE BALAYAGE SUR LES COURBES DE POLARISATION.**

La densité de courant durant la méthode linéaire sweep voltammétrie est fonction de la vitesse de balayage, Car la concentration d'espèces actives à l'interface électrode solution ou à l'interface membrane solution est fonction du temps, de sorte que l'augmentation de la vitesse de balayage donnera lieu à l'augmentation de la densité de courant limite.

Lors de l'application de la méthode Linéaire sweep volammétrie afin de tracer la courbe courant potentiel (I-V), la vitesse de balayage doit être bien choisie. En mode potentiostatique (normale) ou en mode galvano-statique la vitesse de balayage influe sur le courant limite pour une gamme de valeurs bien précise (**Bard & Faulkner 1980 ; Mavrov et al 1993 ; Wang et al. 1995 ; Giraut 2007; Pivovarov et al. 2001; Sistas 1997; Pyun et al. 2012**).

### **6.1.1 Le mode potentiostatique ou normal**

Afin de déterminer la vitesse de balayage à utiliser dans cette méthode des essais de tracés des courbes par la méthode linéaire sweep voltamétrie ont été conduit en mode potentiostatique et en mode Galvanostatique en faisant varier cette vitesse et on maintenant constant les paramètres ; concentration, nature de l'électrolyte, température constants et sans agitation. Les figures (Fig. 6.1 et Fig.6.2) représentent les courbes courant potentiel obtenues pour le système électromembranaire ci-dessous dans la gamme de vitesse de balayage de 10-500mV.



On constate à partir des courbes de polarisation de la membrane CMX dans la solution de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (0.025M) que :

- Dans la gamme des vitesses de balayage de (10 à 500mVsec<sup>-1</sup>), le courant limite augmente avec l'augmentation de la vitesse de balayage (Fig6.3 et Fig.6.4)
- La pente de la région ohmique ne change pas (Fig.6.5 et Table 6.1).
- Le plateau de saturation est le même ;
- La pente de la région sur acritique ne change pas.

Le résultat bibliographique similaire à notre résultat est obtenu par les auteurs (**Mavrov et al 1993**).

## Chapitre 6:

### Etude de la polarisation de concentration et la dissociation de l'eau : I-V

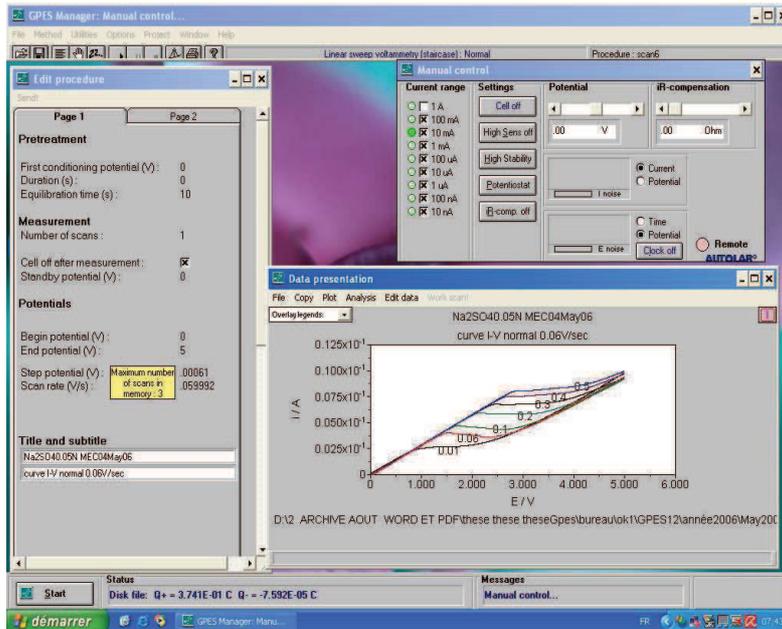


Figure 6.1: Linéaire sweep voltammétrie en mode normale pour le transfert de Na<sup>+</sup> à travers la Membrane échangeuse de cations (CMX) à différentes vitesses de balayage. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.025M, sans agitation. t=23°C .

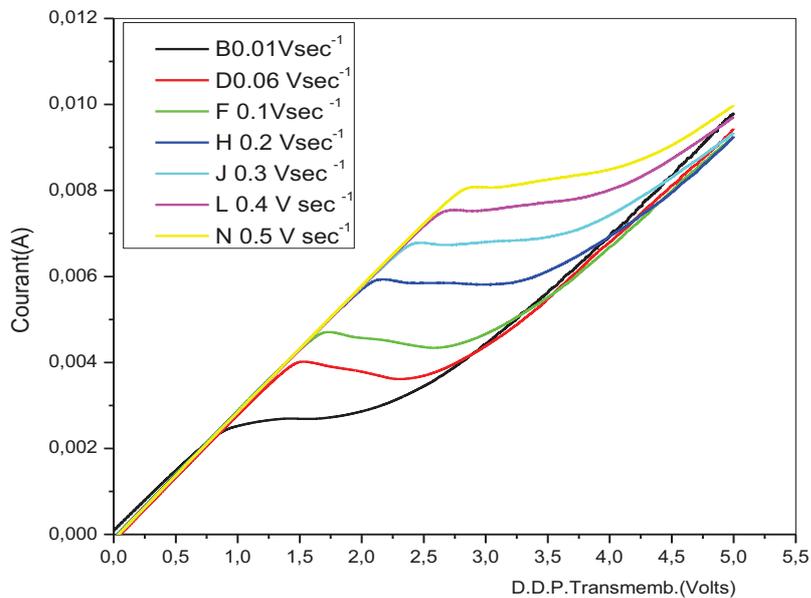


Figure 6.2 : Effet de la vitesse de balayage sur la courbe I-V MEC électrolyte Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.025M.

## Chapitre 6:

### Etude de la polarisation de concentration et la dissociation de l'eau : I-V

#### 6.1.1.1 VARIATION DE $I_{LIM}$ EN FONCTION DE LA VITESSE DE BALAYAGE.

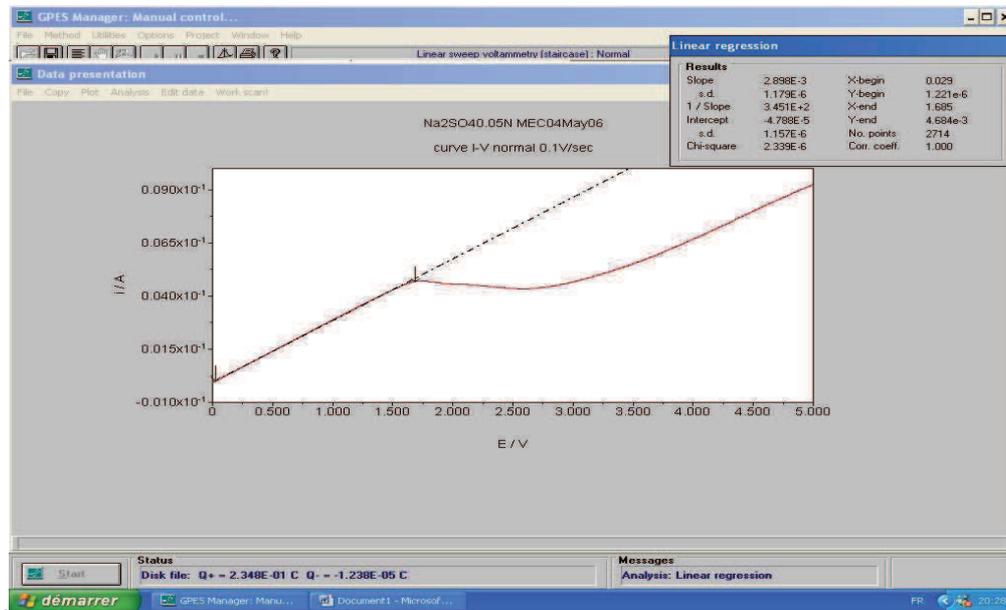


Figure 6.3 : Détermination de la résistance de la région 1 de la courbe I-V en mode normal, membrane CMX et analyse par GPES.

0.05N  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  /CMX/ 0.05N  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

**Tableau 6.1:** Résistance (R) de la région ohmique du système :

$\text{Na}_2\text{SO}_4(0.05\text{N})$  /CMX/  $0.05\text{N } \text{Na}_2\text{SO}_4$  vitesse de balayage 0.1V/sec.

Pente = $1/R_1$	$2.8998.10^{-3}$
$1/p(\Omega) = R_1$	$3.451.10^2$

On constate à partir de ce résultat que :

1. La pente de la région 1 ne change pas, avec la vitesse de balayage. L'analyse des résultats obtenus par utilisation du logiciel GPES (Fig. 6.3) donne la même valeur de  $R_1$  pour les différentes vitesses de balayage (10-500mV). Le coefficient de corrélation est égale à 1 (Fig.6.3). La pente de la première région de la courbe Courant potentiel est égale à  $p = 2.898.10^{-3} \Omega^{-1}$  et elle représente l'inverse de la résistance  $R_1$  du système électro membranaire  $R_1 = 345 \Omega$ . Elle est constante pour les différentes vitesses de balayage (Fig. 6.3).
2. Plus la vitesse de balayage augmente plus le courant limite augmente les auteurs des articles (V. Mavrov et al.1993 ; Wang et al.1995) aboutissent à un résultat similaire.

## Chapitre 6:

### Étude de la polarisation de concentration et la dissociation de l'eau : I-V

L'effet de ce paramètre sur le courant limite des systèmes électromembranaires est étudié par les auteurs (Mavrov et al. 1993 ; Wang et al. 1995 ; Pivovarov N.Ya et al 2001).

Ces auteurs trouvent que le courant limite varie avec la vitesse de balayage. Wang H. et al. reportent que le courant limite ne dépend pas de la vitesse de balayage ( $v$ ) pour des valeurs de  $v < 200$  mV/s et augmente avec la vitesse de balayage pour  $v > 200$  mV/s. Les auteurs expliquent ce résultat par la diffusion non linéaire des ions chlorures à travers la membrane échangeuse d'anions étudiée (polypropylène sebacate ; PP-ST-DVB). Pivovarov N.Ya et al 2001 représentent la courbe en coordonnées ;  $i_{lim} - v^{1/3}$ . Ils trouvent que la courbe présente deux portions ; une portion non linéaire et une autre linéaire. La première partie se produit pour des vitesses de balayage faible  $v < 1.4$  A .dm<sup>-2</sup> . s<sup>-1</sup> et la deuxième se produit pour des vitesses importante  $v > 1.4$  A dm<sup>-2</sup> . Sec<sup>-1</sup> .Aux grandes vitesses de balayages le courant limite dépend uniquement de la vitesse de balayage du courant et pour les faibles vitesses de balayage la courbe courant potentiel peut être considéré comme une courbe stationnaire. La valeur de  $v = 1.10^{-3}$  A.dm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>.est appliquée lors de leurs travaux expérimentaux.

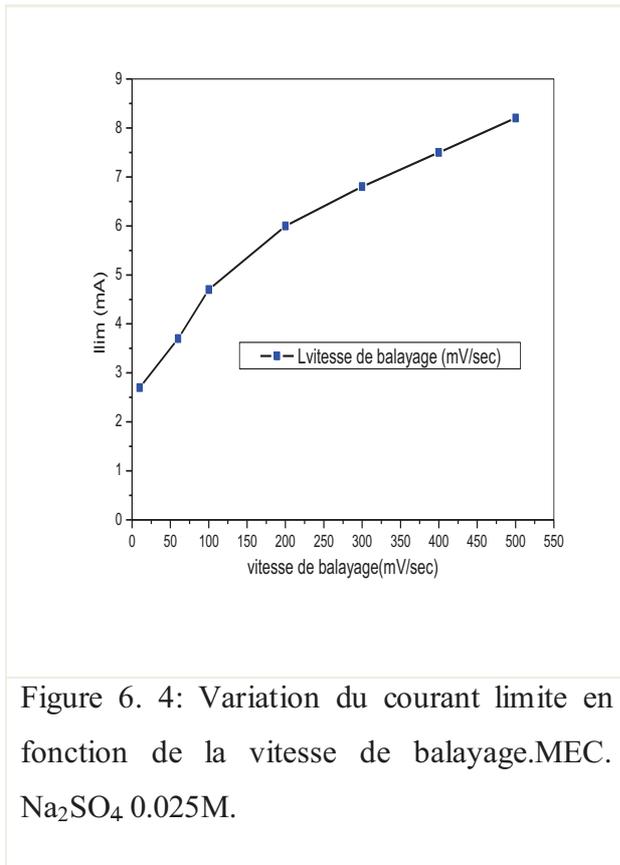


Figure 6. 4: Variation du courant limite en fonction de la vitesse de balayage.MEC. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.025M.

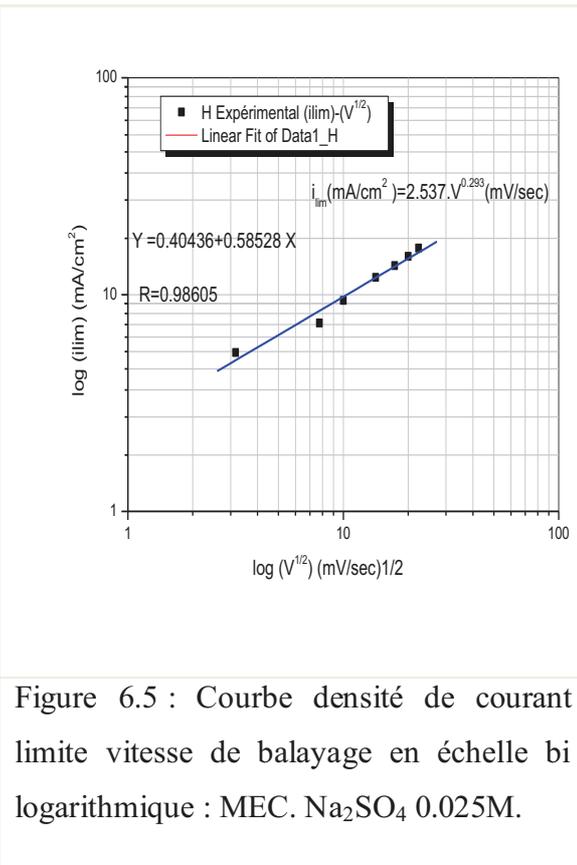


Figure 6.5 : Courbe densité de courant limite vitesse de balayage en échelle bi logarithmique : MEC. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.025M.

## Chapitre 6:

### Etude de la polarisation de concentration et la dissociation de l'eau : I-V

---

#### Relation de de $I_{lim}$ et la vitesse de balayage :

La figure 6.4 montre l'effet de la vitesse de balayage sur le courant limite pour le système électrochimique suivant :



La représentation des résultats densité de courant limite et racine carré de la vitesse de balayage ( $v^{1/2}$ ) dans l'échelle bi logarithmique pour le système ci-dessus (Fig.6.5) donne la relation suivante :

$$Y = 0.40436 + 0.58528 X$$

$$\text{Donc : } \text{Log } i = 0.40436 + 0.58528 \text{ Log } v^{1/2}$$

On obtient la relation suivante entre la densité de courant limite et la vitesse de balayage :

$$i_{lim}(\text{mA/cm}^2) = 2.537 * v^{1/3} \quad (\text{mV/sec}) \quad (\text{Eq.6.1})$$

#### 6.1.2 Effet de la vitesse de balayage (mode Galvanostatique )

Afin de déterminer la vitesse de balayage à appliquer dans cette méthode des essais de tracés des courbes par la méthode linéaire sweep voltamétrie ont été conduit pour le même système en mode Galvanostatique en faisant varier la vitesse de balayage et on maintenant les paramètres ; concentrations , nature de l'électrolyte , température constants et sans agitation.

Une recherche bibliographique (Taky 1991, Taky et al. 1992 ; Pivovarov N.Ya et al 2001 ; Moon et al .2001; Pismenskaya et al. 2001) nous a permis de choisir une gamme de vitesse de balayage de 10 – 300  $\mu\text{A}/\text{sec}$ . Aussi ce mode est le plus appliqué dans la pluparts des travaux bibliographiques que le mode potentiostatique normale.

La figure 6.6 représente la courbe courant potentiel obtenue pour la gamme de vitesse de balayage de 10 $\mu\text{A}/\text{sec}$ .

Pour la vitesse de balayage, plus elle est lente, plus on s'approche de l'état stationnaire. Pour une vitesse de 20 $\mu\text{A}/\text{cm}^2/\text{sec}$  nous avons remarqué une bonne reproductibilité des résultats.

L'application de la méthode linéaire sweep voltammétrie, en mode galvanostatique pour cette gamme 10-300 $\mu\text{A}/\text{sec}$  donne la même forme de la courbe de polarisation ainsi que le courant limite ne dépend pas de la vitesse de balayage pour cette gamme de vitesse de balayage. Sur la base de ce résultat et suite à la reproductibilité des résultats, la vitesse de balayage est fixée à 10  $\mu\text{A}/\text{sec}$  lors de l'étude de l'effet des paramètres ; concentration, nature

## Chapitre 6:

### Etude de la polarisation de concentration et la dissociation de l'eau : I-V

de l'électrolyte et l'addition d'un électrolyte faible sur les courbes de polarisation et sur le courant limite.

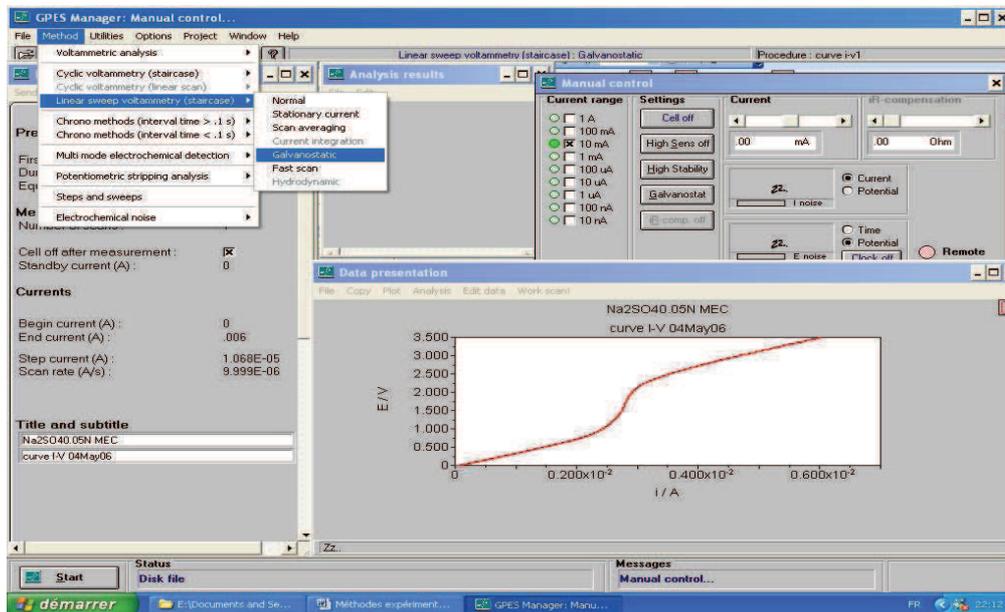


Figure 6.6. : Courbe I-V obtenue par la méthode Linear sweep voltammétrie en mode galvanostatique pour le transfert de  $\text{Na}^+$ . La Membrane échangeuse de cations (CMX) vitesses de balayage  $10\mu\text{A}/\text{sec}$ .  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.025M, sans agitation.  $t = 23^\circ\text{C}$ .

Les résultats obtenus sont :

- On peut conclure que le choix d'une vitesse de balayage fixe et faible lors de l'étude de la polarisation est très utile afin d'obtenir des courbes I-V à l'état stationnaire.
- L'utilisation d'un système électrochimique à quatre électrodes et le mode galvanostatique est préféré et aussi assez appliquée.
- Les vitesses de balayages importantes influent sur le courant limites et la reproductibilité des courbes I-V :
- Ce paramètre n'influe pas sur la pente de la région ohmique de la courbe I-V.

### Détermination de l'épaisseur de la couche limite

Si on suppose que le courant critique est un courant de diffusion, on peut calculer l'épaisseur de la couche non agitée qui s'établit à l'interface de la membrane à partir de l'expression théorique du courant critique (Chap.3) donnée par la théorie classique.

## Chapitre 6:

### Etude de la polarisation de concentration et la dissociation de l'eau : I-V

Selon la théorie Nernst classique de la couche de diffusion, la densité de courant limite (LCD),  $i_{lim}$ , est liée à l'épaisseur de la couche limite de diffusion par l'équation suivante Eq. 6. (Peers 1956 ; Rosenberg & Tirrell 1957; 1997; Krol et al 1999):

$$i_{lim} = \frac{D \cdot |z_+| \cdot \nu_+ \cdot F}{\delta \cdot (t_+ - t_-)} \cdot C \quad \text{Eq.6. 2}$$

LCD peut généralement être obtenu à partir de la courbe courant-potentiel. Cette courbe est représentée par la figure. 6.6. Dans le cas de cette figure, la densité de courant limite est d'environ  $52 \text{ A m}^{-2}$ . Ainsi, nous pouvons obtenir la valeur de l'épaisseur de la couche limite de diffusion selon l'équation. (24), à savoir,  $\delta = 1,9 \times 10^{-4} \text{ m}$ .

Avec

$$C = 0.025 \text{ M} = 2.5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$$

D Coefficient de diffusion de l'électrolyte de type 1-2 tel que le sulfate de sodium  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

$$D = \frac{3 \cdot D_+ \cdot D_-}{2 \cdot D_- + D_+}$$

$$D_+ = 1.33 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

$$D_- = 1.06 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

$$D = 1.2259 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\bar{t}_+ = 1 \text{ et } t_+ = 0.4$$

Pour le courant limite  $i_{lim} = 5.2 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$

On obtient :  $\delta_{lim} = 1.8958 \cdot 10^{-2} \text{ cm} = \mathbf{189.58 \mu\text{m}}$ .

Dans la littérature, la valeur de l'épaisseur de la couche limite déterminé à partir des courbes courant potentiel est comprise dans la gamme  $135\text{-}350 \mu\text{m}$  (Indusekhar & Kkrishnaswamy 1983 ; Taky 1991 ; Krol .1997 ; Choi et al.2001 ; Pis'menskaya et al 2012 ).

Pour une solution de nature et de concentration donnée, l'épaisseur de la couche de polarisation de concentration dépend seulement de la vitesse d'agitation. Le processus d'agitation cause une diminution de l'épaisseur de la couche de polarisation de concentration et par conséquent une augmentation de la valeur de la densité de courant limite.

## Chapitre 6:

### Étude de la polarisation de concentration et la dissociation de l'eau : I-V

#### 6.2 INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DE L'ELECTROLYTE SUR LES COURBES DE POLARISATION

La procédure expérimentale (chapitre 5.2) est appliquée en changeant la concentration de la solution de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  dans la cellule. L'application d'un courant électrique allant de 0 à 6mA ayant un incrément de 0.01mA et une vitesse de balayage fixe égale à  $10\mu\text{A}/\text{sec}$  au système électromembranire (Fig.5.1) et la mesure de la ddp transmembranaire correspondante à chaque incrément donne la courbe I-V (Fig.6.7).

La même procédure expérimentale est répétée pour les systèmes ayant les configurations ci-dessous afin d'obtenir leurs courbes I-V :

$\text{Na}_2\text{SO}_4$	0.01 N	/ CMX /	0.01 $\text{Na}_2\text{SO}_4$
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	0.05N	/CMX /	0.05 $\text{Na}_2\text{SO}_4$
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	0.1N	/ CMX /	0.1 $\text{Na}_2\text{SO}_4$

La figure 6.7 montre les courbes I-V et i-R mesurées avec ces systèmes. La densité de courant limite est mesurée à partir de la première dérivée de la courbe I-V (**Bobreshova. et al.1995 ; Moon et al. 2001 ;** ). Le tableau 6.2 donne les valeurs de  $\Delta R$ ,  $\Delta V$  et celles de  $R_1$  caractéristiques des courbes i-R.

On constate les observations suivantes :

1. La densité du courant limite augmente quand la concentration augmente.
2. La longueur du plateau( $\Delta R$  ;  $\Delta V$ ) décroît avec l'augmentation de la concentration.
3. La pente de la région ohmique ( $R_1$ ) augmente avec la concentration.

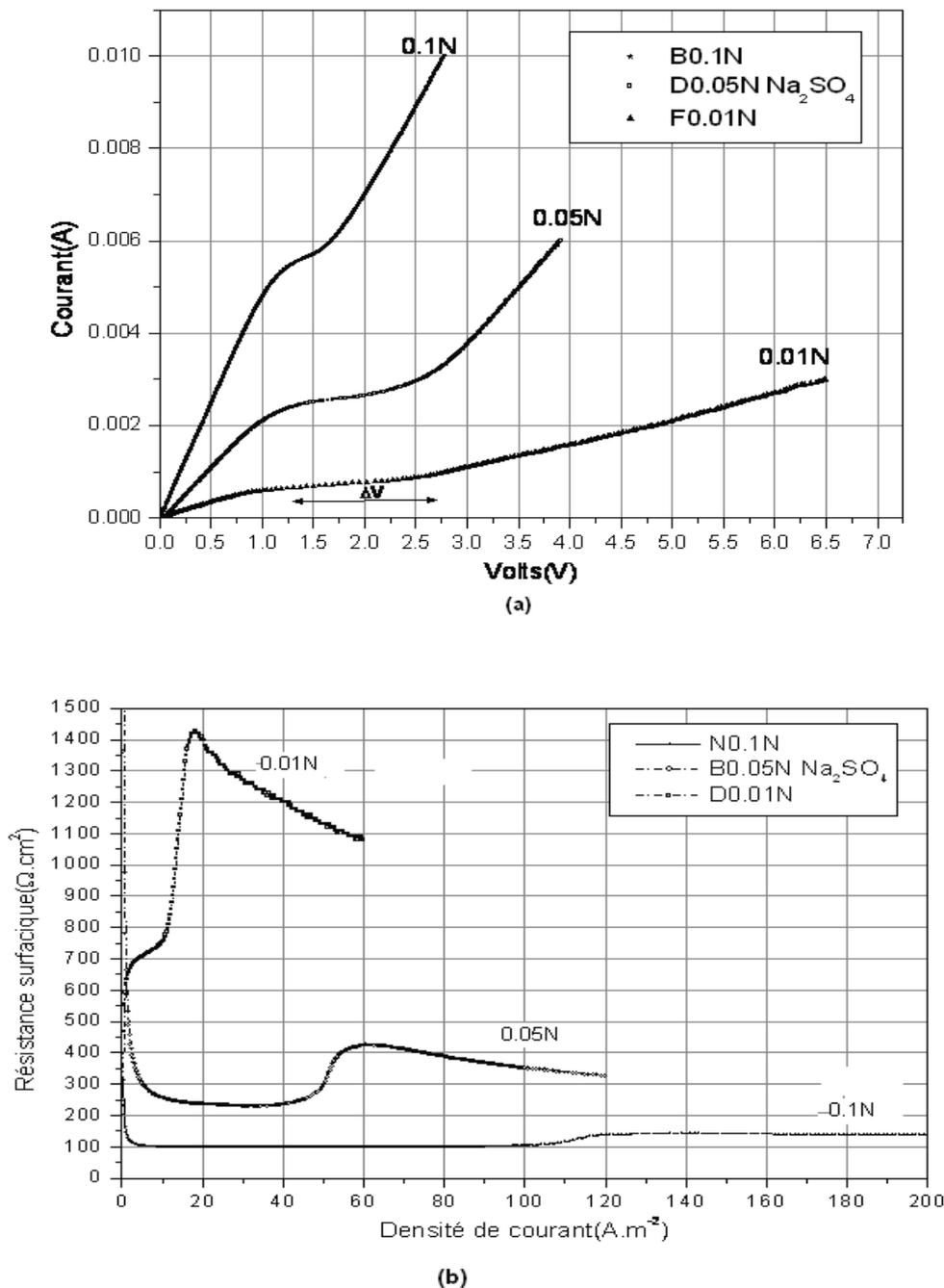
L'influence de la concentration de la solution de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  sur les courbes courant-potentiel de la membrane (CMX) est visible sur les figures (Fig.6.7.a et Fig.6.7.b). La valeur de la densité de courant limite augmente avec la concentration de la solution (tableau 6.2) parce qu'aux plus fortes concentrations, il est plus difficile d'atteindre la valeur de concentration zéro à la surface de la membrane sur le compartiment dilué. En outre, la figure 6.8 montre que la longueur du plateau diminue lorsque la concentration augmente, ce même effet a également été observé par plusieurs travaux bibliographiques (**Sata et al. 1969 ; Khedr et al. 1978 ; 1981 ; Barragan & Ranz 1998 ; Taky 1991 ; Krol et al. 1999 ; Moon et al .2001**).

Les valeurs de  $i_{lim}$  sont obtenues par la méthode de la première dérivée de la courbe I-V, pour la membrane CMX, aux différentes concentrations (0.01 ; 0.05 et 0.1N) de la solution d'électrolyte  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et en absence de l'agitation.

## Chapitre 6:

### Etude de la polarisation de concentration et la dissociation de l'eau : I-V

Si, dans un procédé d'électrodialyse la densité de courant appliquée est supérieure à la valeur limite, les problèmes opérationnels tels que la précipitation des sels inorganiques sur la surface de la membrane, la destruction des membranes et une augmentation dans la consommation d'énergie peut avoir lieu. Ces problèmes résultent en une diminution de l'efficacité du processus.



**Figure 6.7 :** Les Courbes (a) courant ddp transmembranaire (b) densité de courant résistance (i-R) de la membrane CMX en contact avec la solution Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aux différentes concentrations. La surface de la membrane utile de 0.5cm<sup>2</sup>. La vitesse de balayage 20  $\mu\text{A}/\text{sec} \cdot \text{cm}^2$ .

## Chapitre 6:

### Étude de la polarisation de concentration et la dissociation de l'eau : I-V

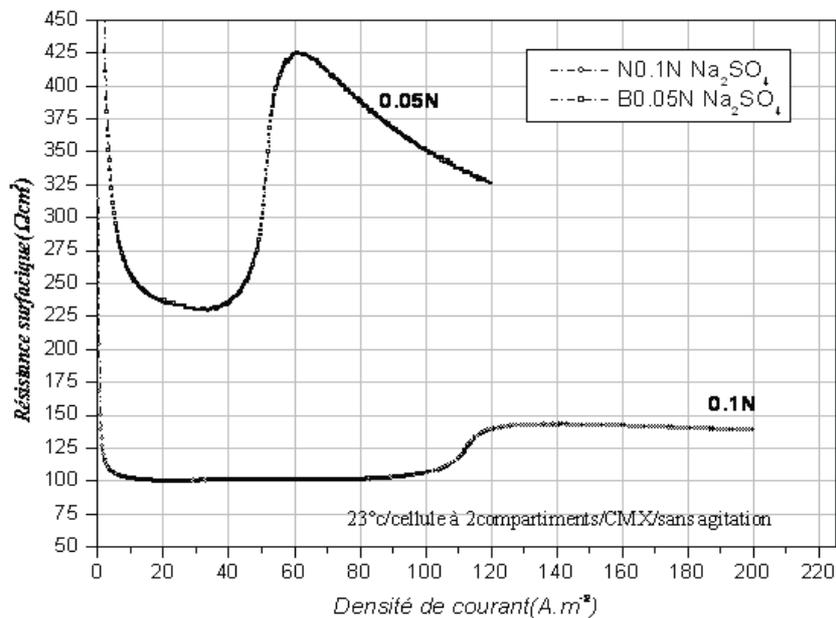


Figure 6.8 : Effet de la concentration de l'électrolyte sur la longueur du palier de la Courbes densité de courante résistance (i-R) de la membrane CMX, la solution  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $20 \mu\text{A}/\text{sec}.\text{cm}^2$

Tableau 6.2 : Les valeurs caractéristiques des courbes I-V et des courbes I-R (Membrane CMX) électrolyte  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ;  $20 \mu\text{A}.\text{cm}^{-2}/\text{sec}$ .

Concentration de l'électrolyte( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )	0.01N(0.005M)	0.05N (0.025M)	0.1N (0.05M)
Densité de courant limite ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )	1.56	5.2	11.3
$I_{\text{lim}}/C$ ( $\text{mA}.\text{mol}^{-1}.\text{cm}$ )	0.312	0.208	0.226
$R_1$ ( $\text{Ohm}.\text{cm}^2$ )	750	250	100
$\Delta R$ ( $\text{Ohm}.\text{cm}^2$ )	650	200	40
$\Delta V$ (Volts)	1.014	1.04	0.452

Les valeurs caractéristiques des courbes I-R. Les valeurs ;  $\Delta R$  et  $R_3/R_1$  des courbes I-R décroît avec l'augmentation de la concentration ionique (tableau 6.2).

Plusieurs chercheurs ont étudié l'effet de la nature des électrolytes sur le comportement de la polarisation de concentration (**Rubinstein & Maletzki 1991, Sata et al.1969 Taky et al.1992 ; Krol et al 1999; Choi et al.2001**)

A partir des résultats rassemblées sur le tableau 6.2 on remarque que la polarisation de concentration est plus marquée ( $i_{\text{lim}}$  faible) avec la solution électrolytique dont la

## **Chapitre 6:**

### **Étude de la polarisation de concentration et la dissociation de l'eau : I-V**

---

concentration est faible. Ceci peut s'expliquer ainsi, pour ces concentrations l'interface membrane- solution s'appauvrit plus vite que pour les concentrations élevées. Les valeurs de  $\Delta R$  représentent l'énergie nécessaire pour vaincre la couche limite de diffusion (comme la longueur du  $\Delta V$  sur la courbe I-V).

- Ce résultat est aussi obtenu par les auteurs (**Yamane et al. 1969 ; Khedr et al. 1978 ; 1981 ; Park et al.2002 , Dlugolecki 2009**).

#### **6.2.1 Détermination de la relation ( $i_{lim}$ -C) .**

La relation de  $I_{lim}$  avec la concentration a été étudiée par Plusieurs chercheurs (**Sata et al 1969 ; Khedr et al. 1978 ; 1981 ;Barragan.et al. 1998 ; 2002; Kontturi et al. 1994 ;Wang et al. 1996 ; Strathmann et al .2006 ;Bouhidel & Oulmi 2000, Tanaka 2007 ; Dlugolecki 2009**) et autres. La relation  $i_{lim}$ -C dépend du système étudié et c'est une relation de la forme de puissance :

$$i_{lim} = mC^n$$

Où  $m$  et  $n$  sont des coefficients qui dépendent de plusieurs paramètres expérimentaux tels que ; la vitesse de l'agitation, la géométrie de la cellule, la nature de l'électrolyte et de la gamme de concentration.

Afin d'obtenir la relation courant limite concentration propre à notre système et sous nos conditions expérimentales la représentation des valeurs  $i_{lim}$  en fonction de la Concentration dans l'échelle en coordonnées bi-logarithmique est donné sur la figure 6.9.

Le fitting des données expérimentales  $I_{lim}$  et  $C$  à l'aide du logiciel graphique origin 7.5 comme illustrés figure (6.9) donne une relation linéaire avec un coefficient de corrélation linéaire ( $R^2= 0.98$ ) et la forme de l'équation est :

$$Y (A/cm^2)= A + B * X(\text{eq./cm}^3) = 1.4793 + 0.86672 * X.$$

Pour notre système expérimentale ;la relation entre la densité de courant limite ( $A/cm^2$ ) et la concentration de la solution ( $\text{eq/cm}^3$ ) pour la membrane échangeuse de cations (CMX) est exprimée par l'équation suivante:

$$i_{lim} = 30.15. C^{0.865}$$

L'équation  $i_{lim}$  -C introduite en se basant sur le modèle classique ou celui de Nernst-diffusion indique que la densité de courant limite ( $i_{lim}$ ) est proportionnel à la première puissance de la concentration (Chap.3). Cependant la figure 6. 9 et l'équation  $i_{lim}$ - C montre que la puissance  $n$  est inférieure à 1.Un résultat similaire est aussi obtenu par les auteurs (**Khedr.et al .1978 ; Konturi et al .1994 ; 1981 ; Tanaka 2007**).

## Chapitre 6:

### Étude de la polarisation de concentration et la dissociation de l'eau : I-V

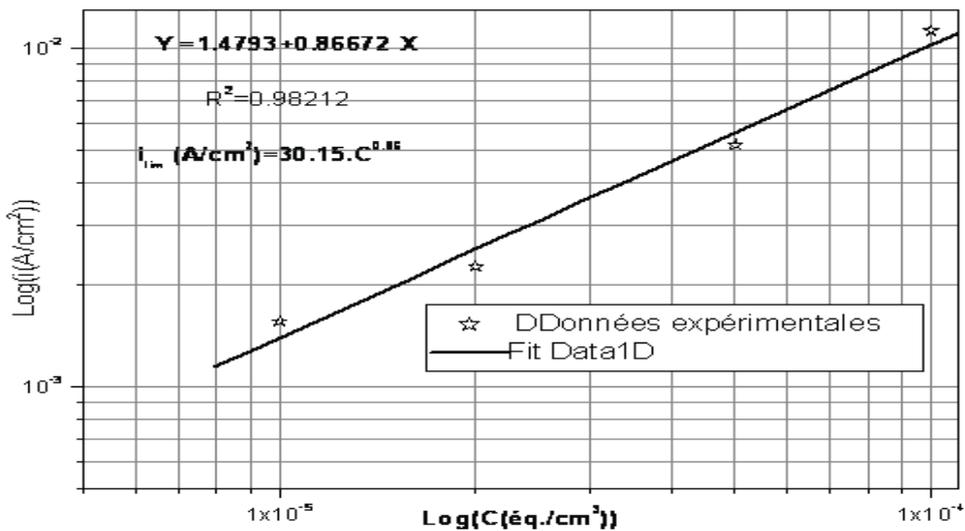


Figure 6.9 : Densité de courant limite  $i_{lim}$  en fonction de la concentration externe de l'électrolyte Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et en absence de l'agitation. Membrane CMX.

### 6.3 . INFLUENCE DE LA NATURE DE L'ELECTROLYTE SUR LES COURBES DE POLARISATION .

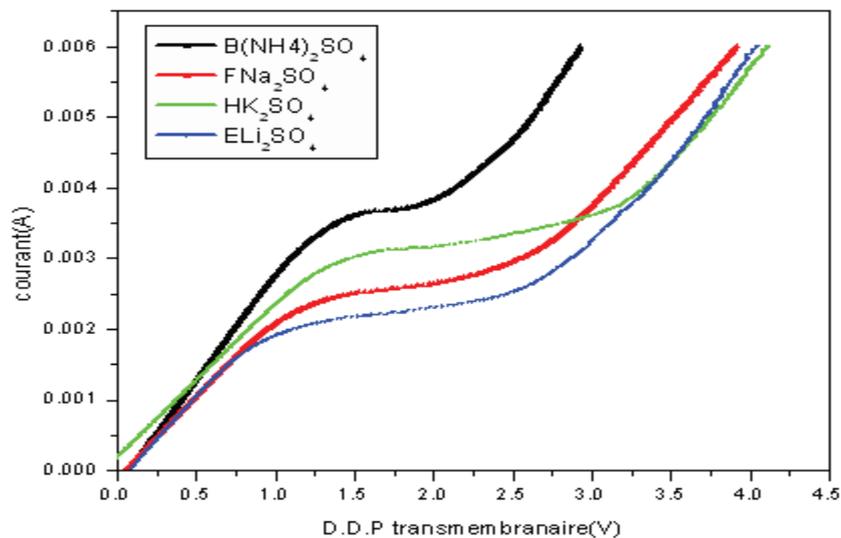


Figure 6.10 : L'effet de la nature du contre ion sur les courbes I-V membrane CMX la concentration de l'électrolyte 0.05N.  $20 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2} / \text{sec}$ .

## Chapitre 6:

### Étude de la polarisation de concentration et la dissociation de l'eau : I-V

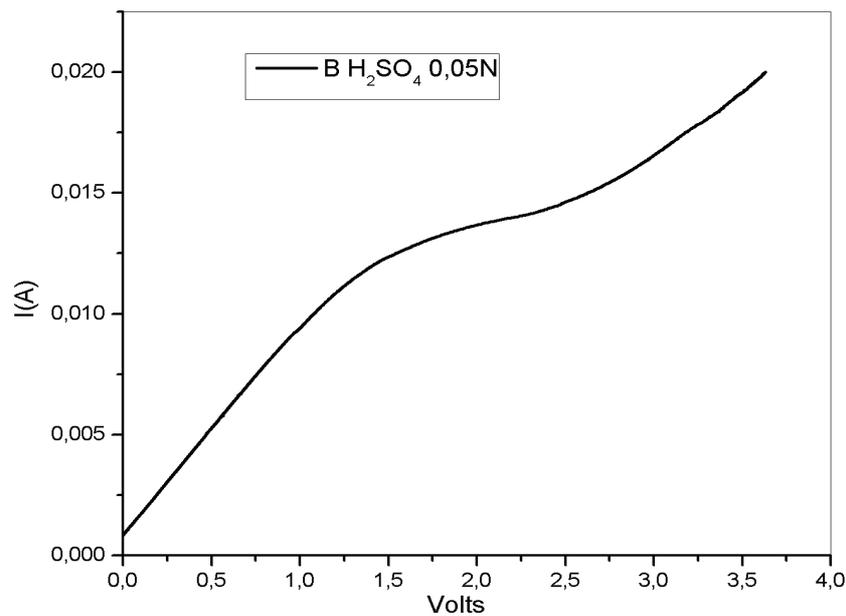


Figure 6.11 : Courbe courant- ddp transmembranaire du système :  
 $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.05N/CMX / 0.05N  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $20\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}/\text{sec}$ .

**Tableau 6.3 :** Effet de la nature du contre-ion sur la densité de courant limite de la membrane CMX prélevées dans les milieux  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  et  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  à 0.05N.

**Tableau 6.3 :** Densité de courant limite propre à chaque ions .Membrane CMX .

Ion	$\text{H}^+$	$\text{Li}^+$	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{NH}_4^+$
$I_{\text{lim}}(\text{mA})$	13.96	2.2	2.6	3.14	3.69
$I_{\text{lim}}(\text{mA}/\text{cm}^2)$	27.92	4.4	5.2	6.28	7.38

L'ordre est :  $i_{\text{lim}}(\text{H}^+) \gg i_{\text{lim}}(\text{NH}_4^+) > i_{\text{lim}}(\text{K}^+) > i_{\text{lim}}(\text{Na}^+) > i_{\text{lim}}(\text{Li}^+)$

Les résultats présentés dans le tableau (6.3) sont en accord avec plusieurs travaux bibliographiques réalisés sur l'effet de la nature du contre-ion sur la densité de courant limite pour diverses membranes commerciales. Les auteurs (Sata et al. 1969 ; Choi et al.2001 ; Chamoulaud & Bélanger et al. 2005) ont également montré que la densité de courant limite de la membrane CMX dépend de la nature du contre-ion. Les auteurs ont lié cette dépendance à la différence de la conductivité ionique de la solution.

La valeur de la densité de courant limite, en se basant sur l'équation de la théorie classique (Eq.6.1), est bien une fonction de la nature et de la concentration de la solution externe et de l'épaisseur des couches de polarisation de concentration.

## Chapitre 6:

### Étude de la polarisation de concentration et la dissociation de l'eau : I-V

#### 6.3.1 Comparaison des courbes de polarisation pour les contre-ion $\text{NH}_4^+$ et $\text{K}^+$

Les systèmes étudiés sont :

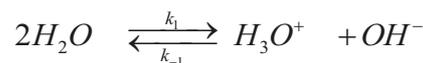
$\text{K}_2\text{SO}_4$ 0.05N	/CMX/	0.05N $\text{K}_2\text{SO}_4$
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 0.05N	/CMX/	0.05N $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

Les courbes I-V (6.11 a) et les courbes R-I (6.11 b) montrent la différence de la longueur du palier entre les deux contre ions .

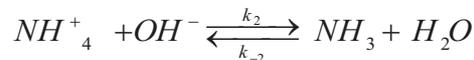
Nous savons que les ions  $\text{NH}_4^+$  et  $\text{K}^+$  ont des mobilités très voisines (**Bard & Faulkner 1983**). Comme le co-ion est identique, les sulfates, on doit s'attendre à des courbes I-V identiques, car on le même écart entre les nombre de transports ( $\overline{t}_+ - t_+$ ) pour les deux contre ions. Cependant, l'expérience n'est pas conforme à ces prévisions :  $\text{NH}_4^+$  donne un  $I_{\text{lim}}$  plus élevé et un plateau plus court. Le caractère acide faible de l'ion ammonium pourrait expliquer cette différence. Au voisinage de la polarisation l'ion acide se dissocie partiellement pour libérer des protons. Nos prochains résultats, consacrés aux effets des électrolytes faibles et aux tampons, confirment cette hypothèse de la dissociation prématurée des acides faibles.

L'écart entre les deux courbes I-V propre aux deux contre ions  $\text{NH}_4^+$  et  $\text{K}^+$  (Fig.6.11) traduit un phénomène de dissociation de l'eau dû au caractère acide du contre ion. Ceci peut s'expliqué ainsi :

Pour le système contenant  $\text{K}_2\text{SO}_4$  . on a l'équilibre de la dissociation de l'eau :



Pour le système contenant  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  il y a aussi l'équilibre suivant :



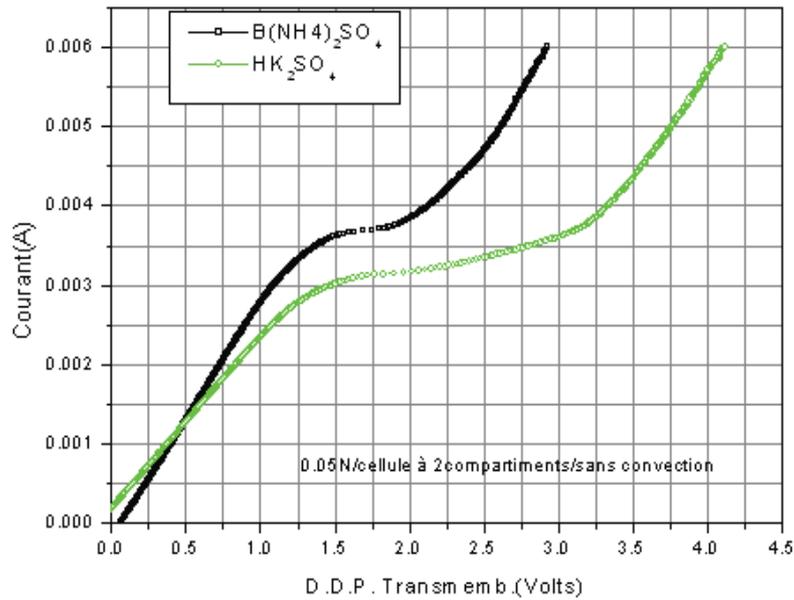
Ceci ce traduit par la contribution des protons au courant dans la région 3 suite au déplacement de l'équilibre de dissociation de l'eau dans le sens direct et la réduction de la longueur du palier est aussi obtenue (Fig.6. 11).

Les travaux bibliographiques des auteurs Oda et Tanaka (Oda & Tanaka 1968) trouvent que pour le contre ion  $\text{NH}_4^+$  il ya plus de dissociation de l'eau.

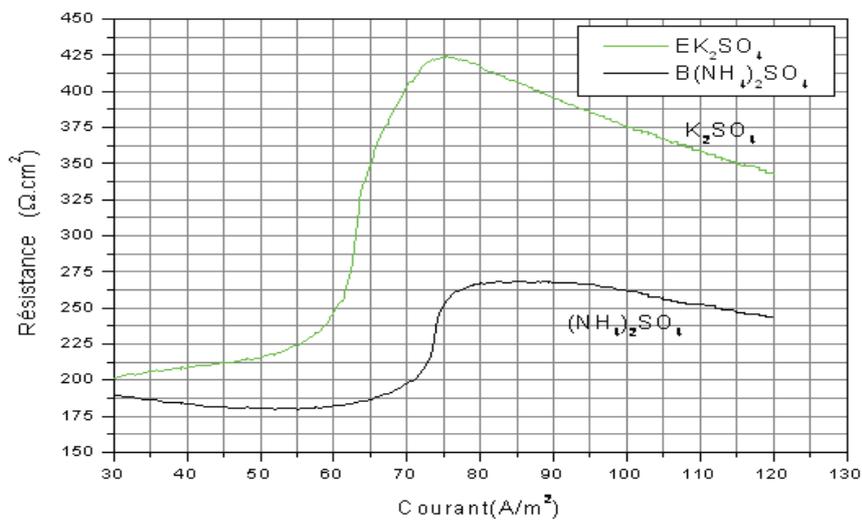
Les auteurs (**Elattar et al. 1998**) dans leur étude comparative de plusieurs contre ions et types de membranes trouvent que la longueur du palier ne dépend que de la nature de l'électrolyte et de celle de la membrane.

## Chapitre 6:

### Étude de la polarisation de concentration et la dissociation de l'eau : I-V



(a)



(b)

Figure 6.11 : Comparaison des contre ions  $NH_4^+$  et  $K^+$  ; La membrane CMX, la concentration de l'électrolyte 0.05N

(a) Comparaison des courbes I-V des contre ions  $NH_4^+$  et  $K^+$

(b) Comparaison des courbes R-I pour les deux contre-ions  $NH_4^+$  et  $K^+$

## Chapitre 6:

### Etude de la polarisation de concentration et la dissociation de l'eau : I-V

#### 6.3.2 Nature du contre ion et Bruit électrique.

Il est observé que les deux premières régions des courbes I-V sont lisses (sans bruit) par contre la troisième région est caractérisée par de considérables oscillations (avec bruit). La première dérivée de la courbe I-V traduit clairement cette observation (Fig 6.12) Ce bruit peut être une indication de la présence d'instabilités de transport d'ions dans cette région ou de réaction chimiques caractéristique à l'électrolyte (contre-ion ou co-ion) conduisant à d'autres mécanismes de transport d'ions. Les résultats obtenus sur la nature du contre ion et le bruit électrique dans région 3 seront présentés au chapitre suivant.

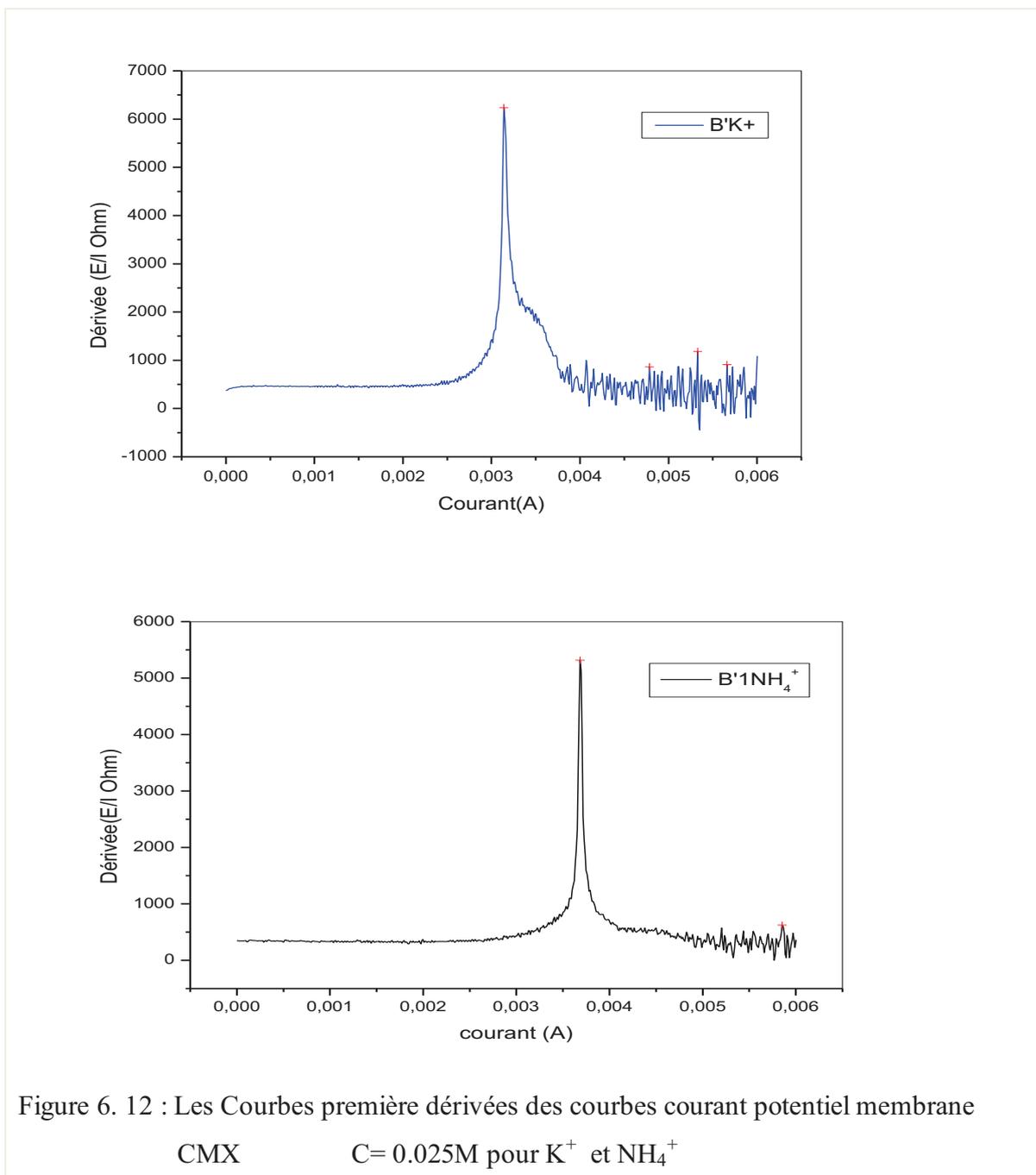


Figure 6. 12 : Les Courbes première dérivées des courbes courant potentiel membrane

CMX

C= 0.025M pour K<sup>+</sup> et NH<sub>4</sub><sup>+</sup>

## **Chapitre 6:**

### **Étude de la polarisation de concentration et la dissociation de l'eau : I-V**

#### **6.4 EVALUATION DE LA CONTRIBUTION DES IONS $H^+$ DANS LE TRANSPORT DU COURANT SUPRACRITIQUE POUR LES DEUX CONTRE IONS $NH_4^+$ ET $K^+$ .**

L'apparition du courant overlimiting a été attribuée à la dissociation de l'eau, qui a été observée par des variations de pH durant le dessalement par les membranes échangeuses d'anions. Des Protons et d'ions hydroxydes sont générés et transportés dans une couche de dissociation de l'eau qui se forme entre la membrane échangeur d'ions la couche limite. Cependant, la dissociation de l'eau suffisamment efficace pour provoquer le courant supracritique ne peut être atteint que si la membrane contient des groupes ioniques qui catalysent la dissociation de l'eau par des réactions de protonation-déprotonation. L'utilisation de bilans de masse détaillée pour les membranes échanges de cations et anions (contenant des groupes ioniques qui ne catalyse pas la dissociation de l'eau), les auteurs Krol et al (**Krol et al.1997, 1999**) vérifient que la majorité du transport d'ions se produit par un mécanisme différent. En fait, ils ont aussi constaté qu'il y a aucune perte de perméabilité sélective de la membrane, ce qui exclut la présence de transporteurs de charges supplémentaires.

Utilisation de membranes échangeuses de cations (**Choi et al.2001; Tanaka. 2007**) a également montré que la contribution de la dissociation de l'eau au courant supracritique est très faible. Seule la présence sur la surface de la membrane échangeuse de cations d'ions métallique tels que ;  $Al^{3+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  et qui sont capables de former des hydroxydes peut conduire à une forte dissociation de l'eau. L'ampleur de dissociation de l'eau ainsi dépend également de la concentration du métal des ions.

L'évaluation de la contribution des ions  $H^+$  au courant supracritique à partir de la courbe courant potentiel pour les deux cations  $K^+$  et  $NH_4^+$  a été réalisée. L'application de la relation courant –potentiel (Chap.2) donnée par les auteurs V.I Zabolotsky et al. (**Zabolotsky et al. 2008**) aux résultats expérimentales permet d'obtenir la valeur du courant des ions  $H^+$  ( $i_{H^+}$ ) et de déduire la valeur du courant d'exaltation ( $i_{exal.}$ ).

##### **6.4.1 Détermination de l'expression de la courbe i-v.**

Le fitting de nos résultats expérimentales courant - potentiel à l'aide du logiciel graphique origin 7.5 et l'application du modèle de **Zabolotsky et al. (Zabolotsky et al.2008)** nous permet d'évaluer pour chaque valeur de potentiel les composantes du courant expérimental. Ces composantes sont ; le courant partiel des ions  $H^+$  ( $i_{H^+}$ )(Eq. ) issus de la dissociation de l'eau ; le courant du contre ions sans exaltation ( $i_{exp.} - i_{H^+}$ ) et le courant

## Chapitre 6:

### Etude de la polarisation de concentration et la dissociation de l'eau : I-V

d'exaltation dus au champ électrique généré par les ions produits lors de la dissociation de l'eau i<sub>exal</sub> (Eq.4. ).

Pour chaque valeur de potentiel ΔV le courant i<sub>exp.</sub> est la somme du courant du contre ion sans exaltation et le courant des H<sup>+</sup> (i<sub>H<sup>+</sup></sub>).Le courant du contre ions sans exaltation contient le courant d'exaltation (i<sub>exal</sub>).

Selon le modèle de Zabolotskii et al. (Zabolotskii et al.2008), l'expression de la courbe courant potentiel de type S est de la forme suivante :

$$I = a_1 \cdot \frac{\exp(a_2 \cdot \Delta v) - 1}{\exp(a_2 \cdot \Delta v) + 1} + a_3 \cdot (\exp(a_4 \cdot \Delta v) - 1) \quad (6.4.1)$$

Où a<sub>1</sub>, a<sub>2</sub>, a<sub>3</sub> et a<sub>4</sub> sont des coefficient et I et V sont respectivement le courant et la différence de potentiel transmembranaire mesuré.

Cette équation est appliquée par les auteurs (Zabolotskii et al.2008) lors de l'étude du transport de masse de NaCl à travers la membrane échangeuse de cation MK-40 et l'évaluation du courant des ions issus de la dissociation de l'eau. Le terme exprimé par l'équation ci-dessous indique la contribution des protons issue de la dissociation de l'eau.

$$i_{H^+} = a_3 (\exp(a_4 \Delta v) - 1) \quad (6.4.1 a)$$

Le fitting des résultats expérimentaux propres aux deux électrolytes (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sont représentés sur les figures 6.13 et 6.14.

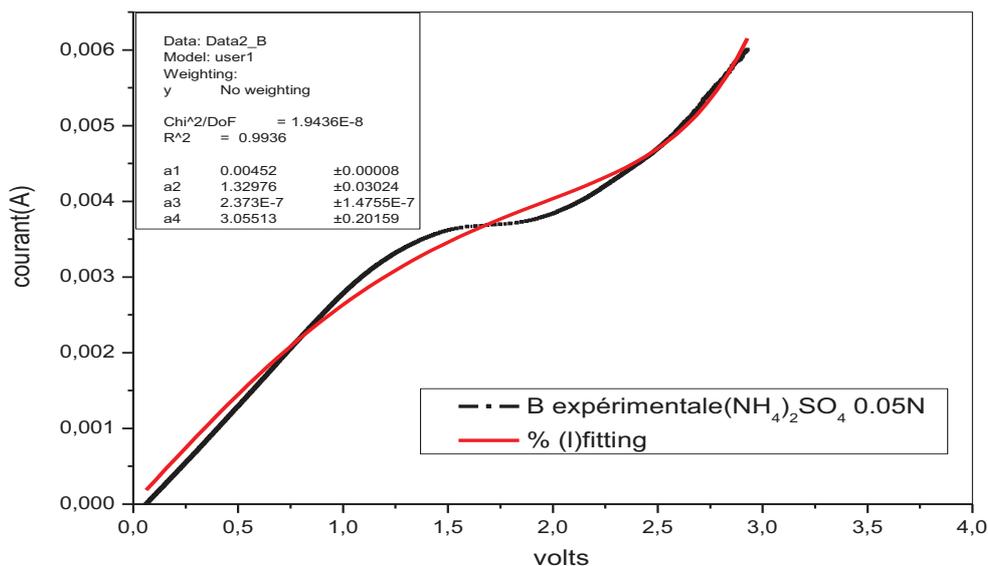


Figure 6.13 : Courbe Courant-potential de la membrane CMX et 0.05N (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.05N /CMX/ 0.05N (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

## Chapitre 6:

### Étude de la polarisation de concentration et la dissociation de l'eau : I-V

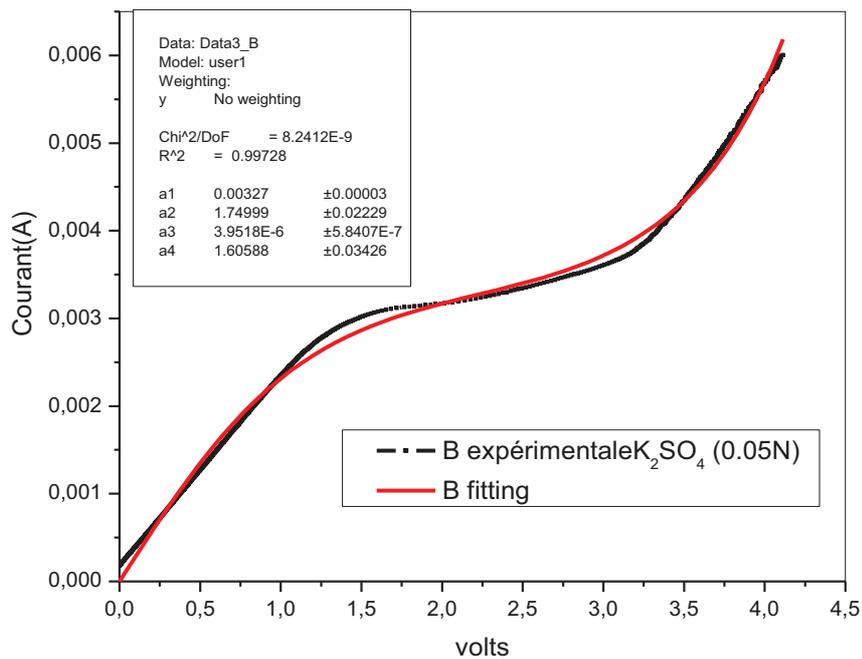


Figure 6. 14 : Courbe Courant-potentiel de la membrane CMX et 0.05N  $K_2SO_4$

$K_2SO_4$  0.05N /CMX/ 0.05N  $K_2SO_4$

Tableau 6. 4 : Expressions des équations de la courbe I-V expérimentales pour les électrolytes :  $(NH_4)_2 SO_4$  et  $K_2SO_4$

Electrolyte	Equation de la courbe I-V et coefficient de corrélation $R^2$
$(NH_4)_2 SO_4$	$I = 4.52 \cdot 10^{-3} \frac{\exp(1.32976\Delta v) - 1}{\exp(1.32976\Delta v) + 1} + 2.373E-7(\exp(3.05513\Delta v) - 1)$ $R^2 = 0.9936$
$K_2SO_4$	$I = 3.27 \cdot 10^{-3} \frac{\exp(1.74999\Delta v) - 1}{\exp(1.74999\Delta v) + 1} + 3.9518E-6(\exp(1.60588\Delta v) - 1)$ $R^2 = 0.99728$

Les équations obtenues ainsi que les coefficients de corrélation pour les deux électrolytes sont données sur le tableau 6.4

## Chapitre 6:

### Etude de la polarisation de concentration et la dissociation de l'eau : I-V

#### 6.4.2 Evaluation de la contribution des protons au le courant supracritique ( $i_{H^+}$ ).

Les figures (Fig.6.15 et Fig 6.16) montrent le courant partiel des ions ( $i_{H^+}$ ) calculée à chaque valeur de potentiel et pour l'ion  $NH_4^+$  et  $K^+$  respectivement.

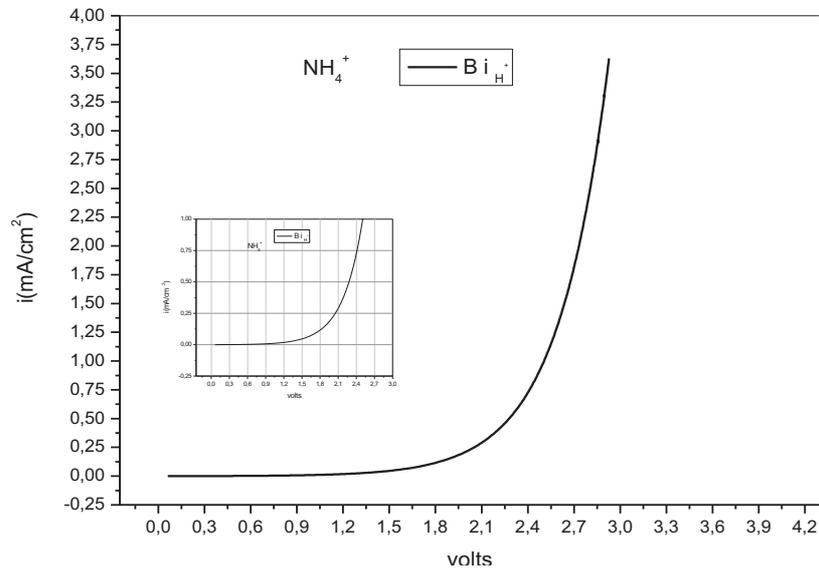


Figure 6.15 : Les courbes courant Partiel des ions  $H^+$  ( $i_{H^+}$ )- potentiel pour le système électromembranaire : 0.025 M  $(NH_4)_2SO_4$  /CMX/0.025 M  $(NH_4)_2SO_4$  /.

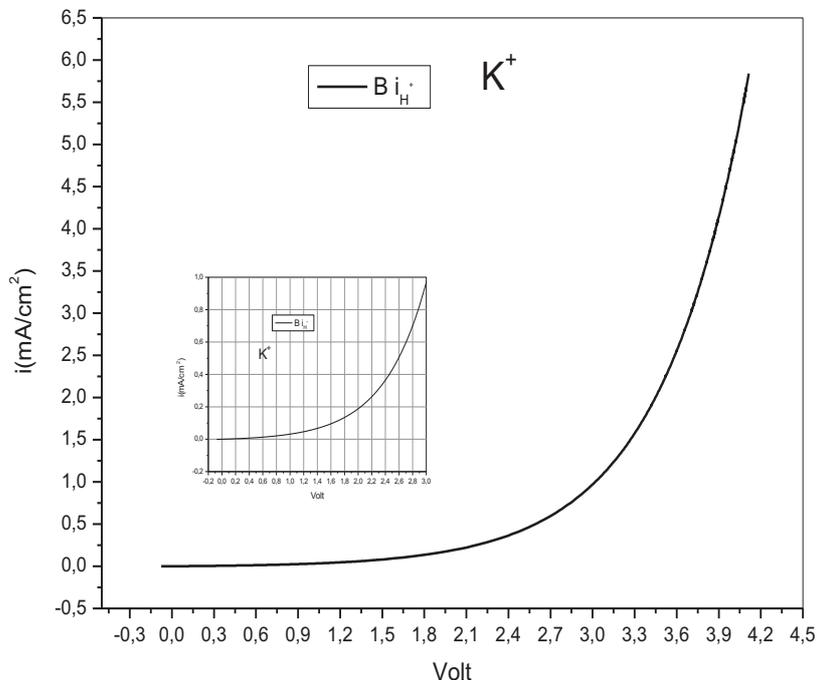


Figure 6.16 : Les courbes courant Partiel des ions  $H^+$  ( $i_{H^+}$ )- potentiel pour le système électromembranaire: 0.025 M  $K_2SO_4$ /CMX/0.025 M  $K_2SO_4$  /.

## Chapitre 6:

### Étude de la polarisation de concentration et la dissociation de l'eau : I-V

La contribution des ions  $H^+$  est très faibles pour les deux contre ions aux potentiel faibles (V) inférieurs à 1V .Elle est de  $0.03\text{mA/cm}^2$  pour  $K^+$  et de  $0.01\text{mA/cm}^2$  pour  $NH_4^+$  (Fig.6.15 et Fig.6.16).

#### 6.2.3 Comparaison de la contribution des ions $H^+$ pour $NH_4^+$ et $K^+$

La Comparaison de la contribution de l'ion  $H^+$  dans le transport du courant supracritique pour les deux contre ions  $NH_4^+$  et  $K^+$

Tableau 6. 5 : Les Courant partiels ( $i_{H^+}$ ) pour le contre ion  $K^+$  et  $NH_4^+$ , MEC.

Electrolyte	Equation du courant dû aux ions $H^+$ ( $I_{H^+}$ )	Valeur et pourcentage du courant des ions $H^+$ ( $\text{mA/cm}^2$ ) pour le potentiel (V) :	
		2.5	2.9
$(NH_4)_2 SO_4$	$2.373E-7((\exp(3.05513\Delta v)-1))$	0.98 (8 %)	<b>3.34 (28%)</b>
$K_2SO_4$	$3.9518E-6((\exp(1.60588\Delta v)-1))$	0,42 (3.5%)	0,82 (7%)

Les calculs présentés dans ce tableau sont obtenues par l'application de l'équation obtenue par le fitting des résultats expérimentaux ; On constat que :

- Plus le potentiel augmente plus la contribution ions  $H^+$  au courant supracritique augmente pour les contre ions  $K^+$  et  $NH_4^+$  (Fig.6.15 et Fig.6.16).
- Pour une valeur de potentiel fixe, Cette contribution est plus importante pour l'ion  $NH_4^+$  que pour l'ion  $K^+$  (tableau 6.5).
- Pour une valeur du potentiel importante (région3)  $V = 2.9$  Volt, cette contribution est de 28% pour  $NH_4^+$  et de 7% pour  $K^+$ .

#### 6.2.4 Evaluation du courant d'exaltation (iexal.).

L'influence des produits de la dissociation de l'eau sur le transport des ions du sel peut être séparée en deux parties. Premièrement , le transport compétitive des ions  $H^+$  à travers la membrane diminue le nombre de transport des contre ions et deuxièmement le champ électrique des produits de la dissociation de l'eau (ions  $OH^-$  pour la MEC) est capable d'augmenté le transport des contre ions au-delà de la valeur limite .Nous calculons les contributions dues à l'effet d'exaltations à partir de la contribution des ions issus de la dissociation de l'eau. L'équation bien connue de Kharkats (**Kharkats, yu.I 1985 ;V.V.Nikonenko et al. 2010**) est

## Chapitre 6:

### Etude de la polarisation de concentration et la dissociation de l'eau : I-V

appliquée pour calculer la contribution de l'effet d'exaltation ( $i_{\text{exal}}$ ) au courant total pour chaque contre ions:

L'équation du courant d'exaltation pour une membrane échangeuse de cations est donnée par la relation suivant :

$$i_{\text{exal}} = \frac{D_i}{D_{\text{OH}^-}} \cdot i_{\text{H}^+} \quad (6.4.2)$$

Tableau 6. 7 : Coefficient de diffusion des ions ( **Bard &Faulkner 1983**).

Ions	H <sup>+</sup>	Li <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	OH <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
Coefficient de diffusion Di (10 <sup>5</sup> ) Cm <sup>2</sup> /sec	9.34	1.03	1.33	1.963	1.960	5.28	1.06
Contribution du courant d'exaltation %	/	19.5	25	37	37	/	/

Tenant compte des coefficients de diffusion des ions (tableau 6.7) les relations donnant le courant d'exaltations pour les deux contre ions K<sup>+</sup> et NH<sub>4</sub><sup>+</sup> sont:

$$i_{\text{exal.K}^+} = \frac{D_{\text{K}^+}}{D_{\text{OH}^-}} \cdot (i_{\text{H}^+})_{\text{K}^+} = 0.371 \cdot (i_{\text{H}^+})_{\text{K}^+}$$

$$i_{\text{exal.NH}_4^+} = \frac{D_{\text{NH}_4^+}}{D_{\text{OH}^-}} \cdot (i_{\text{H}^+})_{\text{NH}_4^+} = 0.371 \cdot (i_{\text{H}^+})_{\text{NH}_4^+}$$

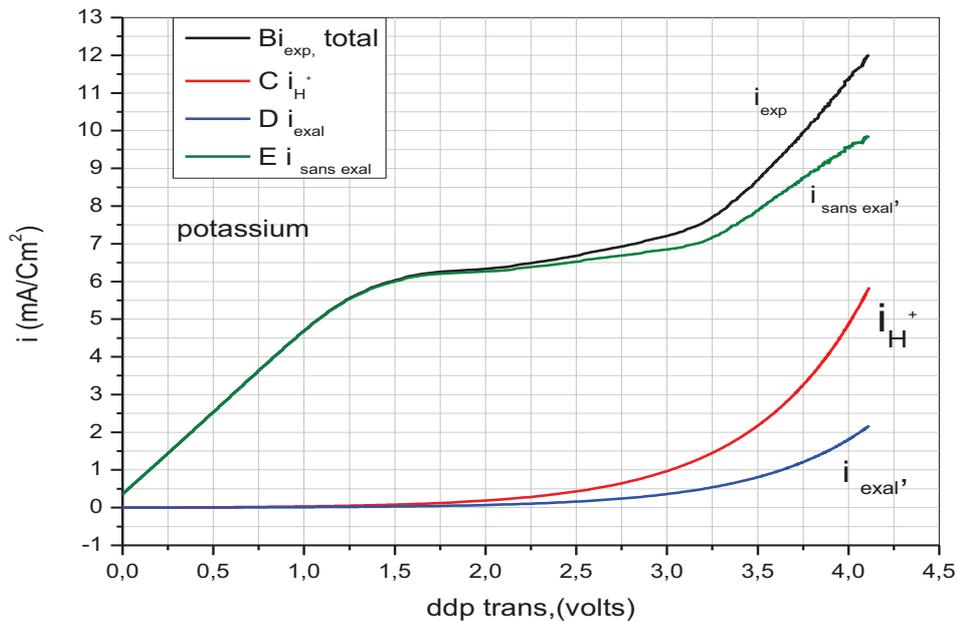
Le courant d'exaltation de ces ions est de 37% de leurs courants issus de la dissociation de l'eau. Cette contribution est supérieur à celle des ions Na<sup>+</sup> qui est de 25% (**Zabolotskii et al. 2008**).

La figure 6.17 et la figure 6.18 représentent la contribution de l'effet d'exaltation ainsi que le courant du contre ion en absence de la contribution de la dissociation de l'eau pour le contre ions K<sup>+</sup> et NH<sub>4</sub><sup>+</sup> respectivement.

On remarque la persistance de la remontée de courant et présence de la région 3 même sans la contribution des ions H<sup>+</sup>.

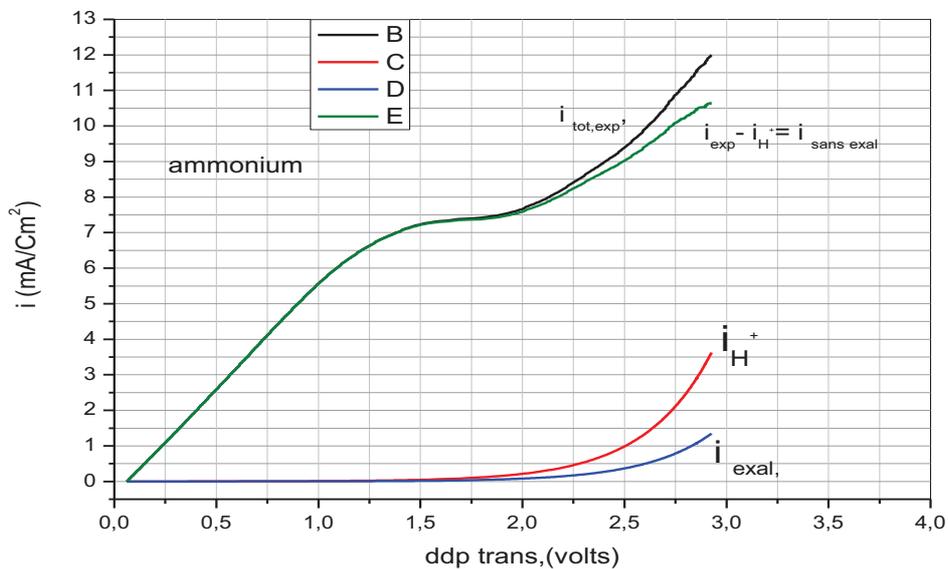
## Chapitre 6:

### Étude de la polarisation de concentration et la dissociation de l'eau : I-V



**Figure 6.17 :** Les courbes courant potentiel expérimentales et calculées du système électromembranaire  $0.025 \text{ M K}_2\text{SO}_4 / \text{CMX}/0.025 \text{ M K}_2\text{SO}_4$

Les courants partial pour les ions  $\text{H}^+$  :  $i_{\text{H}^+}$  sont calculés à l'aide de Eqs. (1) ;  
 $i_{\text{exal}}$  sont calculés à l'aide de Eqs. (1). Les courants partial pour les ions  $\text{K}^+$  sans exaltation :  
 $i_{\text{sans exal}} = i_{\text{exp}} - i_{\text{H}^+}$ .



**Figure 6.18 :** Les courbes courant potentiel expérimentales et calculées du système électromembranaire :  $0.025 \text{ M (NH}_4)_2\text{SO}_4 / \text{CMX}/0.025 \text{ M K (NH}_4)_2\text{SO}_4$

Les courants partial pour les ions  $\text{H}^+$  :  $i_{\text{H}^+}$  sont calculés à l'aide de Eqs. (1) ;  
 $i_{\text{exal}}$  sont calculés à l'aide de Eqs. (1)

Les courants partial pour les ions  $\text{NH}_4^+$  sans exaltation :  $i_{\text{sans exal}} = i_{\text{exp}} - i_{\text{H}^+}$ .

## Chapitre 6:

### Etude de la polarisation de concentration et la dissociation de l'eau : I-V

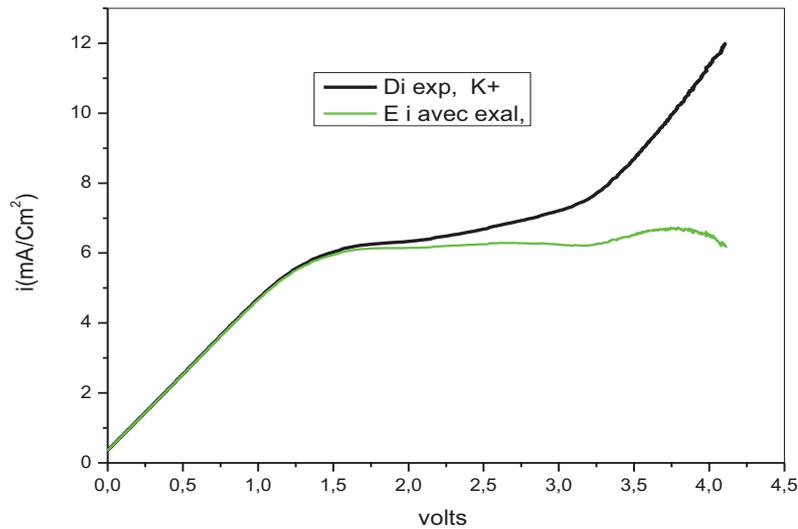


Figure 6.19. Les courbes courant potentiel expérimentales et calculées du système électromembranaire 0.025 M  $K_2SO_4$  / CMX / 0.025 M  $K_2SO_4$

Les courants partial pour les ions  $K^+$  avec exaltation :

$$i \text{ avec exal.} = i_{\text{exp}} - (i_{H^+} + i_{\text{exal}})$$

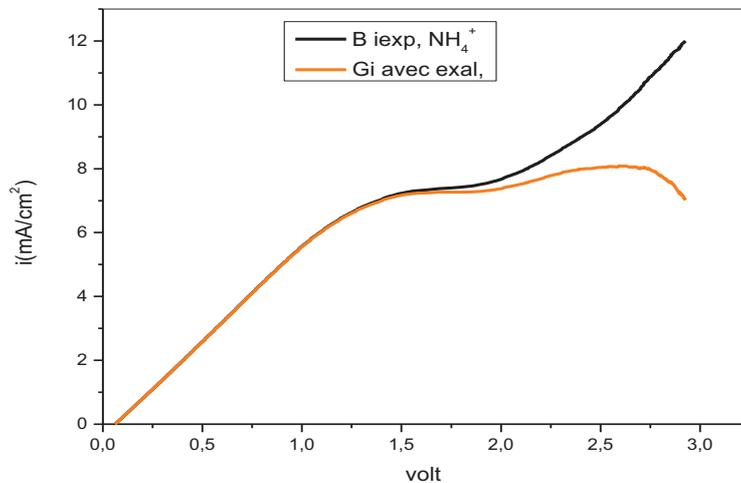


Figure 6.20 : Les courbes courant potentiel expérimentales et calculées du système électromembranaire 0.025 M  $(NH_4)_2SO_4$  / CMX / 0.025 M  $K(NH_4)_2SO_4$ . Les courants partial pour les ions  $NH_4^+$  avec exaltation :

$$i \text{ avec exal.} = i_{\text{exp.}} - (i_{H^+} + i_{\text{exal}})$$

## Chapitre 6:

### Étude de la polarisation de concentration et la dissociation de l'eau : I-V

À partir de tous les points ci-dessus, on peut conclure que la dissociation de l'eau n'est pas la principale cause du courant overlimiting. La dissociation de l'eau contribue seulement lorsque des groupes chimiques qui catalysent la réaction ou des contre ions ayant un caractère acide de dissociation sont présents l'eau. Même sans présence de l'effet d'exaltation la représentation de la courbe courant voltage présente une remontée (iover) ceci peut s'expliquer par l'effet Wien.

#### 6.5.1 Effet de l' addition de l'électrolyte faible Ammoniac (pka=9,2)

Addition de l'électrolyte faible accélère le transport du contre ion : L'étude de l'addition d'un électrolyte faible ammoniac (pKa =9,2) dont pKa est inférieur à celui de l'eau (pKa =14) aux concentrations faibles ( $10^{-3}$ - $10^{-2}$  M) accélère le transport du contre ions et élimine la polarisation. Pour une concentration  $C=10^{-2}$  M d'ammoniac additionné à une solution contenant le contre ion  $\text{NH}_4^+$  le palier de polarisation disparu (Fig.6.23). Ce résultat est expliqué comme suit ; sous l'effet du champ électrique intense les propriétés de l'électrolyte faible ajouter varie à l'intérieur de la membrane et il se dissocie avant l'eau

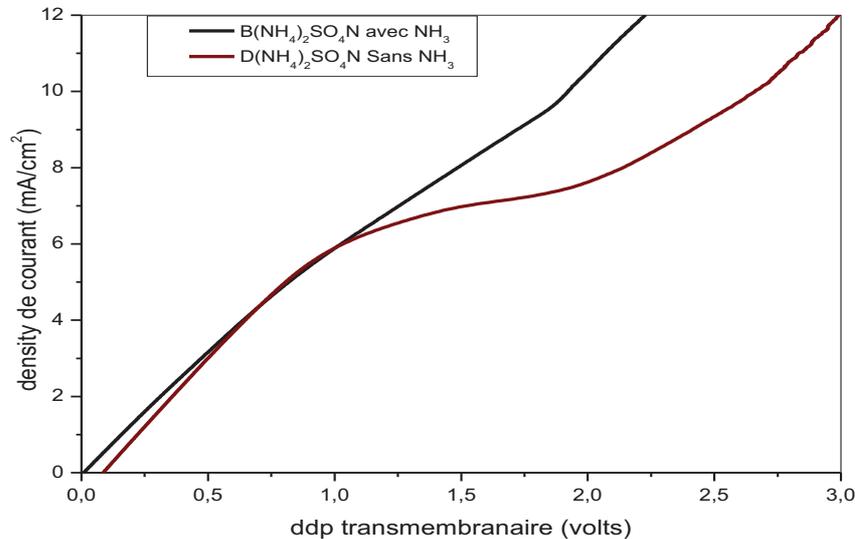


Figure 6.23 : La courbe i-V de l'électrolyte  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  à 0.05N en mode galvanostatic. Effet du solvant  $\text{NH}_3$  (à 0.05N).

- Les résultats chronopotentiométriques confirment que le potentiel stationnaire du système en présence d'ammoniac est plus faible que celui en absence d'ammoniac pour des courants au delà du courant limite (Fig.6.24).

## Chapitre 6:

### Étude de la polarisation de concentration et la dissociation de l'eau : I-V

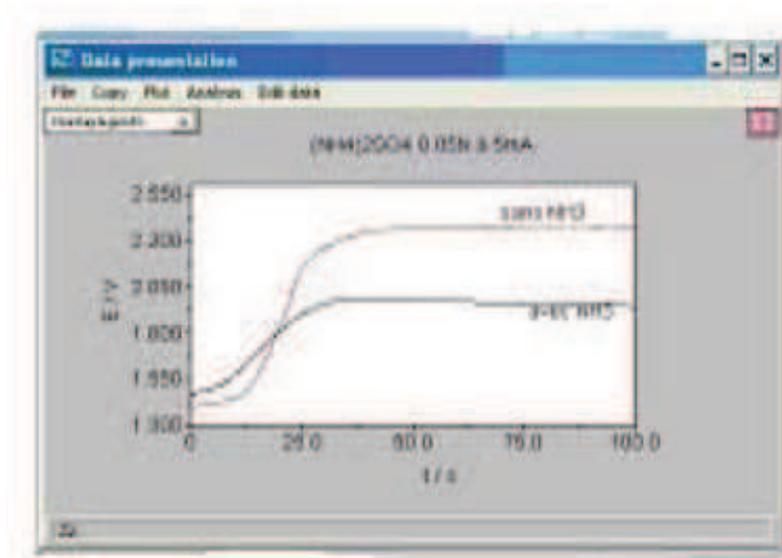


Figure 6.24 : Les chronopotentiogramme du systèmes  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  à 0.05N en mode galvanostatic. A  $10\text{mA}/\text{cm}^2$  sans et en présence de  $\text{NH}_3$ .

Effet du solvant  $\text{NH}_3$  (à 0.05N).

- Un résultat bibliographique des auteurs (**Tanioka et al.1998**) en utilisant des neutralisations acido-basiques lors de l'addition de l'électrolyte  $\text{CH}_3\text{COOH}$  à la membrane cationique et les hypothèses,équilibres de Donnan, équation d'électroneutralité, trouvent que le pKa de l'acide augmente de  $10^4$  fois à l'intérieur de la membrane . L'étude des résultats des travaux présentés par les auteurs **Barragan et al. (Barragan et al. 2002)** en utilisant la courbes I-V lors de l'addition de méthanol dont le pKa est supérieur à celle de l'eau montrent que cette addition n'influe pas sur la longueur du palier. Les auteurs Mafé et al.. (Mafé et al. 2004) présentent des hypothèses de diminution de pka de l'acide faible aux interfaces membrane solution sous l'effet des champs électriques importants.

## Chapitre 6:

### Étude de la polarisation de concentration et la dissociation de l'eau : I-V

#### 6.6 l' Effet de l'état de la membrane et la différence de mobilité.

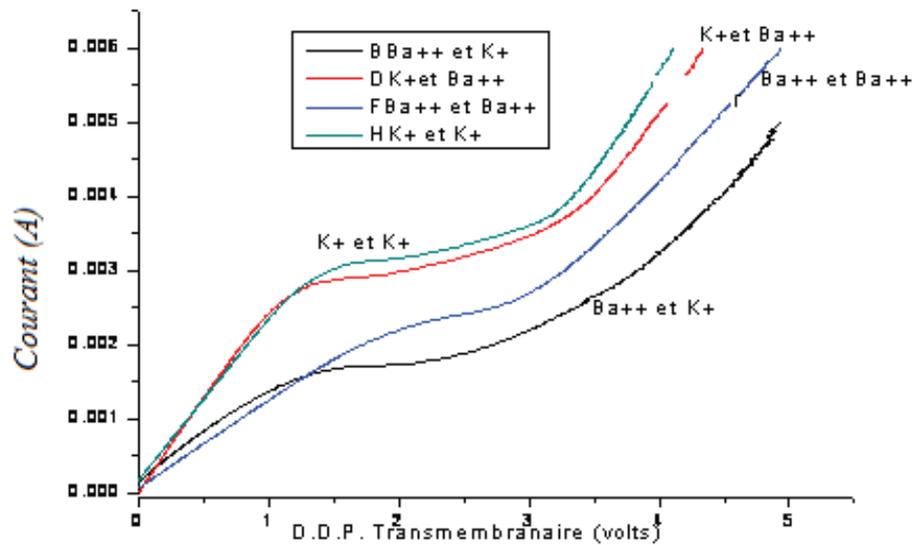


Figure 6.25 : La courbe i-V pour différents systèmes à la concentration de 0.025 M pour les systèmes suivants :

- \*  $0.025\text{ M KCl} / \text{MEC} (\text{K}^+) / 0.025\text{ M KCl}$
- \*  $0.025\text{ M BaCl}_2 / \text{MEC} (\text{K}^+) / 0.025\text{ M BaCl}_2$
- \*  $0.025\text{ M BaCl}_2 / \text{MEC} (\text{Ba}^{++}) / 0.025\text{ M BaCl}_2$
- \*  $0.025\text{ M KCl} / \text{MEC} (\text{Ba}^{++}) / \text{KCl}$

- Le transport à travers la membrane est réduit lorsqu'elle contient les ions ( $\text{Ba}^{++}$ ). Ceci peut s'expliquer par la réactivité de cet ion. L'état de la membrane influe plus sur le transport que l'état de la solution.

## Chapitre 6:

# Etude de la polarisation de concentration et la dissociation de l'eau : I-V

---

### Conclusion

#### **✚ Les caractéristiques courant-potentiel .**

Les courbes courant –tension ont été mesurées pour les membranes échangeuses de cations de types Neosepta C.M.X par la méthode linéaire sweep voltammetrie en mode gavanostatique. Les courbes obtenues sont de type S et possèdent les caractéristiques suivantes :

- Aux faibles densités de courants il y a une relation linéaire entre la densité de courant et la d.d.p transmembranaire (région ohmique 1).
- Lorsque le courant augmente, la polarisation de concentration devient plus prononcée et la concentration de l'électrolyte dans la couche limite décroît. Ceci conduit à une augmentation dans la résistance et une déviation du comportement ohmique se produit. Une seconde région avec un plateau (ilim) est observée.
- Une troisième région caractérise par des fluctuations de potentiel et diminution de la résistance où un courant plus élevés que la valeur limite est mesuré. La contribution des protons n'est que partielle dans ce courant.

#### **✚ Vitesse de balayage et Courant limite .**

L'effet de la vitesse de balayage du potentiel (V/sec) ou du courant (A/Sec) sur le courant limité aux interfaces membranes solutions est aussi réalisé. Les résultats sont :

- Ce paramètre influe sur le courant limite, mais n'influe pas sur la pente de la région ohmique de la courbe I-V.
- Le choix d'une vitesse de balayage fixe et faible lors de l'étude de la polarisation est nécessaire afin d'obtenir un état stationnaire .Le mode galvano statique est le plus appliqué.

#### **✚ Expression de la densité de courant limite :**

L'équation de la densité de courant limite basée sur le traitement classique du phénomène de la polarisation de concentration n'explique pas les résultats suivants :

- La présence de la région 3 et ses caractéristiques,

#### **Longueur du plateau de la courbe courant-potentiel.**

- **Concentration** : la longueur du plateau diminue avec l'augmentation de la concentration de l'électrolyte, sans qu'il disparue.
- **Nature du contre ion** : La comparaison, aux mêmes conditions expérimentales, des deux contre ions  $\text{NH}_4^+$  et  $\text{K}^+$  dont les conductivités molaires sont égales à  $73,5 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$  mais différent dans leurs propriétés acido basique montre que le palier est réduit pour le  $\text{NH}_4^+$ .

## **Chapitre 6:**

### **Etude de la polarisation de concentration et la dissociation de l'eau : I-V**

---

- **Addition de l'électrolyte faible accélère le transport du contre ion** : L'étude de l'addition d'un électrolyte faible ammoniac ( $pK_a = 9,2$ ) dont  $pK_a$  est inférieur à celui de l'eau ( $pK_a = 14$ ) aux concentrations faibles ( $10^{-3}$ - $5 \cdot 10^{-2}$  M) accélère le transport du contre ions et élimine la polarisation. Pour une concentration  $C = 5 \cdot 10^{-2}$  M d'ammoniac additionné à une solution contenant le contre ion  $NH_4^+$  le palier de polarisation disparu. Ce résultat est expliqué comme suit ; sous l'effet du champ électrique intense les propriétés de l'électrolyte faible ajoutée varie à l'intérieur de la membrane et il se dissocie avant l'eau
- **L'état initial de la membrane**  
L'état initial de la membrane influe aussi sur la caractéristique courant potentiel.
- Le transport à travers la membrane est réduit lorsqu'elle contient les ions ( $Ba^{++}$ ). Ceci peut s'expliquer par la réactivité de cet ion. L'état de la membrane influe plus sur le transport que l'état de la solution.

## **CHAPITRE 7:**

### **ETUDE DE LA POLARISATION DE CONCENTRATION ET LA DISSOCIATION DE L'EAU : CHRONOPOTENTIOMETRIE**

## Chapitre 7 :

### Etude de la polarisation de concentration et la dissociation de l'eau : V-t .

#### Chapitre 7

#### **ETUDE DE LA POLARISATION DE CONCENTRATION ET LA DISSOCIATION DE L'EAU: CHRONOPOTENTIOMETRIE.**

### INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous avons réalisé des mesures par chronopotentiométrie dans le but d'évaluer le saut de potentiel ainsi que le temps de transition pour les électrolytes  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  et  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  seul et lors de l'addition d'un électrolyte faible soit phénol ou ammoniac.

Les résultats des différents essais chronopotentiométriques sont présentés et discutés. Le dispositif utilisé pour ce type de mesures a été décrit dans le chapitre 5 (partie II) .

Les courbes chronopotentiométriques ont été obtenues en plaçant la membrane (CMX) en position verticale et sans agitation pour les cas suivants:

1. Pour différentes densités de courant ; inférieures et supérieures à  $i_{lim}$  ; dans la gamme (1-20 mA/cm<sup>2</sup>)
2. Pour différents électrolytes ;  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  et  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  à la même concentration 0.025M;
3. Pour différentes concentrations (0.01N ; 0.05N et 0.1N) de l'électrolyte  $\text{Na}_2\text{SO}_4$
4. Addition de l'électrolyte faible phénol à la solution d'électrolyte  $\text{K}_2\text{SO}_4$  (C= 0.025M)
5. Addition de l'électrolyte faible ammoniac à la solution d'électrolyte  $\text{K}_2\text{SO}_4$  (C= 0.025M)

Un calcul de la densité de puissance spectrale associée aux ions alcalins et à l'ion ammonium à une densité de courant plus importante que la densité de courant limite est effectué.

Les mesures chronopotentiométriques ont été réalisées avec la membrane échangeuse de cation CMX (Neosepta) et le même dispositif expérimental que celui utilisé pour l'enregistrement des courbes I-V (Fig.5.1).

Les courbes chronopotentiométriques (V-t) ont été tracées et représentées aux densités de courant inférieures à  $i_{lim}$  et aux densités de courants supracritiques, pour le même électrolyte et à une concentration fixe C= 0.025M. Les électrolytes étudiés sont les sulfates des ions alcalins ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ) et les sulfates d'ions ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ). Aussi, les résultats des essais donnant l'effet de l'addition d'un électrolyte faible (phénol) à l'électrolyte  $\text{K}_2\text{SO}_4$  et ceux de l'addition de l'ammoniac à l'électrolyte  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  pour des courants

## Chapitre 7 :

### Etude de la polarisation de concentration et la dissociation de l'eau : V-t .

supracritiques sont réalisés. En dernier lieu, une comparaison des densités spectrales de ces contre ions est présentée.

Les valeurs des temps de transition déterminés à partir des courbes chronopotentiométriques expérimentales sont comparées avec ceux calculés théoriquement par l'application de l'équation de SAND. Les données expérimentales en coordonnées de SAND ( $I\tau_{exp}^{1/2} - I$ ) sont comparées avec les données théorique afin de mettre avec évidence la présence d'une réaction chimique pour chaque contre ion..

#### 7.1 L'effet du courant sur le temps de transition ( $\tau$ )

##### Etude du système : Anode $\text{Li}_2\text{SO}_4$ (0.05N)/CMX / $\text{Li}_2\text{SO}_4$ (0.05N) Cathode

Les courbes chronopotentiométriques typiques, mesurées en solution d'électrolyte  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  (0,05N) et avec la membrane échangeuse de cations CMX lors de l'application de différentes densités de courant sont présentées sur la figure 7.3. La densité de courant limite de ce système déterminée expérimentalement à partir des courbes I-V est de ( $i_{lim} = 4.4 \text{ mA/cm}^2$ ) dont le courant limite est de 2.2mA.

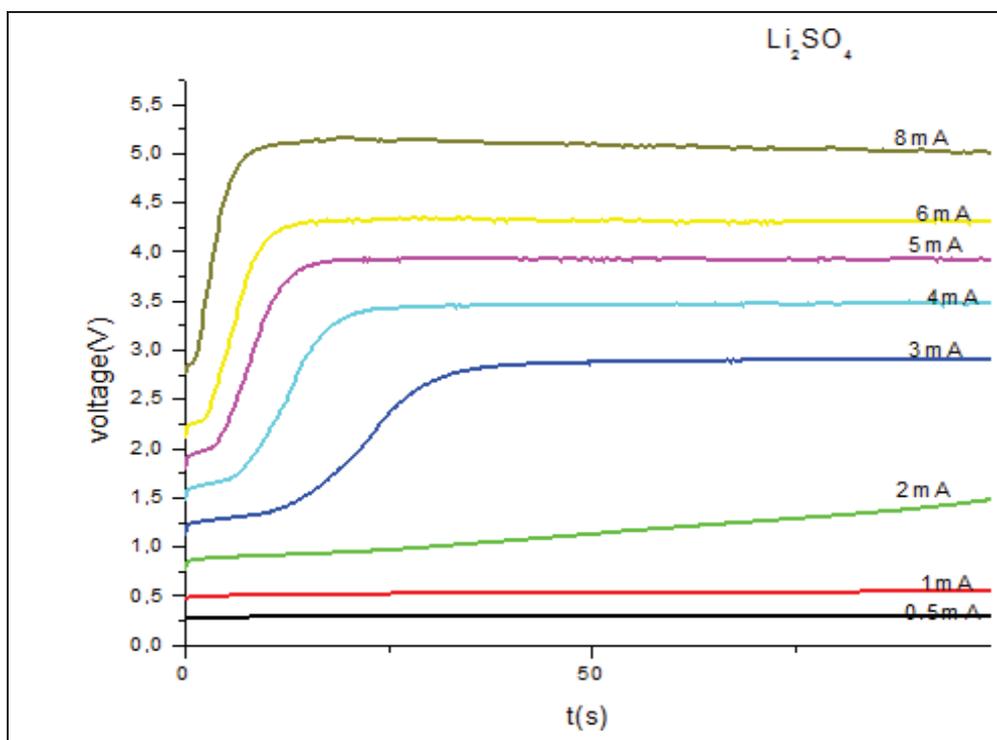


Figure 7.1 : Courbes ddp transmembranaire - temps pour la MEC et la solution d'électrolyte  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  (0.025M) aux différentes densités de courants. ( $i_{lim} = 2,2 \text{ mA}$ ).

## Chapitre 7 :

### Etude de la polarisation de concentration et la dissociation de l'eau : V-t .

Les chronopotentiogrammes propres aux électrolytes ; $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  et  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  sont données sur les figures ;(Fig.7.2, Fig7.3, Fig.7.4) respectivement.

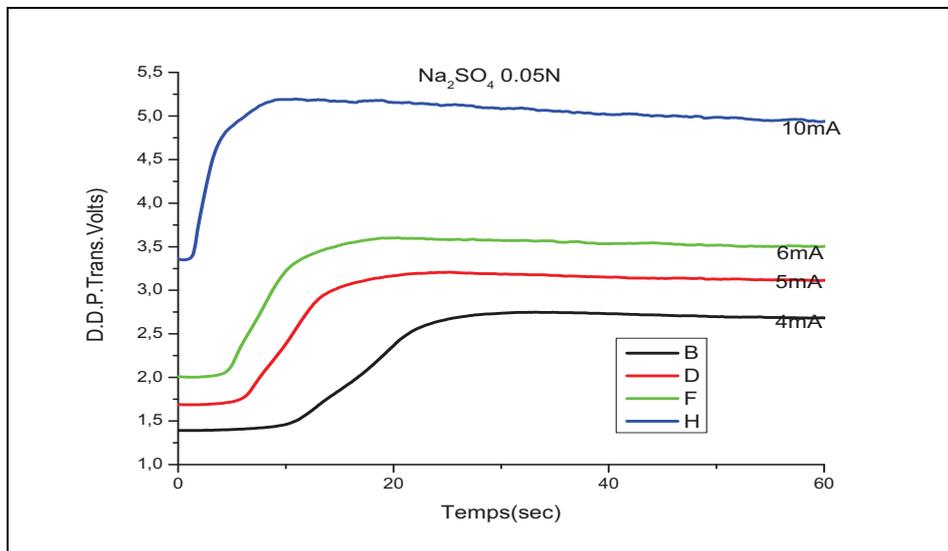


Figure 7.2 : Courbes ddp transmembranaire temps pour les solutions d'électrolytes,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  dans la membrane CMX aux différentes densités de courants indiquées sur la courbe..

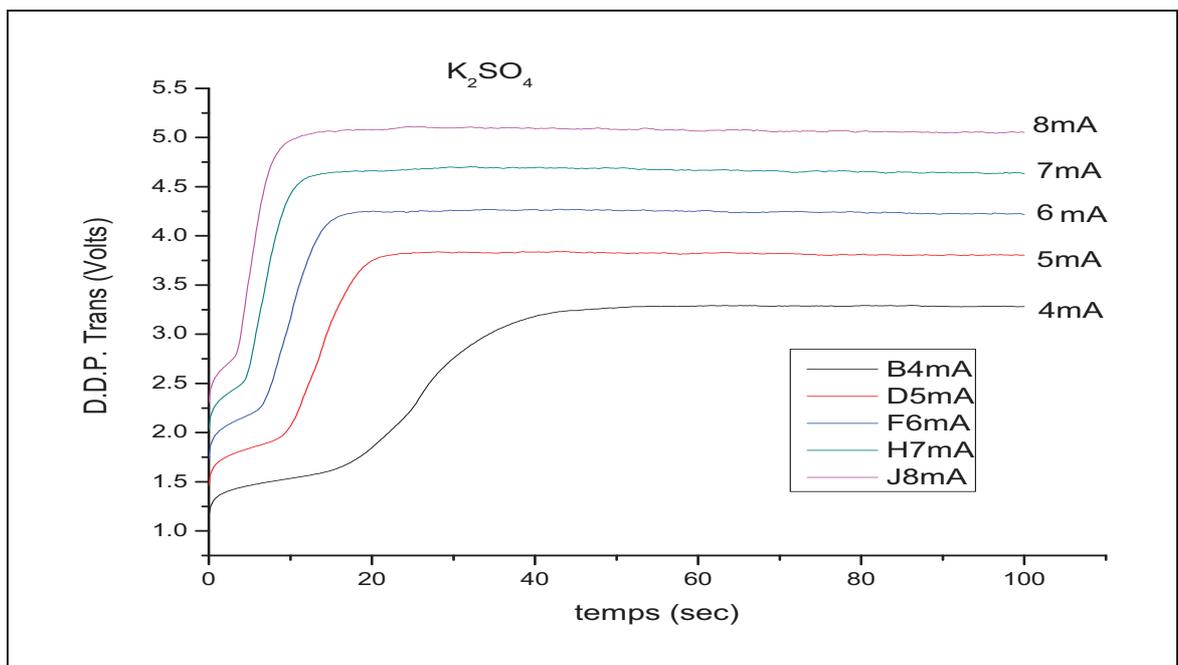


Figure 7.3 : Les courbes ddp transmembranaire-temps pour les solutions d'électrolytes,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  pour différentes densités de courant.

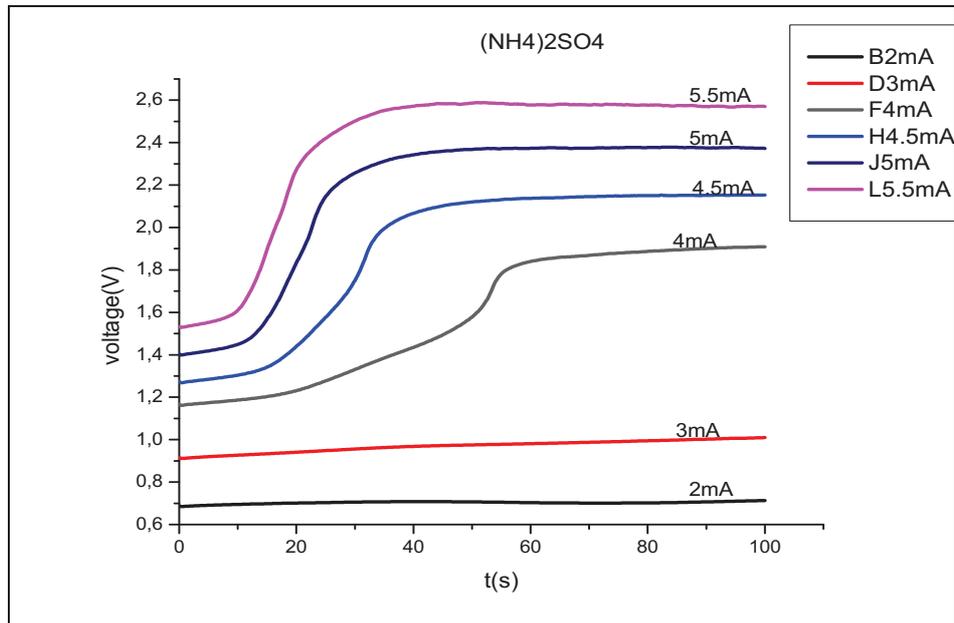


Figure 7.4 : courbes ddp transmembranaire-temps pour les solutions d'électrolytes,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  pour différentes densités de courants.

On remarque sur ces figures ; que la courbe ( $\Delta V-t$ ) mesurée à une densité de courant inférieure à  $I_{lim}$  ne montre pas de saut de potentiel. Le saut de potentiel est obtenu dans le cas des courants supérieurs à  $I_{lim}$ . Pour des courants inférieurs à  $I_{lim}$  , la courbe potentiel temps n'est pas caractérisé par un temps de transition, car la concentration à l'interface de la membrane n'atteint pas zéro .Tandis que, la courbe pour des courant supérieures à  $I_{lim}$  est caractérisé par un temps de transition  $\tau$  ;qui est le temps nécessaire pour que la concentration à l'interface membrane solution s'annule (**Bard & Faulkner 1983 ; Krol et al 1999 ;Marder et al. 2006 ; Nikonenko et al. 2010** ).Selon les nouvelles approches (**Pismenskaya et al. 2007**) le temps  $\tau$  est définie comme la temps nécessaire pour lequel la concentration d'électrolyte au voisinage de l'interface membrane/solution chute aux valeurs  $C_s \ll C_o$  où les phénomènes de couplage commence à avoir lieu . Aussi, sur ces figures, on observe que plus le courant supracritique augmente plus le temps de transition diminue.

## Chapitre 7 :

### Etude de la polarisation de concentration et la dissociation de l'eau : V-t .

#### 7.1.1 Comparaison des temps de transitions théoriques et expérimentales

Les temps de transition expérimentale ont été comparés aux temps de transition calculée à l'aide de l'équation Sand qui est donnée par l'expression suivante :

$$\tau = \frac{\pi \cdot D_s}{4} \left( \frac{C_0 \cdot \nu_i \cdot Z_i \cdot F}{t_i - t_i} \right)^2 \frac{1}{i^2} \quad (3.)$$

L'équation de SAND ci-dessus prévoit que le temps de transition étant proportionnel à l'inverse du carré du courant et le produit  $i\tau_{\text{théo}}^{1/2}$  est constant pour un électrolyte à une concentration fixe.

Les courbes (V-t) de la membrane CMX pour différentes valeurs de courant I dans l'électrolyte  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  (Fig.7.1) montre que le temps de transition décroît avec l'augmentation de la densité de courant. Les temps de transition ont été déterminés pour la membrane CMX en fonction de la densité du courant appliquée. Les résultats sont donnés sur le tableau 7.1. Ils montrent une relation linéaire entre le temps de transition et l'inverse du carré de la densité du courant.

Les courbes de la membrane CMX pour différentes valeurs de courant I dans les électrolytes  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  et  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  sont représentées sur les figures (Fig.7.2, Fig.7.3 et Fig.7.4) respectivement.

Pour les différents électrolytes, la différence entre  $i\tau^{1/2}_{\text{exp.}}$  et  $i\tau^{1/2}_{\text{théo}}$  devient de plus en plus faible pour des courant important tableaux (7.1 ; 7.2 ; 7.3 et 7.4). Cet écart pour un même courant est élevé pour l'électrolyte  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (Tableau 7.4). Ce qui peut s'expliquer par la réaction due au caractère acido basique du contre ion ammonium. Sachant que ;  $i\tau^{1/2}_{\text{exp.}}$  et égal  $i\tau^{1/2}_{\text{théo}}$  pour un transport electro-diffusion pur (Bard & Faulkner 1983 ; Koryta & at 1989). Les ions  $\text{K}^+$  et  $\text{NH}_4^+$  possède la même conductivité ionique en solution (**Girault 2007**) et ont la même constante chronopotentiométrique  $i\tau^{1/2}_{\text{théo}}$  mais pour une densité de courant identique la différence entre  $i\tau^{1/2}_{\text{exp.}}$  et  $i\tau^{1/2}_{\text{théo}}$  pour l'ion  $\text{K}^+$  (tableau 7.3) est moins importante que celle de l'ions  $\text{NH}_4^+$  (tableau 7.4).

Le temps de transition,  $\tau_{\text{exp}}$ , est déterminé à partir de la représentation tension - racine carré du temps des résultats expérimental.

Le temps de transition,  $\tau_{\text{théo}}$ , est calculé , pour chaque valeur de courant, à partir de l'équation de SAND avec nombre de transport du contre ions dans la membrane  $t=1$  et le coefficient de diffusion de l'électrolyte est égal à  $1.04 \text{ cm}^2/\text{sec}$  (**Bard & Faulkner 1983**).

## Chapitre 7 :

### Etude de la polarisation de concentration et la dissociation de l'eau : V-t .

Le tableau (7.1) donnent les résultats pour l'électrolytes  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  .Le temps de transition,  $\tau_{\text{exp}}$ , ou  $\tau_{\text{theo}}$  à une concentration donnée et pour le même électrolyte diminue avec l'augmentation de la densité du courant appliquée .

La même procédure de calcul est appliquée pour les électrolytes ;  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  et  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Les résultats obtenus sont données sur les tableaux suivants ; Tableau 7.2 ; tableau 7.3 et tableau 7.4.

Tableau 7.1 : Représentation des valeurs des temps de transitions théoriques et expérimentales pour  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  aux différentes valeurs de courants imposées .

Electrolyte $\text{Li}_2\text{SO}_4$ à 0.025M, surface de la membrane $0.5\text{cm}^2$				
I(mA)	4	5	6	8
$\tau_{\text{exp.}}(\text{sec})$	13.4	8.8	6.6	1.8
$\tau_{\text{theo.}}(\text{sec})$	6.56	4.20	2.90	1.63
$I\tau^{1/2}_{\text{exp.}}(\text{mA}\cdot\text{sec}^{1/2})$	14.70	14.83	15.41	10.73
$I\tau^{1/2}_{\text{theo.}}(\text{mA}\cdot\text{sec}^{1/2})$	10.24			

Tableau 7.2 : Représentation des valeurs des temps de transitions théoriques et expérimentales pour  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  aux différentes valeurs de courants imposées.

Electrolyte $\text{Na}_2\text{SO}_4$ (0.05N) surface de la membrane $0.5\text{cm}^2$ .				
I(mA)	4	5	6	10
$\tau_{\text{exp.}}(\text{sec})$	19,8	11	8	1.8
$\tau_{\text{theo.}}(\text{sec})$				
$I\tau^{1/2}(\text{exp.})(\text{mA}\cdot\text{Sec}^{1/2})$	17.79	16.58	16.97	13.4
$I\tau^{1/2}(\text{théo.})(\text{mA}\cdot\text{Sec}^{1/2})$	12.15			

Tableau 7.3 : Représentation des valeurs des temps de transitions théoriques et expérimentales pour  $\text{K}_2\text{SO}_4$  aux différentes valeurs de courants imposées.

Electrolyte $\text{K}_2\text{SO}_4$ à 0.05N surface de la membrane $0.5\text{cm}^2$				
I(mA)	4	5	6	7
$\tau_{\text{exp.}}(\text{sec})$	18.8	9.69	7.53	4.83
$\tau_{\text{theo.}}(\text{sec})$	17.45	11.16	7.75	5.7
$I\tau^{1/2}(\text{exp.})(\text{mA}\cdot\text{Sec}^{1/2})$	17.34	15.57	16.46	15.38
$I\tau^{1/2}(\text{théo.})(\text{mA}\cdot\text{Sec}^{1/2})$	16.71			

## Chapitre 7 :

### Etude de la polarisation de concentration et la dissociation de l'eau : V-t .

Tableau 7.4 : Représentation des valeurs des temps de transitions théoriques et expérimentales pour  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  aux différentes valeurs de courants imposées.

Electrolyte $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ à 0.05N surface de la membrane $0.5\text{cm}^2$				
I(mA)	4	4.5	5	5.5
$\tau_{\text{exp.}}(\text{sec})$	53.4	31.8	22.8	18.2
$\tau_{\text{théo.}}(\text{sec})$	17.45	13.4	9.69	9.23
$I\tau^{1/2}_{\text{exp.}}(\text{mA}\cdot\text{Sec}^{1/2})$	29,23	25,37	23,87	23,46
$I\tau^{1/2}_{\text{théo.}}(\text{mA}\cdot\text{Sec}^{1/2})$	16.71			

Estimation de  $\delta$  a partir de  $I_{\text{lim}}$  donne  $\tau$  à partir de l'équation de suivante  $\delta^2 = 2D\tau$ .

\* J.J Krol a appliqué la chronopotentiométrie et la représentation  $\tau = f(I^{-2})$  trouve que les deux dispositions de la membrane; membrane verticale et membrane horizontale, bien que les conditions sont différentes donnent les mêmes temps de transition. leurs temps de transition coïncide.

**Rosler et al. (Rosler et al. 1992)** ont appliqué la méthode chronopotentiométrique pour établir la présence de l'hétérogénéités, réduction de la surface perméable de la membrane , dans les membrane échangeuse d'ion afin de présenter une preuve expérimentale à l'hypothèse de la théorie d'électro-convection comme cause du courant supracritique.

\*L'équation SAND est obtenue pour un processus de diffusion semi finie. Ceci suppose l'absence de tout convection forcé ou naturelle ou autre phénomène ,donc une croissance illimitée de couche de diffusion au voisinage de la membrane. Le temps à partir du quel en peut supposer un processus de diffusion semi-infinie peut être déterminé.

A partir des données expérimentales (chapitre 6) les densités de courant limite ont été déterminées pour la MEC dans les solutions de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  à différentes concentrations lorsqu'on utilise l'équation de Peers (4. ) donnant la densité de courant limite

$$i_{\text{lim}} = \frac{F.D.C}{\delta.(t_+ - t_+)}$$

A partir de la densité de courant limite,  $i_{\text{lim}}$  et les valeurs du coefficient de diffusion  $D$  de l'électrolyte ( $1.22310^{-5}\text{cm}^2/\text{S}$ ) et le nombre de transport de l'ion  $t_+$  données par la

## Chapitre 7 :

### Etude de la polarisation de concentration et la dissociation de l'eau : V-t .

bibliographie les valeurs de l'épaisseur de la couche de diffusion sont Calculées .Elles sont comprises entre 190 $\mu$ m-

Une estimation du temps  $t$  a partir du quel le processus est supposé semi infinie (Krol 1997) est donnée par :

$$t = \frac{\delta^2}{2D}$$

Donc  $t = 15$  sec pour ce temps, avec position verticale on a une convection forcée pas d'effet de la position de la membrane.

La chronopotentiometrie permet la comparaison des différents contre ions pour chaque valeur de courant située sur la courbe I-V et plus particulièrement pour des courants de la région 3. Aussi la méthode permet d'étudier le mode de transport .

#### 7.2 L'Effet de la nature de l'électrolyte

Les courbes ddp transmembranaire-temps pour les solutions d' électrolytes,  $K_2SO_4$   $Na_2SO_4$  et  $(NH_4)_2SO_4$  pour différentes densités de courants.

Etude du système Anode  $K_2SO_4$  (0.05N)/CMX /  $K_2SO_4$  (0.05N) Cathode

Etude du système Anode  $(NH_4)_2SO_4$  (0.05N)/CMX /  $(NH_4)_2SO_4$  (0.05N) Cathode

Etude du système Anode  $Na_2SO_4$  (0.05N)/CMX /  $Na_2SO_4$  (0.05N) Cathode.

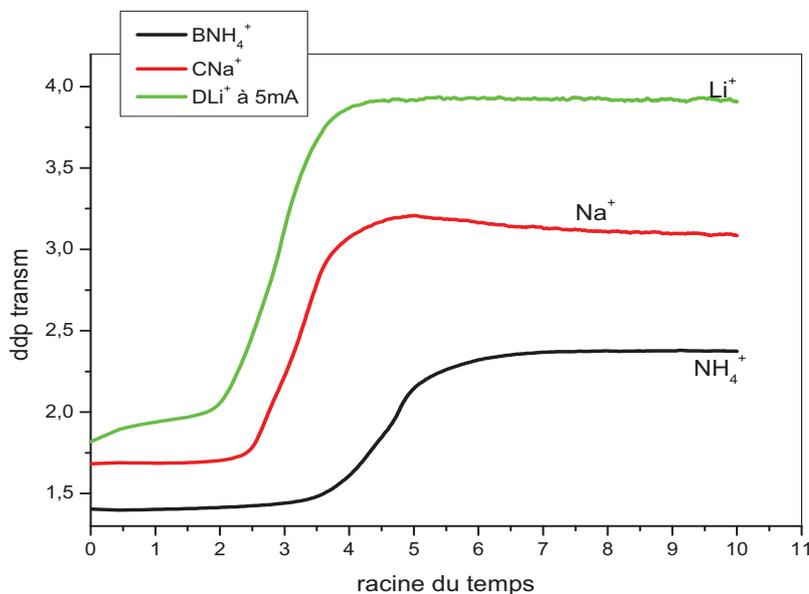


Figure7.6 : Courbes ddp transmembranaire-temps pour les contre ion  $Li^+$  ;  $Na^+$  et  $NH_4^+$  à  $i=10mA/cm^2$

## Chapitre 7 :

### Etude de la polarisation de concentration et la dissociation de l'eau : V-t .

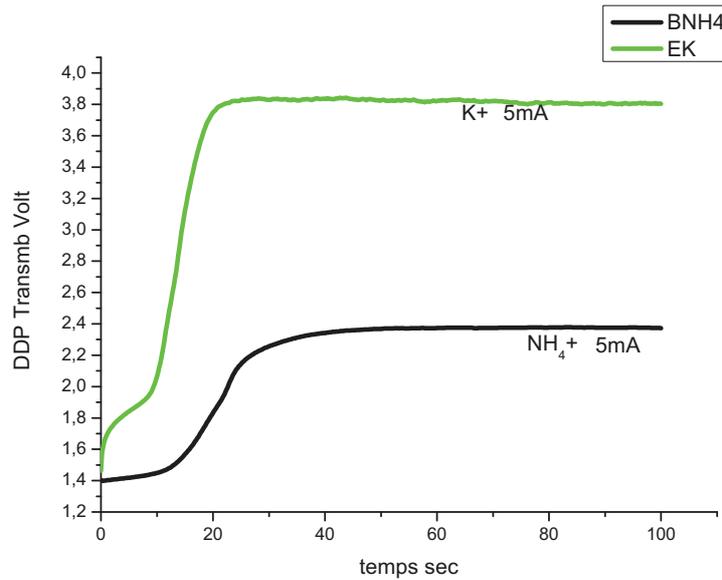


Figure 7.7 : Courbes ddp transmembranaire-temps pour les contre ion  $K^+$  et  $NH_4^+$  à  $i=10\text{mA}/\text{cm}^2$ .

pour une même densité de courant et concentration ; Les valeurs des temps de ransition sont dans l'ordre croissant suivant :

$$\tau_{NH_4^+} > \tau_{K^+} > \tau_{Na^+} > \tau_{Li^+}$$

#### 7.2.1 Comparaison des courbe I-V en régime dynamique et en régime statique .

Avant toute mesure chronopotentiométrique montrée dans la figure 7.1 une courbe I-V a été déterminée en utilisant la même configuration expérimentale. Lorsque la courbe I-V est déterminée, il est supposé que les valeurs sur la courbe I-V correspondent aux situations de l'état stationnaire car la vitesse de balayage est très faible ( $10\mu\text{A}/\text{sec}$ ). Les valeurs de l'état stationnaire relevées sur les mesures chronopotentiométriques ont été comparées avec ceux de la courbe I-V. Les résultats sont présentés sur la figure 7.8 .

Ces résultats montrent que les valeurs prises à partir des courbes chronopotentiométriques coïncident avec la courbe I-V . Donc, les points obtenus sur la courbe I -V correspondent aux valeurs des états stationnaires et non pas aux trajectoires avant que cet état stationnaire est atteint. En d'autres termes, les données dans la courbe I-V correspondent aux valeurs de la région 4 ( figure de la description du chronopotentiogramme et non pas à ceux de la région 2 ou 3 .

## Chapitre 7 :

### Etude de la polarisation de concentration et la dissociation de l'eau : V-t .

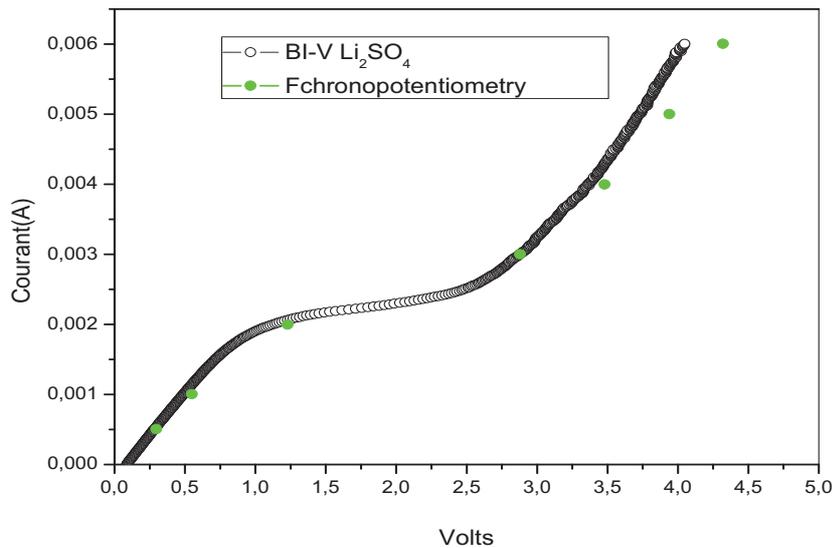


Figure 7.8 : Comparaison des courbes I- $\Delta$ V de la membrane CMX en contact avec la solution d'électrolytes,  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  et à une concentration  $C = 0.025\text{M}$  obtenue à partir des différences de potentiel transmembranaires stationnaires des courbes V-t pour et aux différentes densités de courants (régime statique) et ceux obtenues en régime dynamique en mode galvano statique.

### 7.3 L'Effet de la concentration sur les Courbes ddp transmembranaire-temps

Les Courbes ddp transmembranaire-temps pour les solutions d'électrolytes  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  aux concentrations 0.01 0.02 0.05 et 0.1N ont été enregistrées expérimentalement.

Les systèmes étudiés sont schématisés ci-dessous.

$\text{Na}_2\text{SO}_4$  (0.1N)/CMX /  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (0.1N)

$\text{Na}_2\text{SO}_4$  (0.05N)/CMX /  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (0.05N)

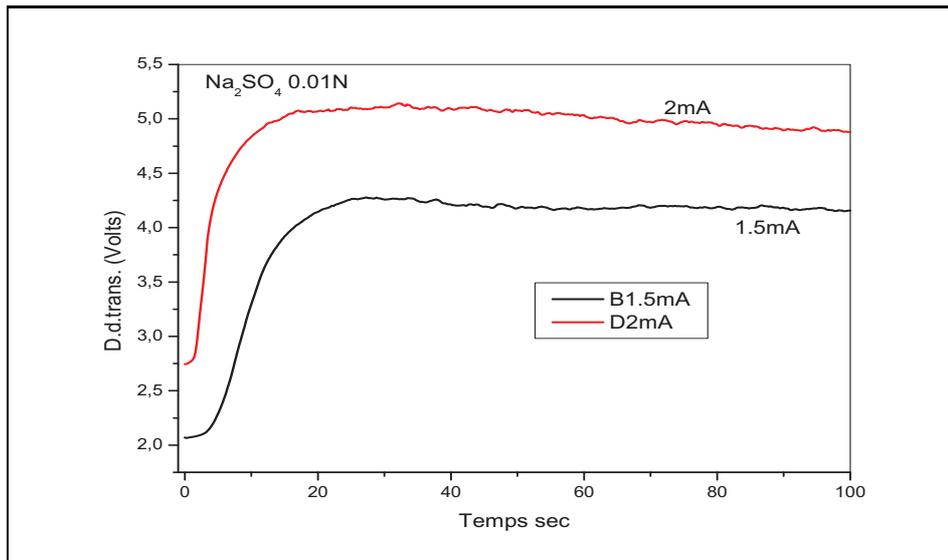
$\text{Na}_2\text{SO}_4$  (0.01N)/CMX /  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (0.01N) .

La figure 7.8 montre les chronopotentiogrammes pour différents courants aux concentrations 0.0N et 0.1N. Les chronopotentiogrammes propre à la concentrations 0.05N pour différents courants sont donnés sur la figure 7.2.

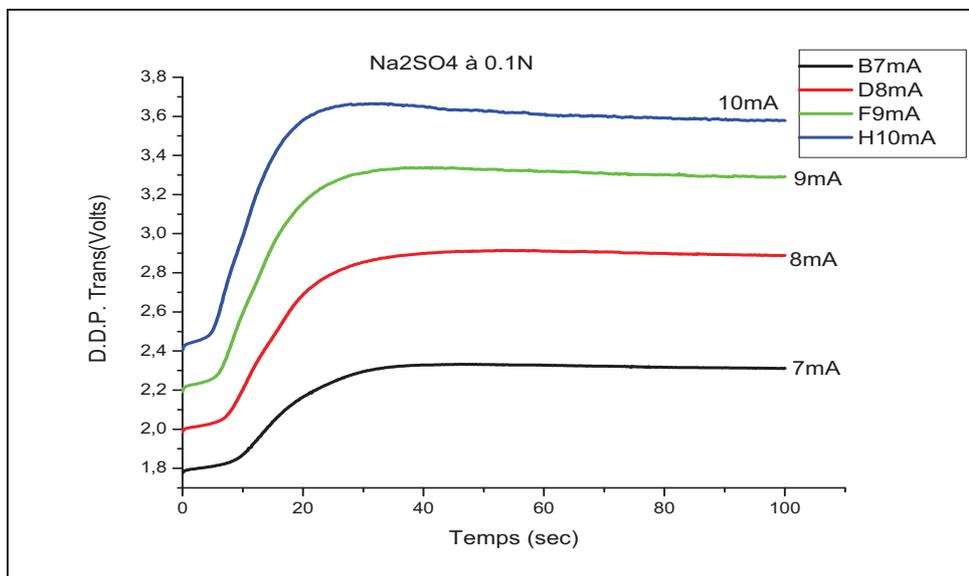
Les valeurs des temps de transitions théoriques et expérimentales pour  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  aux différentes valeurs de courants imposées sont données dans le Tableau 7.5

## Chapitre 7 :

### Etude de la polarisation de concentration et la dissociation de l'eau : V-t .



C=0.01N



C=0.1N

Figure 7.8 : Les courbes ddp transmembranaire-temps pour les solutions d'électrolytes, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pour différentes densités de courant.

La constante chronopotentiometrique ( $It^{1/2}$ ) augmente avec l'augmentation de la concentration.

Les temps de transition expérimentaux ont été comparés aux temps de transition calculées pour une membrane idéalement permselective

## Chapitre 7 :

### Etude de la polarisation de concentration et la dissociation de l'eau : V-t .

Tableau 7.5 : Représentation des valeurs des temps de transitions théoriques et expérimentales pour  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  aux différentes valeurs de courants imposées .

Electrolyte $\text{Na}_2\text{SO}_4$ surface de la membrane 0.5cm <sup>2</sup>										
Concentration	(0.01N)		(0.05N)				(0.1N)			
I(mA)	1.5	2	4	5	6	10	7	8	9	10
$\tau_{\text{exp.}}$ (sec)	7.48	3	19,8	11	8	1.8	7	8	9	10
$\tau_{\text{theo.}}$ (sec).	2.58	1.45	9.22	5.9	4.10	1.17	11.85	9.11	7.20	5.82
$I\tau^{1/2}$ (exp.) (mA.Sec <sup>1/2</sup> )	4.10	3.46	17.79	16.58	16.97	13.4	23.84	26.04	25.77	25.69
$I\tau^{1/2}$ (théo.) (mA.Sec <sup>1/2</sup> )	2.41		12.15				24.10			

### 7.3.1 Concentration de l'électrolyte et Bruit électrique .

#### 7.3.1.1 Oscillations du potentiel stationnaire

Lorsqu'un courant électrique  $I$  inférieur à  $I_{\text{lim}}$  est appliqué la chute de tension augmente lentement et une valeur stationnaire est atteinte et on ne remarque pas de saut de potentiel. Si un courant supérieur à  $I_{\text{lim}}$  est appliqué la courbe V-t est caractérisée par une augmentation rapide dans la chute de potentiel (saut de potentiel) qui correspond au temps de transition ( $\tau$ ).Après ce saut, le potentiel se stabilise et un état quasi stationnaire est atteint .Cet état est caractérisé par des oscillations au voisinage d'une valeur limite (Fig7.9). Cette observation est en accord avec les oscillations obtenues dans les données de la région supracritique de la courbe I-V.

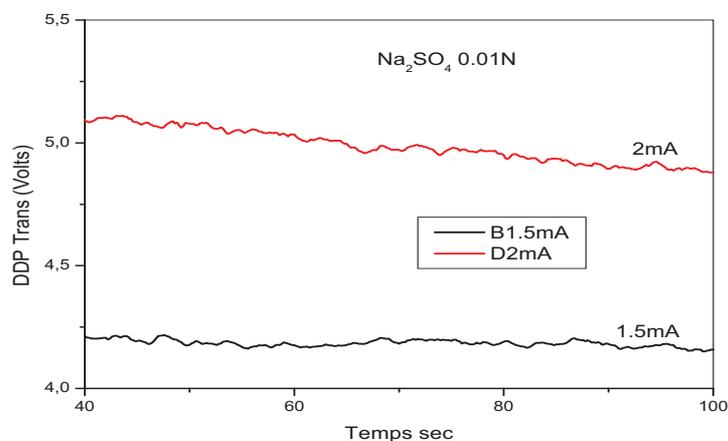


Figure 7.9: Chronopotentiogramme de la membrane CMX à l'état stationnaire pour différente intensité.

## Chapitre 7 :

### Etude de la polarisation de concentration et la dissociation de l'eau : V-t .

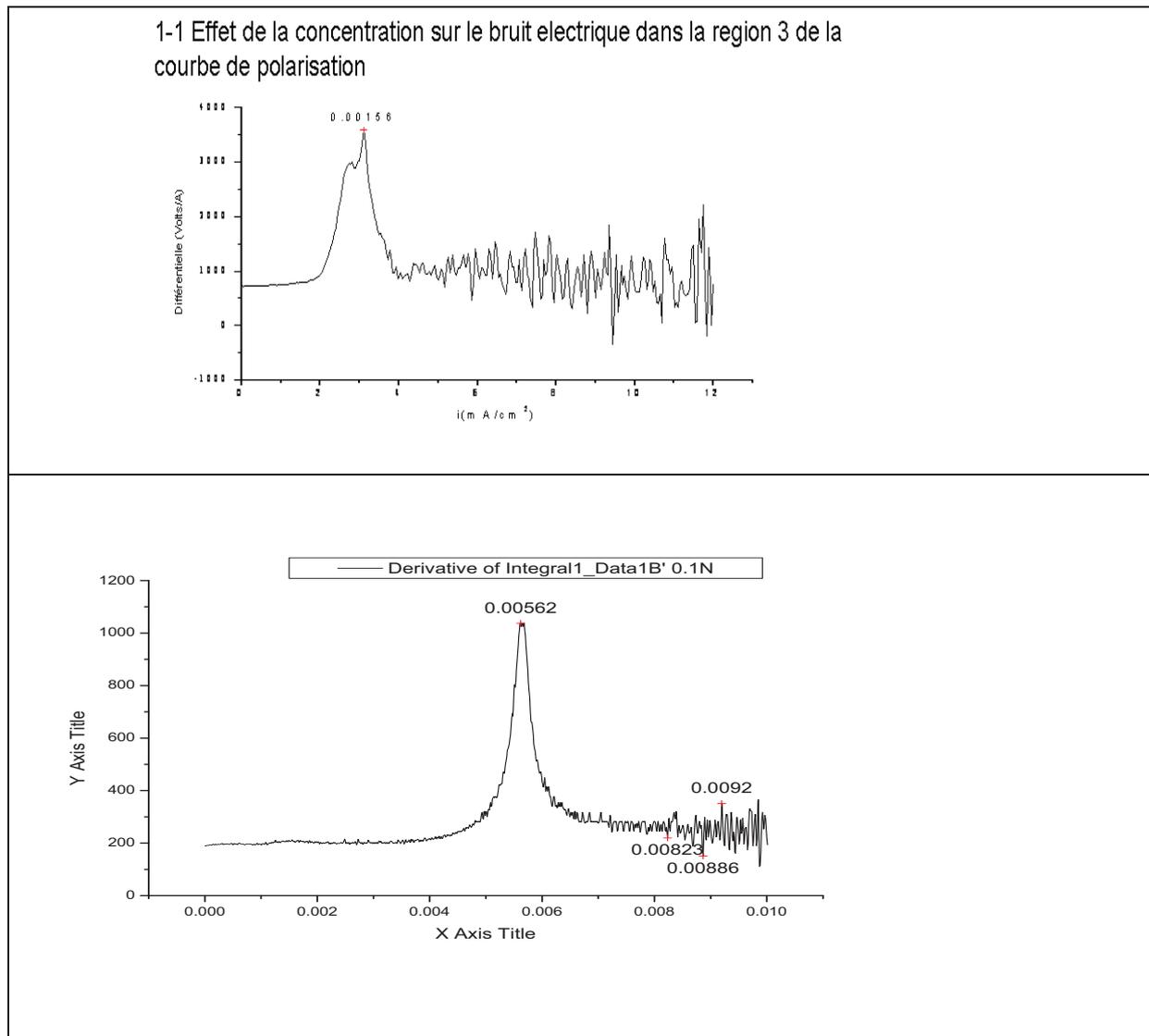


Figure 7.10 : Effet de la concentration de l'électrolyte sur le bruit électrique dans la zone du courant supercritique (électrolyte  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  à 0,01N et 0.1 N) sans agitation MEC

#### 7.4 L'Effet de l'addition d'un électrolyte faible sur les V-t.

##### 7.4.1 Cas de l'électrolyte Phénol ou Ammoniac.

Les Courbes ddp transmembranaire-temps pour les solutions d'électrolyte  $\text{K}_2\text{SO}_4$  à la concentration 0.05 N sans et avec l'électrolyte faible phénol sont représentés sur la figure 7.11.

La figure 7.12 représente les courbes de polarisation pour l'électrolyte  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  à la concentration 0.05N en présence et en absence de l'électrolyte faible  $\text{NH}_3$ .

## Chapitre 7 :

### Etude de la polarisation de concentration et la dissociation de l'eau : V-t .

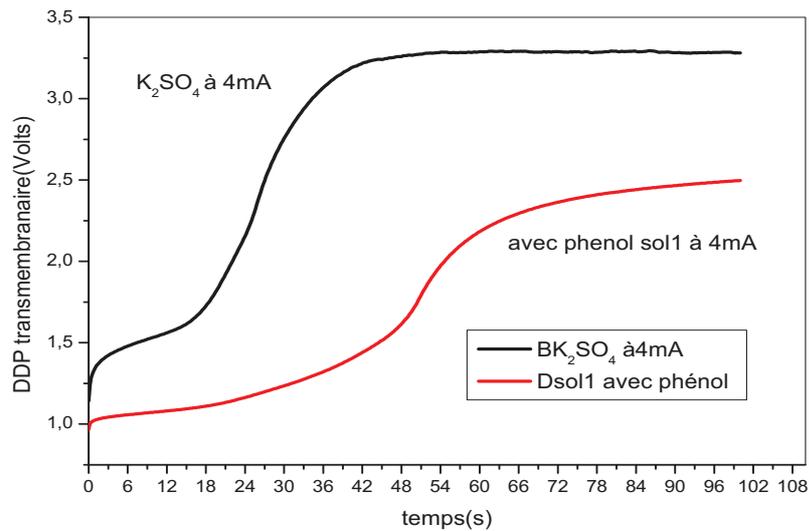


Figure 7.11 : Courbes ddp transmembranaire-temps pour les solutions d'électrolytes  $K_2SO_4$  à la concentrations 0.05N sans et avec électrolyte faible phénol( $10^{-3}M$ ).

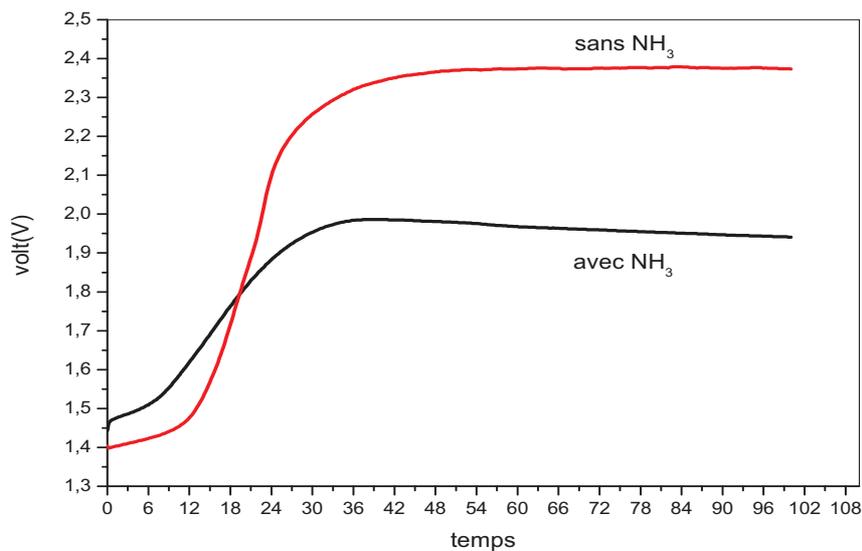


Figure 7.12 : Courbes ddp transmembranaire-temps pour les solutions d'électrolytes  $(NH_4)_2SO_4$  à la concentration 0.05N sans et avec électrolyte faible Ammoniac. Membrane CMX ,  $I= 5mA$  .

Pour un courant électrique fixe, le saut de potentiel pour l'électrolyte fort en présence de l'électrolyte faible, phénol ou ammoniac, est plus faible que celui du même électrolyte fort sans addition de cet électrolyte faible. Tandis que le temps de transition augmente en présence de l'électrolyte faible. Ceci peut s'expliquer par l'éloignement de polarisation de concentration lors de l'addition de phénol ou ammoniac.

## Chapitre 7 :

### Etude de la polarisation de concentration et la dissociation de l'eau : V-t .

#### 7.5 La Nature de l'électrolyte et le Bruit électrique .

##### 7.5.1 L'Effet du contre ions alcalins et ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ) sur la région 3.

La figure 7.12 montre les courbes des différentiels instantanés des courbes de polarisation pour chaque contre ions,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  et  $\text{NH}_4^+$  dans la MEC et à la même concentration  $C=0.025\text{M}$ .

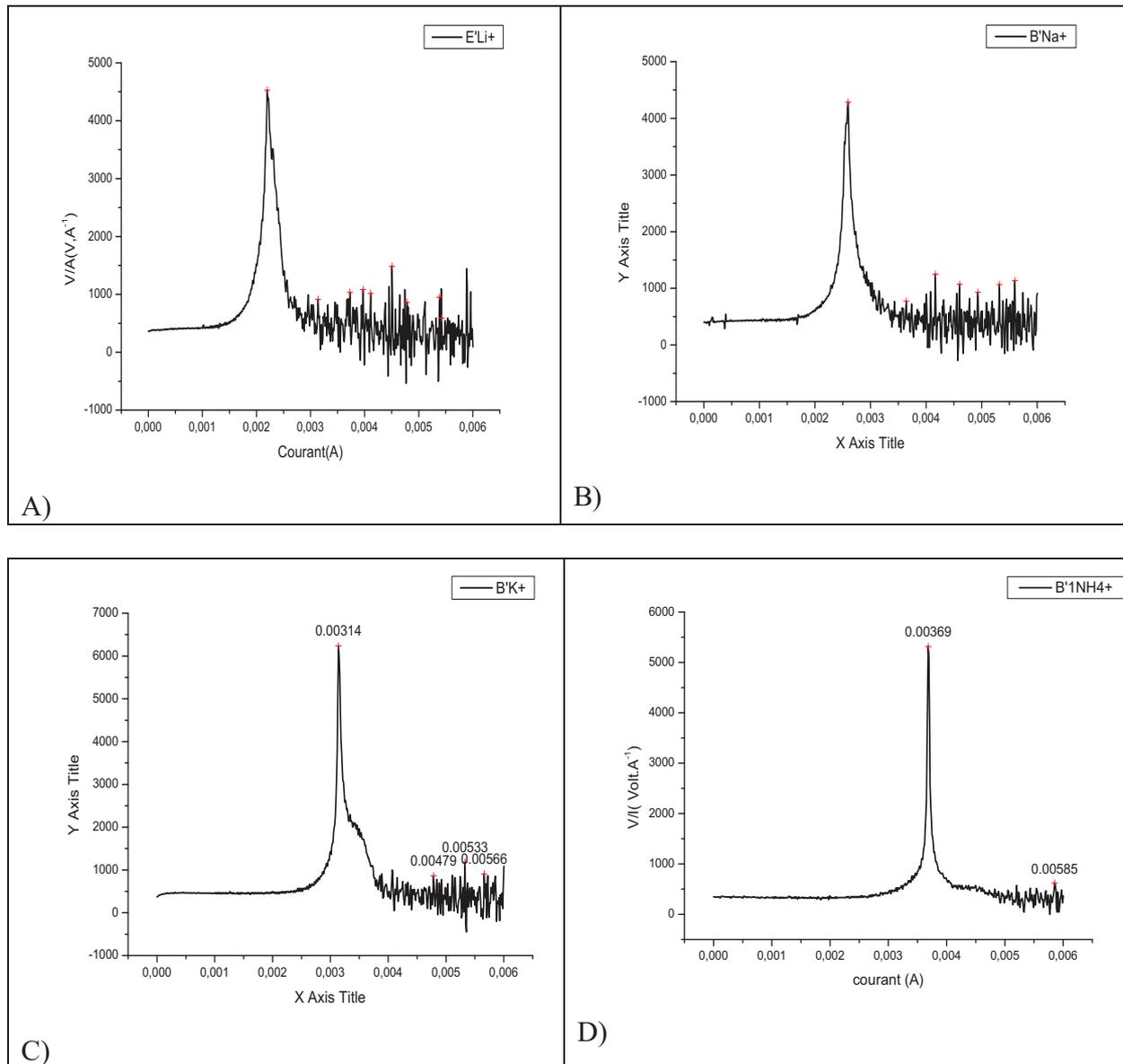


Figure 7.13 : L'Effet de la nature de l'électrolyte sur le bruit électrique dans la zone du courant supercritique (contre ion : alcalins ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ) et ammonium  $\text{NH}_4^+$  à la concentration 0.05N sans agitation MEC.

## Chapitre 7 :

### Etude de la polarisation de concentration et la dissociation de l'eau : V-t .

La région 3 de ces courbes montre clairement une différence dans les fluctuations des résistances qui est due à la nature physico- chimique du contre ions et des propriétés de l'interface solution Membrane.

Les fluctuations du potentiel sont moins importantes pour le contre ions ammonium.

L'ordre décroissant de ces fluctuations est :  $\text{Li}^+$  ;  $\text{Na}^+$  ;  $\text{K}^+$  ;  $\text{NH}_4^+$ .

L'oscillation du potentiel est faible pour le contre ion à caractère acide ce résultat peut s'expliquer par un enrichissement de l'interface suite à la réaction de ce cation avec l'eau et production plus des ions  $\text{H}^+$  comparés aux autres contre ions.

La caractéristique décrite ci-dessus de la courbe I-V et la valeur de la différentiel instantanés

$\frac{\Delta V}{\Delta I}$  est aussi obtenue dans le cas de l'électrolyte NaCl par **(Moon et al. 2001 ; 2004 ; 2007)**.

Le courant supracritique est associé à la convection qui se développe spontanément dans la couche de diffusion appauvrie lorsque la polarisation est importante. Cette convection devient turbulente aux densités de courant élevées. Elle coïncide avec le rapport qu'un bruit de faible fréquence (1-10HZ) et elle est caractéristique du courant supracritique **(Rubinstein et al.,1988)**.

Le bruit est attribué à la convection turbulente injectant du sel dans la couche de diffusion limite **(Konturi et al.1994 ; 1997)**. Cette turbulence provoque des fluctuations dans la résistance électrique de la couche limite et conduit aux bruits observés (Fig.7.12) dans la région supracritique. Des études antérieures, supporte la suggestion que la convection turbulente se produit dans la couche appauvrie aux densités de courant élevées **(Zabolotsky et al. 1996 ;Barragan et al. 1998; Pismenskaya et al. 2007 ;Urtenov et al.20013 )**.

Si la convection turbulente provoque le courant supracritique, le gradient de concentration dans la couche limite de diffusion ne peut pas être important comparé à celui lorsque le courant s'approche de  $I_{lim}$ .

## Chapitre 7 :

### Etude de la polarisation de concentration et la dissociation de l'eau : V-t .

#### 7.4.2 Effet de la nature de l'électrolyte ions bivalent ( $\text{Ca}^{++}$ , $\text{Ba}^{++}$ ) dans la région 3.

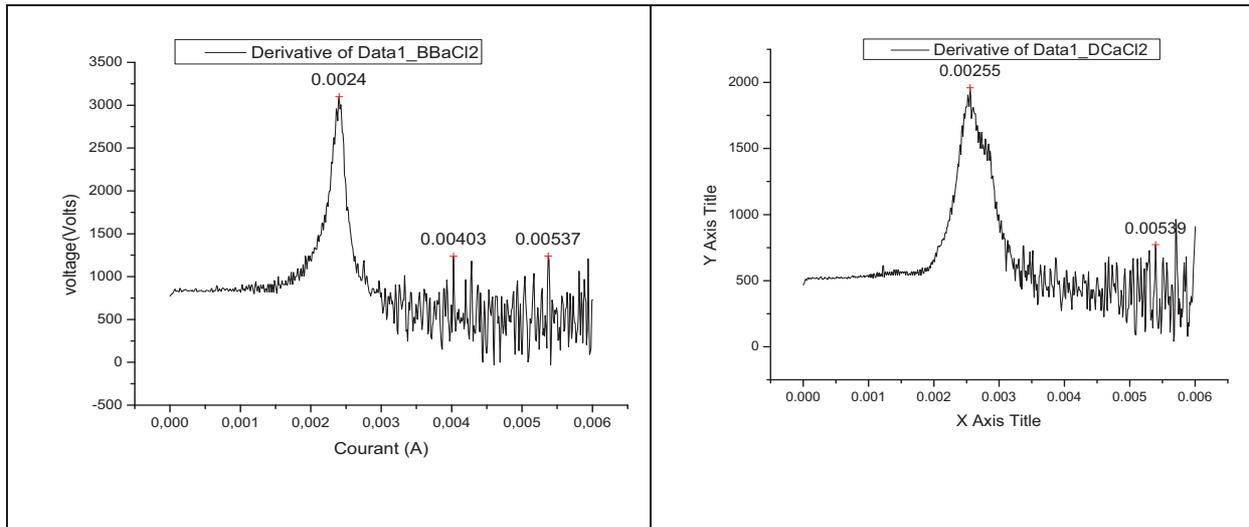


Figure 7.14 : L'Effet de la nature de l'électrolyte sur le bruit électrique dans la zone du courant supercritique (contre ion : alcalins  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Ba}^{++}$ ) à la concentration 0.05N sans agitation MEC

#### 7.4.3 Comparaison des densités spectral des ions Alcalins et Ammonium ( $\text{Li}^+$ , $\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$ et $\text{NH}_4^+$ )

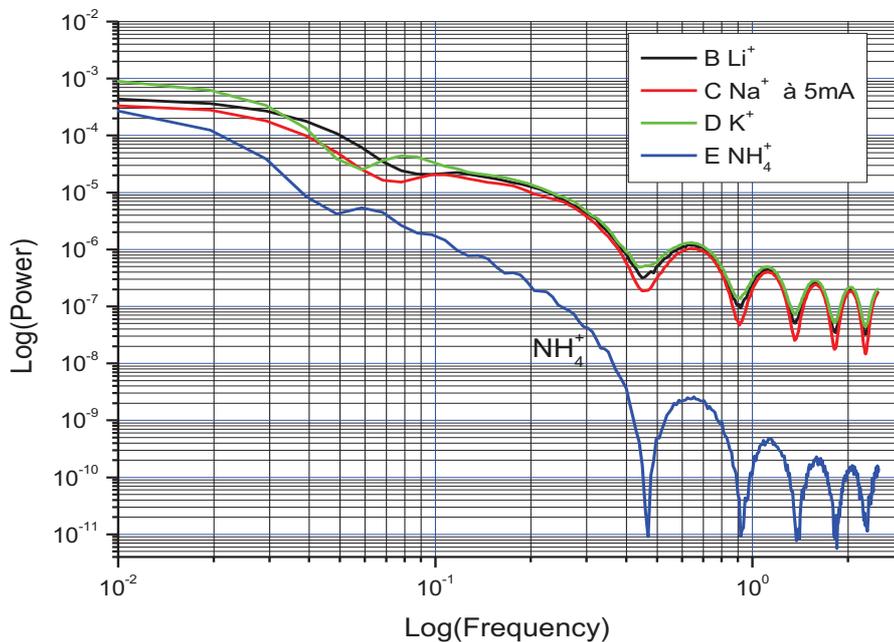


Figure 7.15: Densité spectrale de fluctuation du potentiel de membrane. membrane CMX ; solution à 0.05N solution de  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  ;  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  et  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  à  $10\text{mAcm}^{-2}$

## Chapitre 7 :

### Etude de la polarisation de concentration et la dissociation de l'eau : V-t .

---

#### CONCLUSION

Le temps de transition diminue avec l'augmentation du courant appliqué. Les temps de transition ont été déterminée en fonction de la densité de courant appliquée au système constitué de l'électrolyte fort et la membrane échangeuse de cation .Comme prévu par la théorie de Sand ,une relation linéaire est obtenue entre le temps de transition et l'inverse du carré de courant (coordonnées de SAND ( $\tau = f(1/i^2)$ ).

L'amplitude des oscillations de la chute de potentiel augmente avec l'augmentation du courant appliqué. Les valeurs de l'état quasi stationnaire des différentes courbes chronopotentiométriques coïncident avec la courbe I-V.

Pour un courant électrique fixe,le saut de potentiel pour l'électrolyte fort en présence de l'électrolyte faible, phénol ou ammoniac, est plus faible que celui du même électrolyte fort sans addition de cet électrolyte faible.Tandis que le temps de transition augmente en présence de l'électrolyte faible. Ceci peut s'expliqué par l'éloignement de polarisation de concentration lors de l'addition de phénol ou ammoniac.

### Références PartieIII

- [1] **Aguilella V.M., S. Mafé, J.A. Manzanares and J. Pellicer**, Current-voltage curves for ion exchange membranes. Contribution to the total potential drop. *J. Membrane Sci.*, 61 (1991) p.177-190.
- [2] **Audinos R. and G. Pichelin**, Characterization of electro dialysis membranes by chronopotentiometry. *Desalination*, 68(1988)251-264.
- [3] **Audinos R.** Ion-Exchange Membrane Processes For Clean Industrial Chemistry. *Chem.Eng.Technol.*20(1997)247-258.
- [4] **Balster.J., M. H.Yildirim, D. F. Stamatialis, R. Ibanez, R.G.H.Lammertink, V.Jordan and M.Wessling**. Morphology and Microtopology of Cation-Exchange Polymers and the Origin of the Overlimiting Current. *J. Phys. Chem. B* (2007), 111, 2152-2165.
- [5] **Barragan V. M. and C. Ruiz Bauza**. Current- voltage curves for a cation-exchange membrane in methanol-water electrolyse solutions. *J. of colloid and interface science*. 247, 138-148 (2002).
- [6] **Barragan V. M. and C.Ruiz-Bauza**. Current-voltage curves for ion-exchange membranes: a method for determining the limiting current density. *J. of colloid and interface science* 205, 365-373 (1998).
- [7] **Bergveld. P., J.C.T.Eijkel & W.Olthuis**, Detection of protein concentrations with chronopotentiometry, *Biosensors & Bioelectronics* vol.12. N°.9-10 pp.905-916,(1997)
- [8] **Block M. and J.A. Kitchener**; polarization phenomena in commercial ion exchange membrane. *J. of the electrochemical society*, vol. 1-13 N) 9. sep (1966)
- [9] **Bobreshova O. V, Kulintsov P. I, Balavadze E. M.** Electromembrane systems in conditions of concentration polarization: new developments in the rotating membrane disk method. *Journal of Membrane Science* 101 (1995) 1-12.
- [10] **Bouhidel K.E, Oulmi K and Belala Y.** The mechanisms of water dissociation in electro dialysis state of the art and original experiments. *International Congress on Membranes and membrane Processes* august 18– 23 (1996), ICOM'96 Yokohama – Japan. pp 518.
- [11] **Bouhidel Kamel eddine and Kafia Oulmi**, , Concentration polarization in electro dialysis: Buffer solutions experimental method, *Desalination* 132, (2000), 199-204
- [12] **Bouhidel Kamel-Eddine, Salah Benslimane** Ion exchange membrane modification by weak electrolytes and glycine: reduction and elimination of the concentration polarization plateau in electro dialysis ,*Desalination* 199 (2006) 67–69
- [13] **Brumleve. T. R , Buck. R. P**, “Numerical solution of the Nernst-Planck and Poisson equation system with application to membrane electrochemistry and solid state physics”, *J. Electroanal. Chem.*, 90(1978)1-31

- [14] **Buck. R. P,** **Comportment non cottrel** “Kinetics of bulk and interfacial ionic motion: microscopic bases and limits for the Nernst-Planck equation applied to membrane systems”, J. Membrane Sci., 17(1984), 1-62.
- [15] **Buck. R. P,** “Kinetics of bulk and interfacial ionic motion: microscopic bases and limits for the Nernst-Planck equation applied to membrane systems”, J. Membrane Sci., 17(1984), 1-62.
- [16] **Budnicov E., Yu A.V. Maksimychev, A.V. KOLYubin, V.G. Merkin and S.F. Timashev,** Wavelet – Anglais Applied to the study of the nature of a over limiting current in an electrochemical system with a cation exchange membrane Russian Journal of physique chemistry, vol 73 N° 2 (1999) pp 147 – 16.
- [17] **Chamoulaud Gwenaël, Bélanger Daniel,** Modification of ion – exchange membrane used for separation of protons and metallic cations and characterization of the membrane by current – voltage curves. J. Colloid and Interface Science 281 (2005) 179-187.
- [18] **Choi Eun-Young, Strathmann Heiner, Park Ji-Min, Moon Seung-Hyeon,** Characterization of non – uniformly charged ion – exchange membranes prepared by plasma – induced graft polymerization. J. Membrane Scie.; 268 (2006) 165-174.
- [19] **Choi Jae-Hwan and Seung-Hyeon Moon ,** Structural change of ion exchange membrane surfaces underhigh electric fields and its effects on membrane properties J. Colloid and Interface Science 265 (2003) 93-100.
- [20] **Choi Jae-Hwan and Seung-Hyeon Moon** Pore size characterization of cation-exchange membranes by chronopotentiometry using homologous amine ions Journal of Membrane Science, Volume 191, Issues 1-2, 30 (2001)(a), P. 225-23
- [21] **Choi Jae-Hwan, Hong-Joo Lee and Seung-Hyeon Moon ,** Effects of electrolytes on the transport phenomena in a cation-exchange membrane. Journal of Colloid and Interface Science 238 (2001) .(b)188-195
- [22] **Choi Jae-Hwan, Sung-Hye Kim and Seung-Hyeon Moon** Heterogeneity of Ion-Exchange Membranes: The Effects of Membrane Heterogeneity on Transport Properties,Journal of Colloid and Interface Science, Vol.241, Issue 1, 1(2001), (c)P. 120-126.
- [23] **Choi,Jae-Hwan Jin-Soo Park , and Seung-Hyeon Moon.** Direct Measurement of concentration distribution within the Boundary Layer of an ion-Exchange Membrane .Heterogeneity of ion exchange membranes. J. colloid and Interface science. 251, 311-317 (2002).
- [24] **Chou Tzu-Jen and Akihiko Tanioka,**Ionic behaviour across charged in methanol - Water Solutions.2. Ionic Mobility , J.Phys.Chem.B (1998) 102,129-133
- [25] **Cooke B.A.,** Concentration polarization in electro dialysis-I. The electrometric measurement of interfacial concentration, Electrochim. Acta vol.3 (1961)(a) p. 307-317.
- [26] **Cooke B.A.,** Concentration polarization in electro dialysis-II: Systems with naturel convection, Electrochim. Acta ,vol.4 (1961)(b) p. 179-193.

- [27] **Cooke B.A.,and S.J.Van der Walt**, Concentration polarization in electro dialysis-III. Practical electro dialysis systems, *Electrochim. Acta*, vol.5 (1961) p. 307-317.
- [28] **Cowan D. A. and J. H. Brown**. Effect of turbulence on limiting current in electro dialysis cells, *Ind. eng. Chem*, 51 (1959) pp 1445-1448
- [29] **Fang Y., Q. Li and M.E. Green**, Noise spectra of sodium and hydrogen ion transport at a cation membrane - solution interface, *J. Coll.and Interf. Sci.* 88 N°1 (1982) p. 214-
- [30] **Forgacs,C. J Leibovitz R.N.O'Brien and K. S. Spiegler**. Interferometric study of concentration profiles in solutions near membrane surfaces, in electro dialysis., *Electrochimica Acta* 20 (1975) pp555-563.
- [31] **Forgacs,C. N. Ishibashi, J Leibovitz, J.Sinkovic and K. S. Spiegler**. Polarization at ion-exchange membrane in electro dialysis. *Desalination*, 10 (1972) 181-214
- [32] **Frielette Vincent J**. Electrogravitational transport at synthetic ion exchange membrane surfaces, *J.Phy.Chem.*(1957) Vol.61 p.168-174.
- [33] **Fu Rong Qiang ,Tong Wen Xu, WeiHua Yang, and ZhongXiao Pan**,Fundamental studies on the intermediate layer of a bipolar membrane Part II. Effect of bovine serum albumin (BSA) on water dissociation at the interface of a bipolar membrane. *Journal of Colloid and Interface Science* 278 (2004) 318-324.
- [34] **Fu Rong Qiang ,Tong Wen Xu, Gang Wang , WeiHua Yang, and ZhongXiao Pan** , PEG-catalytic water splitting in the interface of a bipolar membrane, *J. Colloid and Interface Science* 263 (2003) 386-390.
- [35] **Gavish B. and S. Lifson**, Membrane polarisation at high current densities, *J. Chem. Soc.,Fara. Trans. I* 75 (1979) p. 463-472.
- [36] **Gnusin N. P.**. Electro dialysis in overlimiting mode: the role played by dissociation of water. *Russian journal of electrochemistry*. Vol. 34, N° 11, 1989,pp. 1179-1184.
- [37] **Green M. E.and Yafuso M.**, A study of noise generated during ion transport across membranes *J. Phys. Chem.* 72 ,12(1968) 4072-4078
- [38] **Hanai. T, Zhao. K , Asaka. K , Asami. K** ,“Dielectric theory of concentration polarization-Relaxation of capacitance and conductance for electrolyte solutions with locally varying conductivity”, *J. Membrane Sci.*, 64(1991)153-161.
- [39] **Hurwitz H. D. and R. Dibiani** Investigation of electrical properties of bipolar membranes at steady state and with transient methods *Electrochimica Acta, Vol. 47, Issue 5, (2001)p. 759-773*
- [40] **Ibanez R., Stamatialis D. F., Wessling. M.** Role of membrane surface polarization at cation exchange membrane. *J. of membrane science*. 239 (2004) 119-128
- [41] **Indusekhar v.k. and n. Krishnaswamy** ;Polarization studies on interpolymer ion exchange membranes, *Desalination*, 48 (1983) 267-279.
- [42] **Jialin Li , Wang Yazhen, Yang Changying1, Long Guangdou, Shen Hong** Membrane catalytic deprotonation effects *J.Membrane Scie.*;147 (1998) 247-256.

- [43] **Kang Moon-Sung, Yong-Jin Choi, and Seung-Hyeon Moon**, Effects of charge density on water splitting at cation exchange membrane surface in the over-limiting current region, *Korean J.Chem.Eng.*,21(1),221-229(2004),
- [44] **Kang Moon-Sung, Yong-Jin Choi, Ik-Jun Choi, Tae-Ho Yoon and Seung-Hyeon Moon** Electrochemical characterization of sulfonated poly(arylene ether sulfone) (S-PES) cation-exchange membranes *J.Membrane Scie.*, Vol. 216, (2003,) P 39-53.
- [45] **Khedr G. and R. Varoqui**, Concentration polarization in electro dialysis with cation exchange membranes, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 85 (1981) p. 116-122.
- [46] **Khedr G., A. Schmitt and R. Varoqui**, Electrochemical membrane properties in relation to polarization at the interfaces during electro dialysis, *J. Colloid Interf. Sci.* 66 (1978) p. 516-530.
- [47] **Kontturi Kyosti, Salvador Mafe, Jose Manzanans, Lasse, Murtomaki and Pasi Yunikka**. Limiting current and sodium transport numbers in Nafion membranes. *Electrochemical Acta*. Vol. 39, N° 7, 883-888, (1994).
- [48] **Kontturi K., S. Mafé, J. A. Manzanares, G. Sundholm and R. Vapola**. Counterion transport numbers of poly(acrylic acid)-grafted porous ion-exchange membranes as determined from current step measurements. *Electrochimica Acta*, Vol. 42, No. 16, pp. (1997) 2569-2515
- [49] **Kressman T.R.E and TYE F.L.** The effect of current density on the transport of ions through ion selective membranes *Discussions Faraday soc* 21 ,185(1956).
- [50] **Krol J. J., M. Wessling and H. Strathmann** Chronopotentiometry and overlimiting ion transport through monopolar ion exchange membranes *J. Membrane Scie.*; Volume 162, Issues 1-2, (1999) (a)pp155-164
- [51] **Krol J.J., M. Wessling, H. Strathmann**. Concentration polarization with monopolar ion exchange membranes:Current-Voltage curves and water dissociation. *J. Membrane Scie.* 162 (1999) (b)145-154
- [52] **Laktionov E.V., N.D. Pismenskaya\*, V.V. Nikonenko, V.I. Zabolotsky** Method of electro dialysis stack testing with the feed solution concentration regulation *Desalination* 151 (2002) 101-116.
- [53] **Larchet C., S. Nouri , B. Auclair , L. Dammak , V. Nikonenko** . Application of chronopotentiometry to determine the thickness of diffusion layer adjacent to an ion-exchange membrane under natural convection, *Advances in Colloid and Interface Science* 139 (2008) 45–61.
- [54] **Lebedev K, S.Mafé, A.Alcaraz, P.Ramirez**, Effets of water dielectric saturation on the space-charge junction of a fixed-charge bipolar membrane. *Chemical physics letters* 326(2000)87-92.
- [55] **Lee.Hang-Joo, F.Sarfert,H.Strathmann ,Seung-Hyeon Moon**, designing of an electro dialysis plant , *Desalination* , 142 (2002) 267-286.
- [56] **Li Qinglin, Yifei Fang and M. E. Green**. Turbulent light scattering fluctuation spectra near a cation electro dialysis membrane. *J. of colloid and interface science*, Vol. 91, N° 2, February (1983) 412-417.

- [57] **Low, M T. Wen, E.s. Solt.** Thickness and concentration profile of the boundary layer in electro dialysis. *Desalination* 109 (1997) 95-103.
- [58] **Mafé S., P.Ramirez ,A.Alcaraz,** electric field assisted proton transfer and water dissociation at the junction of a fixed charge bipolar membrane, *chemical physics letters* 294(1998) 406-412 .
- [59] **Mafé S.,V. Garcia-Morales, P.Ramirez,** Estimation of pKa shifts in weak polyacids using a simple molecular model: effects of strong polybases, hydrogen bonding and divalent counterion binding, *chemical physics* 296(2004).
- [60] **Maletzki F., H.-W. Rösler and E. Staude,** Ion transfer across electro dialysis membranes in the overlimiting current range: stationary voltage current characteristics and current noise spectra under different conditions of free convection, *J. Membrane Sci.* 71 (1992) p. 105-115.
- [61] **Marder Luciano, Emma M. Ortega Navarro, Valentin P´erez-Herranz, Andréa M. Bernardes, Jane Zoppas Ferreira.** Evaluation of transition metals transport properties through a cation - exchange membrane by chronopotentiometry *Journal of Membrane Science* 284 (2006) 267–275
- [62] **Mauro A.,** Space charge regions in fixed charge membranes and the associated property of capacitance, *Biophys. J.* 2 (1962) p. 179-198.
- [63] **Mavrov .V, Pusch. W, Kominek. O and Wheelwright. S.** Concentration polarization and water splitting at electro dialysis membranes. *Desalination*, 91 (1993) 225-252.
- [64] **Miloš Svoboda, Zdeněk Slouka, Walter Schrott, Dalimil Šnita ,**Cation exchange membrane integrated into a microfluidic device ;*Microelectronic Engineering*, Vol. 86, Issues 4–6,( 2009), p 1371-1374.
- [65] **Mishchuk N. A.** Nonstationary Concentration Polarization of Ion – Exchange Membranes: 2. Pulses of Electrical Potential Drop. *Colloid Journal*, Vol. 59, No. 2, (1997), pp- 202 – 205. Translated from *Colloidnyi Zhurnal*, Vol. 59, No. 2, (1997), pp. 222-225.
- [66] **Mizutani Y.,** Structure of ion exchange membranes, *J. Membrane Sci.* 49 (1990) p. 121-144.
- [67] **Mounir ElSayed A., B. Etoh, Akira Yamauchi, W.-K. Y,** Effect of anionic and cationic exchange polymeric layers on current-Voltage curves and chronopotentiometry of a charged **composite membrane**, *Desalination*, 229 (2008) 109-117.
- [68] **Oda y. and T. yawataya,** neutrality- disturbance phenomenon of membrane solution system. *Desalination* (1968) p 129-138.
- [69] **Onishi Nobuyuki, Toshihisa, Mie Minagawa, Akihiko Tanioka,** Alcohol splitting in a bipolar membrane and analysis of the product, *J. Electroanalytical Chemistry* 506,(2001),34-41.
- [70] **Oulmi K .Bouhidel ,K.E,** Concentration polarization in electro dialysis : influence of buffer solutions and electrolyte nature.7th International Symposium on synthetic membranes in science and Industry, Tubingen –Germany August 29September 1994 .

- [71] **Oulmi K., K.E. Bouhidel**, Noise Spectra of K<sup>+</sup> and NH<sub>4</sub><sup>+</sup> Ion Transport at a Cation Exchange Membrane Interface ;*Procedia Engineering*, Vol. 44, 2012, p 997-999.
- [72] **Park Jin-Soo, Choi Jae-Hwan and Seung-Hyeon Moon**, Operation of electro dialysis at over limiting current density. *Membrane Journal, Volume 12, N°12, N°3, (2002)*
- [73] **Patel .R.D, Lang K.C and Miller I.F.** polarization in ion exchange membrane electro dialysis. *Ind. Eng. Chem., Fundum*, Vol. 16 n°3 (1977) 340-348
- [74] **Peers W N M.** membrane phenomenas, general discussion, *Disc Faraday Soc.* 21 (1956) 124.
- [75] **Pismenskaia N., P. Sistat, Partice Huguet, V. Nikonenko and G. Pourcelly**, Chronopotentiometry applied to the study of ion transfer through anion exchange membranes, *J. Membrane Scie.*, Vol. 228, Issue 1, (2004)p 65-76.
- [76] **Pismenskaya N. ,Kristina Igritskaya, Elena Belova, V. Nikonenko, G. Pourcelly.** *Transport properties of ion-exchange membrane systems in Lys HCl solutions.* *Desalination* **200 (2006) 149–151.**
- [77] **Pismenskaya N. , V. Nikonenko, Elena Belova, ,G.Yu Lopatkova;P.Sistat; G. Pourcelly.** And K.Larshe; Coupled convection of solution near the surface of ion exchange membranes in intensive current régines. *Russian Journal of Electrochemistry*, Vol. 43, No. 3, 2007, pp. 307-327.
- [78] **Pivovarov N. Ya, V. P. Greben', V. N. Kustov, A. P. Golikov, and I. G. Rodzik;** Influence of Heterogeneity of Ion-Exchange Membranes on the Limiting Current and Current–Voltage Curves ;*Russian Journal of Electrochemistry*, Vol. 37, No. 8, 2001, pp. 808–818.
- [79] **Ramachandraiah Gadde and Paramita Ray.** Electroassisted transport phenomenon of strong and weak electrolytes across ion-exchange membranes: Chronopotentiometric study on deactivation of anion exchange membranes by higher homologous monocarboxylates. *J. Phys. Chem. B* (1997), 101, 7892 – 7900.
- [80] **Ramírez P., J.A. Manzanares and S. Mafé,** Water dissociation effects in ion transport through anion exchange membranes with thin cation exchange surface films, *Ber. Bunsenges. Phys.Chem.* 95 (1991) p. 499-503.
- [81] **Rapp Hans – Jürgen, Pfromm Peter H.** Electro dialysis for chloride removal from the chemical recovery cycle of a Kraft pulp mill. *J. Membrane Scie.*; 146 (1998) 249-261.
- [82] **Ray P., V. K. Shahi, T. V. Pathak and G. Ramachandraiah,** Transport phenomenon as a function of counter and co-ions in solution: chronopotentiometric behavior of anion exchange membrane in different aqueous electrolyte solutions, *J.Membrane Scie.*, Vol. 160, Issue 2, 22 July (1999)p. 243 - 254
- [83] **Reich S., B. Gavish and S. Lifson,** Visualization of hydrodynamic phenomena in the vicinity of a semipermeable membrane, *Desalination* 24 (1978) p. 295-296.
- [84] **Rösler H. –W., F. Maletzki and E. Staude.** Ion transfer across electro dialysis membranes in the overlimiting current range: chronopotentiometric studies. *J. Membrane Scie.*; **72 (1992) 171-179**

- [85] **Rubinstein I. and F. Maletzki**, Electroconvection at an electrically inhomogeneous permselective membrane surface, *J. Chem. Soc. Far. Trans.* 87 (1991) p. 2079-2087.
- [86] **Rubinstein I. and L. Shtilman**, Voltage against current curves of cation exchange membranes, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. II* 75 (1979) p. 231-246.
- [87] **Rubinstein I., B.Zaltzman. Staude and O. Kedem**, Electric fields in around ion-exchange membranes, *J. Membrane Sci.* 125 (1997) 17-21
- [88] **Rubinstein I., E. Staude and O. Kedem**, Role of the membrane surface in concentration polarization at ion-exchange membrane, *Desalination* 69 (1988) p. 101-114.
- [89] **Sang. Shangbin, Huang Helong, Wu Qiumei**, An investigation on ion transfer resistance of cation exchange membrane / solution interface *Colloids and Surfaces A.: Physicochem. Eng. Aspects* 315 (2008) 98-102.
- [90] **Sang. Shangbin, Kelong Huang, Xiaogang Li**, The influence of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> electrolyte concentration on proton transfer resistance of membrane /solution interface. *European polymer journal* 42 (2006) 2894-
- [91] **Sata Toshikatsu., Reiichi Yamane, Yukio Mizutani**, Concentration polarisation phenomena in ion exchange membrane electro dialysis. I: Studies of the diffusion boundary layer by mean of six different measurements. *Bulletin of the chemical society of Japan.* Vol.42 (1969) 279-284.
- [92] **Seno M. and T. Yamabe**, On the electrolytic rectification effect in ion exchange membranes, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 37 (1964) p. 668-671.
- [93] **Shahi, Vinod K. Raju Prakash, Gadde Ramachandraiah, R. Rangarajan and D. Vasudevan** Solution–Membrane Equilibrium at Metal-Deposited Cation-Exchange Membranes: Chronopotentiometric Characterization of Metal-Modified Membranes, *J. Colloid and Interface Science, Vol. 216, Issue 1, 1 (1999)*, p. 179-184.
- [94] **Shahi, Vinod K. S. K. Thampy and R. Rangarajan** Chronopotentiometric studies on dialytic properties of glycine across ion - exchange membranes, *Journal of Membrane Science, Volume 203, Issues 1-2, 30 June 2002, Pages 43-51*
- [95] **Shaposhnik V. A, Vasil'eva V. I, Praslov D. B.** Concentration fields of solutions under electro dialysis with ion – exchange membranes. *J. Membrane Sci.*; 101 (1995) 23-30.
- [96] **Simons R.**, Electric field effects on proton transfer between ionizable groups and water in ion exchange membranes, *Electrochim. Acta* 29 (1984) p. 151-158
- [97] **Simons R.**, Strong electric field effects on proton transfer between membrane bound amines and water, *Nature* 280 (1979) p. 824-826.
- [98] **Simons R.**, Water splitting in ion exchange membranes, *Electrochim. Acta* 30 (1985) p.275-282.
- [99] **Sistat P. and G. Pourcelly**, Chronopotentiometric response of an ion-exchange membrane in the underlimiting current range. Transport phenomena within the diffusion layers, *J. Membrane Sci.* 123 (1997) p. 121-131.

- [100] **Stern S.H. and M.E. Green**, Noise generated during sodium and hydrogen ion transport across a cation exchange membrane, *J. Phys. Chem.* 77 (1973) p. 1567-1572.
- [101] **Strathmann H., J.J. Krol, H.-J. Rapp and G. Eigenberger**, Limiting current density and water dissociation in bipolar membranes, *J. Membrane Sci.* 125 (1997) p. 123-142.
- [102] **Taky M., G. Pourcelly, C. Gavach and A. Elmidaoui** Chronopotentiometric response of a cation exchange membrane in contact with chromium<sup>(III)</sup> solutions, *Desalination, Vol. 105, Issue 3, (1996), p. 219-228*
- [103] **Taky Mohamed, Gérald Pourcelly and Azzeddine Elmidaoui**, Transport properties of a commercial cation – exchange membrane in contact with divalent cation solutions during electrodialysis, ***Hydrometallurgy* 43 (1996) 63 – 78.**
- [104] **Taky. M ,Gerald pourcelly , Frederic Lebon and Claude Gavach**, Polarization phenomena at the interfaces between an electrolyte solution and an ion exchange membrane,, Part I. ion transfer with a cation exchange membrane. *J. Electroanal chem.* ,336 (1992)171-194.
- [105] **Tanaka Yoshinobu** Acceleration of water dissociation generated in an ion exchange membrane. *J.Membrane Scie.*; 303 (2007) 234–243.
- [106] **Tanaka Yoshinobu.** Concentration polarization in ion exchange membrane electrodialysis. The events arising in a flowing solution in a desalting cell. *J. of membrane scie.* ;216 (2003), 149-164.
- [107] **Tanaka Yoshinobu.** Concentration polarization in ion-exchange membrane electrodialysis; The events arising in an unforced flowing solution in a desalting cell *J. Membrane Scie.* 244 (2004) 1–16
- [108] **Tanioka Akihiko and Msako Kawaguchi , Masato Hamada and Kiyonori Yoshie**, Dissociation Constant of a Weak Electrolyte in Charged Membrane, *J. Phys. Chem. B* (1998)102,1730-1735.
- [109] **Timashev S. F. and Yuriy S. Polyakov.** Review of flicker Spectroscopy in electrochemistry. *Fluctuation and noise letters.* Vol 7, N° 2 0 2007. R15-R47
- [110] **Timashev S. F. Flicker Noise Spectroscopy and Its Application: Information Hidden in Chaotic Signals (Review).** *Russian Journal of Electrochemistry, 2006, Vol. 42, No. 5, pp. 424–466. (2006). Published in Elektrokimiya, 2006, Vol. 42, No. 5, pp. 480–524..*
- [111] **Timashev, S. F. L. P. Bogovtseva, R. R. Shifrina, Yu. M. Popkov AND V. P. Bazov.** State of water in perfluorinate cation exchange membranes *Polymer Science Polymer Science U S.S.R.* Vol 29, No 9. pl~ 1994-2000, (1987).
- [112] **Vasil’eva V. I., V. A.Shaposhnik, O. V. Grigarchuck, I. P. Petrunya.** The membrane-solution interface under high-performance current regimes of electrodialysis by means of laser interferometry. *Desalination* 192 (2006) 408-414.
- [113] **Volodina E., N. Pismenskaya, V. Nikonenko, C. Larchet, G. Pourcelly.** Ion transfer across ion-exchange membranes with homogeneous and heterogeneous surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science* 285 (2005) 247–258

- [114] **Yafuso M. and M.E. Green**, Noise spectra associated with hydrochloric acid transport through some cation exchange membrane, *J. Phys. Chem.* 75 (1971) p. 654-662.
- [115] **Yamabe T. and M. Senô**, The concentration polarization effect in ion exchange membrane electrodialysis, *Desalination* 2 (1967) p. 148-153.
- [116] **Yamane R., T. Sata, Y. Musitani and Y. Onoue**, Concentration polarization phenomena in ion-exchange membrane electrodialysis.II. Effect of the condition of the Diffusion-boundary layer on the limiting-current Density and on the relative transport numbers of ions, *Bulletin of the chemical society of Japan*, Vol, 42, 2741-2748, (1969)
- [117] **Yamauchi Akira, A. Mounir EL Sayed, Kazuo Mizuguchi, Munemori Kodama, Yoshifumi Sugito**. Ion transport behavior in diffusion layer of new designed ion exchange-mosaic composite polymer membrane. *J. Membrane Scie.*; **283 (2006) 301–309**.
- [118] **Yamauchi, Akira Yu Mishima, A. Mounir EL Sayed, Yoshifumi Sugito**. Electrochemical behavior of new designed ion exchange membrane. prepared from polymer gel in contact with redox substances: I. *J. Membrane Scie.*; 283 (2006) 386–392.
- [119] **Yong-Jin Choi, Moon-Sung Kang, Sung-Hye Kim, Jaeweon Cho, Seung-Hyeon Moon**. Characterization of LDPE/polystyrene cation exchange membranes prepared by monomer sorption and UV radiation polymerization *J. Membrane Scie.*; 223 (2003) 201–21.
- [120] **Zabolotsky V. I V. Nikonenko, N. D. Pismenskaya, E. V. Laktinov, K. Urtenov, H. Strathmann, M. Wessling, and G. H. Koops**, Coupled transport phenomena in overlimiting current electrodialysis, *Separation and Purification Technology* 14(1998) 255-267.
- [121] **Zabolotsky V. I, Sharafan M. V, Shel'deshov N. V and Lovtsov E. G**, Electric Mass Transport of Sodium Chloride Through Cation – Exchange Membrane MK – 40 in Dilute Sodium Chloride Solutions: A Rotating Membrane Disk Study, *Russian Journal of Electrochemistry*, 2008, Vol 44, N°2, P 141 – 146.
- [122] **Zhao. K, K. Asaka, K. Asami and T. Hanai**,” Dielectric Analysis of Concentration Polarization structure at Anion-Exchange Membrane/Solution Interface under dc Bias Voltage Application”, *J. Colloid and Interface Sci.*, Vol. 153, No. 2, October 15 (1992), 562 - 571.
- [123] **Zhao. K, M. Yasuhiro, K. Asaka, K. Asami and T. Hanai**,” Dielectric analysis of concentration polarization phenomena at cation-exchange membrane/solution interfaces by frequency variation and d.c. bias application”, *J. Membrane Sci.*, 64(1991), 163-172

### LIVRES

- [1] **Bard .J .Allen et Faulkner. R. Larry**, *Electrochimie Principes, méthodes et applications*, Masson M (1983)
- [2] **Besson Jean et Guitton Jacques**, *Manipulations d'électrochimie introduction à la théorie et à la pratique électrochimique*, Masson & Cie (1972).
- [3] **Coeuret. F, Storck. A, Elements De Genie Electrochimique, lavoisier Tec & Doc (1984).**

- [4] **Cynthia G. Zoski.** Handbook of Electrochemistry, *New Mexico State University. Department of Chemistry and Biochemistry, Las Cruces, New Mexico, USA*, Elsevier First edition 2007.
- [5] **Girault Hubert. H,** Electrochimie physique et analytique Deuxième édition revue et augmentée, presses polytechniques et universitaires romandes (2007).
- [6] **Helferich Friedrich,** ion exchange, McGraw-Hill, New York,(1995).
- [7] **Koryta. J et Dvorak. J,** Principles of Electrochemistry, By John Wiley Sons.& Ltd (1987).
- [8] **Lakshminarayanaiah N.,** Transport phenomena in membranes, academic press, New York and London (1969).
- [9] **Tanaka Yoshinobu,** Ion Exchange Membranes-Fundamentals and applications, volume 12 (2007).
- [10] **Timachev Serge F. ,**Physical chemistry of membrane processes Elis Hoorwod, (1991)

### THESES- RAPPORTS

- [1] **Benslimane Salah,** Etude expérimentale et modélisation de la courbe (I-V) Intensité potential des membranes échangeuses d'ions (2007) mémoire de Magister Université de Batna.
- [2] **Jörg Henning Balster,** Membrane module and Process Development for monopolar and bipolar membrane electrodialysis.(2006)PhD Thesis University of twente the Netherland.
- [3] **Krol Jacco John,** Monopolar and Bipolar ion exchange Membranes-Mass transport limitations enschede, the Netherlands,(1997) Ph. . thesis University of twente.
- [4] **Oulmi Kafia,** La Polarisation de concentration en électrodialyse, Influence de la nature de l'électrolyte- Mémoire de Magister,(1997) université Farhet Abbas –Setif.Algérie.
- [5] **Sistat P.,** Apports des Techniques Electriques de Relaxation à la Compréhension des phénomènes de transport de matière dans un système membrane ionique- solution(1997) Université Montpellier 2.
- [6] **Taky. M,** Contribution à l'étude de le polarisation électrochimique des membranes échangeuses d'ions, (1991), Thèse de Doctorat, Université de Montpellier 2.
- [8] **User's guide,** Manuel user Autolab GPES 2004.General Purpose Electrochemical System Version 4.9 (GPES. 4.9) **Fra. EcoChemie B.V. Utrecht ,The Netherland .**
- [7] Neosepta ion exchange membranes , Tokuyama.

# **CONCLUSION GENERALE**

### CONCLUSION GENERALE

Ce travail de recherche s'est intéressé au phénomène de polarisation de concentration en électrodialyse et à ses conséquences principales (dissociation de l'eau, courant supra-critique et bruit électrique).

Des publications et communications très récentes (**Wessling & Al.2007 ; Strathmann H. 2010 ; M.K. Urtenov et al. 2013**) considèrent que les phénomènes cités restent encore un véritable puzzle pour les chercheurs en électrodialyse et autres procédés électro-membranaires.

Nous rappelons que la compréhension des mécanismes de base aura un impact scientifique certain, mais surtout des retombées technologiques et économiques très importantes :

- L'élimination du plateau de polarisation améliorerait l'efficacité de l'électrodialyse et concurrencerait sérieusement l'osmose inverse en dessalement des eaux saumâtres; Les enjeux du dessalement se chiffrent en milliards de dollars.
- Permet le fonctionnement des procédés électro membranaires aux courants élevés.
- Une meilleure maîtrise de la pile à combustible à membrane PEMFC.

Quel a été l'apport de cette thèse dans le domaine de la recherche sur les procédés électro-membranaires ? Nous estimons que nous avons contribué de manière significative dans la compréhension de la courbe caractéristique intensité - potentiel transmembranaire grâce à :

- **Une revue bibliographique et un état de l'art détaillés et approfondis** : quels sont les points de convergence des différentes recherches ? En quoi diffèrent les principales théories actuelles (Simons, Rubinstein, Pintauro, Tanaka, Tanioka ...) ? La réponse à ces questions nous a permis d'orienter nos expériences pour confirmer ou infirmer telle ou telle théorie.
- **Des expériences originales et très illustratives.** Ces expériences sont basées sur une investigation chimique de l'interface membrane – solution. L'idée est très simple : on ajoute un produit chimique (tampon, électrolyte faible, ions hydratés,) et on étudie leurs effets sur les courbes I-V, chronopotentiométriques. L'utilisation d'une instrumentation électrochimique moderne, le potentiostat/galvanostat AUTOLAB 30 et son logiciel GPES, a facilité l'exploitation et l'interprétation des résultats.
- Ce travail de recherche présente une méthode simple, original et illustration expérimentale afin d'étudier la polarisation de concentration et ses conséquences en utilisant une membrane échangeuse de cation (MEC). La nature du courant

## Conclusion générale.

---

supracritique ( $I_{ov}$ ) sur les MEC est particulièrement étudiés. Les méthodes électrochimiques; voltamétrie à balayage linéaire et chronopotentiométrie ont été appliquées.

Nous présentons les principaux résultats de notre recherche :

### La synthèse bibliographique et l'état de l'art :

Plus de 200 publications, relatives au courant limite, à la dissociation de l'eau, au courant supra – critique et au bruit électrique, ont été étudiées. Il en ressort :

- Les excellents PhD (M.Taky , J.J.Krol , H-J Rapp and F.G.Wihelm P.Sistat ), avec leurs publications, ont été entièrement consacrés à ces phénomènes . Ils ont été réalisés dans des laboratoires européens d'éminents professeurs (Gavach, Strathmann, Eigenberger, Wessling,..). Ce sont d'excellentes mises au point. Elles sont basées sur l'utilisation d'équipements sophistiqués. Des travaux similaires sont menés dans de grands laboratoires coréens (H. S. MOON), japonais (A.TANIOKA, Y. TANAKA) chinois et US (T.W.XU P. PINTAURO,) Russie (V.I.ZABOLOTSKY. Toutes ces recherches convergent sur les résultats suivants : l'allure des courbes I-V (trois régions), l'existence du bruit électrique dans la troisième région, la variation de  $I_{lim}$  avec l'agitation, la vitesse de balayage et l'hydratation des contre-ions , ...
- Tous ces travaux sont sans apport appréciable sur les mécanismes de base de la dissociation de l'eau, de la longueur du plateau, et surtout de la remontée du courant (région 3 de la courbe I-V). Ce sont donc des phénomènes non encore clairement élucidés, jusqu'à aujourd'hui.
- Deux théories sont utilisées depuis plusieurs années pour expliquer la dissociation de l'eau et le courant supra – critique. **Celle de Simons** qui utilise les deux effets WIEN et l'effet de protonation-déprotonation . Les charges d'espaces créent des champs locaux très élevés à l'origine de ces effets. Au niveau de la MEC, les contre-ions hydratés perdent leur cortège d'eau et provoquent la remontée du courant-supracritique . Pour la MEA c'est la dissociation de l'eau qui fait remonter le courant. **Celle de Rubinstein** qui est basée sur le phénomène d'électroconvection. L'hétérogénéité de la membrane et l'interaction des champs appliqués et des charges d'espace, provoque des gradients de potentiel. Cela crée un « bouillonnement » des molécules d'eau qui fait remonter le courant. En bref c'est une convection comme celles provoquées par la température ou l'agitation.

## Conclusion générale.

---

- De nouvelles approches sont proposées par PINTAURO ; HANAI et par TANIOKA .Elles sont basées sur l'effet Wien (champs locaux très élevés) qui fait changer les propriétés diélectriques de la membrane, mais aussi les pKa des électrolytes faibles, dans la membrane, y compris l'eau. Nos travaux sont en accord avec ces approches.

### Notre contribution expérimentale :

#### Montage expérimental :

- L'étude électrochimiques des systèmes électrode/électrolyte/électrode nécessite des cellules adaptées, la conception et la réalisation de telle cellules a été élaboré au laboratoire. Le tracé de la courbe courant-potentiel transmembranaire (I-V) et l'étude chronopotentiométrique des MEI dans une solution d'essais a été effectué avec une cellule à quatre électrodes et à l'aide d'un potentiostat galvanostat **Autolab PGSTAT 30** de Ecochemie .
- **La méthode des solutions tampons** : l'addition de coions tampons  $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ , augmente la longueur du plateau mais n'élimine pas la remontée du courant (courant supercritique). L'interface est tamponnée et non immobilisée. Cet essai contredit clairement la théorie de l'électro convection. Cependant l'idée de dissociation de l'eau n'est pas à écarter car le tampon a, momentanément neutralisé les protons et les hydroxyles. Le courant supracritique persiste, la dissociation de l'eau n'est pas une condition nécessaire pour obtenir  $I_{ov}$ ; la contribution de  $\text{H}^+$   $I_{ov}$  n'est pas négligeable.
- L'évaluation de cette contribution par l'approche de **V.I.Zabolotsky** montre que cette contribution dépend de la nature du contre ions. Elle est plus importante pour le contre ions  $\text{NH}_4^+$  (34% que pour le contre ions  $\text{K}^+$ (7%).Les résultats chronopotentiométriques ( $i\tau^{1/2}$ ) pour les contres ions  $\text{NH}_4^+$  et  $\text{K}^+$  traduit la présence d'une réaction chimique pour l'ion  $\text{NH}_4^+$ .
- **La méthode des électrolytes faibles** : l'addition d'un électrolyte très faible (sans effet sur la conductivité) provoque une réduction du plateau sans modifier la valeur d' $I_{lim}$ . C'est aussi un résultat remarquable et inattendu. Il contredit la théorie de l'électro convection. Il est en accord avec le modèle de Pintauro : il y a, très probablement, une modification du pKa de l'électrolyte faible dans la membrane. A une certaine concentration de  $\text{NH}_3$ , le plateau disparaît complètement. Les travaux expérimentaux de Tanioka le confirment amplement.

## Conclusion générale.

---

- Ces résultats ramènent un nouvel éclairage expérimental aux problèmes de polarisation. La modification des pKa dans la membrane explique la remontée du courant. En l'absence d'électrolytes faibles, c'est le changement du pKw de la molécule d'eau elle-même qui explique la remontée du courant.
- **L'influence de l'hydratation de l'ion sur le bruit électrique** : La comparaison des bruits électriques provoqués par différents ions dépend de leur degré d'hydratation. Le bruit est très intense avec les ions alcalin ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ )  $\text{Li}^+$  puis diminue régulièrement jusqu'à  $\text{K}^+$  respectant l'ordre. Les molécules d'eau d'hydratation jouent un rôle important. Mais avec le contre ions  $\text{NH}_4^+$  le bruit est moins intense. Le spectre de puissance du bruit électrique, obtenue par l'analyse des résultats chronopotentiométriques, montre que la densité spectrale est plus importante pour les ions alcalins ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ) que pour l'ion ( $\text{NH}_4^+$ ). La densité spectrale de ce bruit pour  $\text{NH}_4^+$  est inférieure à celle des ions  $\text{K}^+$ .
- **L'influence de la nature de l'ion sur la dissociation de l'eau** : L'évaluation de la dissociation de l'eau par le calcul du courant partiel des ions  $\text{H}^+$  issue de la dissociation traduit  $i_{\text{H}^+}$  plus important pour le contre ions  $\text{NH}_4^+$  que pour le contre ions  $\text{K}^+$ . La remontée du courant persiste même sans la contribution du courant partiel des ions  $\text{H}^+$  et avec la contribution de l'effet d'exaltation. Ceci peut s'expliquer par la présence d'autres phénomènes responsables sur le courant supra critique autres que la dissociation de l'eau tels que ; changement des propriétés de l'interface membrane solution (effet Wien) ; thermoconvection ...
- **L'influence de l'état initial de la membrane** : Des essais sur  $\text{Ba}^{++}$  (au diluat), avec une MEC sous forme  $\text{K}^+$ , ont montré une anomalie sérieuse : la courbe  $i-v$  est imposée par  $\text{K}^+$  et non par  $\text{Ba}^{++}$ . Ce résultat contredit la définition même d' $I_{\text{lim}}$  qui doit, normalement, dépendre, de la différence des nombres de transport.  $T_m-t_s$ .
- L'application du modèle théorique basé sur les équations de transport NERNST-PLANK aux systèmes électrode MEI électrode Electrode/Electrolyte solide/Electrode montre l'effet des paramètres; épaisseur de la membrane, densité de courant et l'importance du mode de transport dans le premier système et la présence d'un gradient de température important localisé dans l'électrolyte ionique aux densités de courant élevées.

En perspective nous proposons des essais d'application du modèle de Pintauro.

# ANNEXES



ELSEVIER

Desalination 132 (2000) 199–204

---

---

DESALINATION

---

---

www.elsevier.com/locate/desal

## Concentration polarization in electrodialysis: Buffer solutions experimental method

Kamel-Eddine Bouhidel\*, Kafia Oulmi

*Water Chemistry and Separation Techniques Laboratory, Faculty of Sciences, Department of Chemistry,  
University of Batna, Algeria  
Fax +213 (4) 81 53 75, +213 (4) 81 24 80*

Received 21 June 2000; accepted 5 July 2000

---

### Abstract

This research work presents a simple, original and illustrative experimental method to investigate the concentration polarization using a cation exchange membrane (CEM). The nature of the overlimiting current ( $I_{ov}$ ) and the water dissociation (WD) on the CEM are particularly studied. They are still widely discussed nowadays. Our experimental method is based on the comparison of the  $i$ - $v$  (current transmembrane voltage) curves of the same counter ion with and without buffer coions. For example we compare  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  and  $(\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4)$ , or  $\text{K}_2\text{SO}_4$  and  $(\text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{K}_2\text{HPO}_4)$ . The role of the mixture hydrogen-dihydrogen phosphate coions is to buffer the solution at a neutral pH. The protons, whatever their origin, do not contribute to the current transport. The distance between the two  $i$ - $v$  curves of  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  and  $\text{NaT}$  ( $T$  = buffer coions) represents then the contribution of the protons, issued from the WD, to the current transport. This comparison gives unexpected and interesting results: the superposition of  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  and  $\text{NaT}$   $i$ - $v$  curves shows clearly that the WD occurs on the CEM and the protons contribute to the  $I_{ov}$ ; the superposition of  $\text{K}_2\text{SO}_4$  and  $\text{KT}$   $i$ - $v$  curves shows a larger distance between the 2 curves: the water dissociation is many times higher with  $\text{K}^+$  than with  $\text{Na}^+$ ; the superposition of  $\text{NaT}$  and  $\text{KT}$  gives identical  $i$ - $v$  curves. It is an unexpected result:  $\text{Na}^+$  and  $\text{K}^+$  have the same membrane mobilities if the protons do not contribute to the current transport. The overlimiting current increases with voltage: the WD is not a necessary condition to obtain  $I_{ov}$ ; the contribution of  $\text{H}^+$  to  $I_{ov}$  is not negligible. It represents more than 20% of the total current. The distance between  $\text{K}_2\text{SO}_4$  and  $\text{KT}$   $i$ - $v$  curves measures this contribution. This experimental method contributes strongly to a better understanding of the concentration polarization phenomenon. It is only based on experimental evidences and not on hypothesis, speculations or calculations.

**Keywords:** Electrodialysis; Polarization; Polarizability; Overlimiting current; Water dissociation; Buffer co-ions; Accumulating layer

---

\* Corresponding author.

Presented at the Conference on Membranes in Drinking and Industrial Water Production, Paris, France, 3–6 October 2000  
International Water Association, European Desalination Society, American Water Works Association, Japan Water Works Association

0011-9164/00/\$— See front matter © 2000 Elsevier Science B.V. All rights reserved

PII: S0011-9164(00)00150-8

## 1. Introduction

A better understanding of the water dissociation mechanisms in the bipolar membranes explains the recent interest to the concentration polarization studies [1].

The other classical interest is the limiting current which constitutes a serious obstacle to the progress of the electrodialysis process.

Until today the following questions are still widely discussed:

- What is the nature of the overlimiting current?
- Is there a water dissociation on the cation exchange membrane?

We summarize the main ideas and results found in the literature:

- The loss of permselectivity and the water dissociation cannot be responsible for the overlimiting current, in the two types of membranes [2]. It is particularly true with the CEM [2–4]. With the AEM the WD is negligible with new membranes before the degradation of tetraalkyl ammonium fixed sites into tertiary amines [5]. These amines catalyse the water dissociation [5].
- The overlimiting current is generally explained by space charges which promote a very high local electric field [6]. The Wien effect is the direct consequence.
- The overlimiting current is often studied through pH measurements and transport numbers calculations [2,3].
- The main causes of the concentration polarization are the concentration decrease in the diluate boundary layer and the difference of the counterion transport numbers between the membrane and the solution.

In this paper we propose another experimental and theoretical approach to provide

original information about the concentration polarization phenomenon.

The experimental approach is based on the comparison of the *i-v* curves of an alkaline counterion, with and without a buffer coion, with a CEM.

For example we compare the *i-v* curves of  $K_2SO_4$  and KT ( $T = [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}]$ ). The role of T is to maintain a neutral pH and to eliminate any contribution of the protons, whatever their origin, to the current transport. The distance between the two *i-v* curves represents, then, the contribution of protons to the overlimiting current with  $K_2SO_4$ .

This experimental method will answer directly to the question: is there a WD on the CEM?

We will study also the influence of the counterion nature on the *i-v* curves. The influence of the polarizability is particularly studied.

The theoretical approach is based on new theory and ideas already presented in our previous studies [7–9]. Our basic idea is simple: the counterion mobility in the membrane shows one or more order lower than in aqueous solutions.

We have then an accumulating layer instead of a depleting layer.

## 2. Experimental

A plexiglass 2 compartments polarization cell with a Selemion CMV cation exchange membrane is used to plot the *i-v* curves. It is free convection cell. The voltage drop across the membrane is measured by golden Luggin electrodes.  $Na_2SO_4$ ,  $K_2SO_4$ ,  $Li_2SO_4$ ,  $NaH_2PO_4$ , and  $Na_2HPO_4$  (Merck, analytical grade) was used to prepare solutions at different concentrations. The couple  $[NaH_2PO_4 + Na_2HPO_4]$  is used as a buffer solution where  $Na^+$

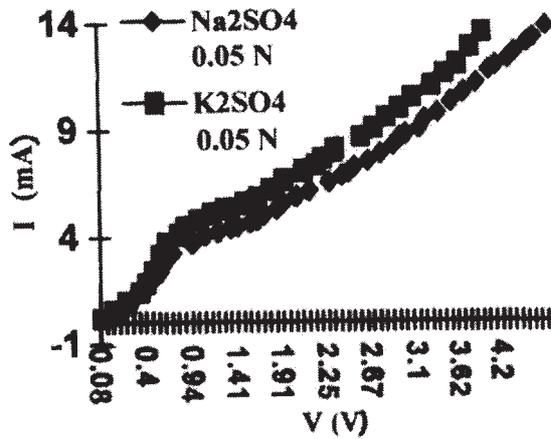


Fig. 1.  $i$ - $v$  curves of  $\text{Na}^+$  and  $\text{K}^+$  without buffer.

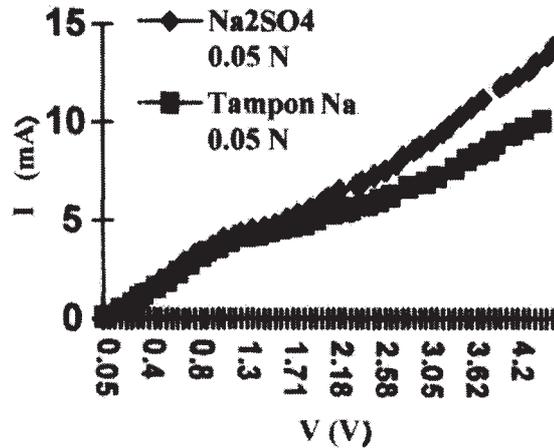


Fig. 2.  $i$ - $v$  curves of  $\text{Na}^+$  with and without buffer.

is the counter ion and  $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$  is the buffer coion which maintains a neutral pH.

The experimental method is based on the comparison of  $i$ - $v$  curves with and without buffer coions. For example we compare  $\text{K}_2\text{SO}_4$  and  $[\text{K}_2\text{HPO}_4 + \text{KH}_2\text{PO}_4]$ . The distance between the two curves must represent the contribution of the water dissociation, with  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , to the current transport.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Comparison of $\text{Li}_2\text{SO}_4$ , $\text{Na}_2\text{SO}_4$ and $\text{K}_2\text{SO}_4$ $i$ - $v$ curves

Fig. 1 compares  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  and  $\text{K}^+$   $i$ - $v$  curves, without buffer coions. At low transmembrane voltages the three curves are almost identical. They diverge, particularly at the polarization where distinct limiting current densities are obtained.

The order of  $I_{\text{lim}}$  values of  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  and  $\text{K}^+$  agree, apparently, with the classical equation of  $I_{\text{lim}}$ :

$$I_{\text{lim}} = (z \cdot D \cdot C) / (\delta \Delta t)$$

Apparently this order depends, mainly, on the diffusion coefficient  $D$ . The use of our experimental method, based on buffer solutions, gives other experimental evidences. The next experiment presents these results and permits a better understanding of Fig. 1. The classical approaches of concentration polarization, such as the previous equation, are not sufficient to explain the  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  and  $\text{K}^+$  behavior in the membrane.

#### 3.2. Comparison of $\text{Na}_2\text{SO}_4$ and $(\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4)$ $i$ - $v$ curves

Fig. 2 compares the  $i$ - $v$  curves of the counter ion  $\text{Na}^+$ , with and without buffer coions. At low transmembrane voltages, the two curves are almost identical. The hydrogen phosphate coions do not influence the  $\text{Na}^+$   $i$ - $v$  curves. These coions play their predicted role at higher voltages: the pH remains constant and neutral.

At higher voltages, near the limiting current zone, we observe a slight difference between the two curves. In the third zone, (overlimiting current), the distance increases sensitively. This difference represents apparently, the contribution of protons to the current transport in the un-

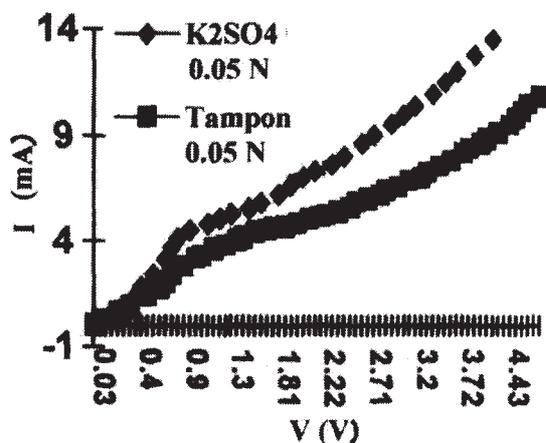


Fig. 3.  $i$ - $v$  curves of  $K^+$  with and without buffer.

buffered solution ( $Na_2SO_4$ ). This contribution is not negligible. It may represent more than 20% of the total current.

This experiment shows clearly that:

- The water dissociation, or a similar phenomenon, occurs on the cation exchange membranes.
- The proton contribution to the overlimiting current is relatively important (20% or more).
- The water dissociation is not a necessary condition to obtain the overlimiting current.

Most authors find that the proton contribution to  $I_{ov}$  is negligible [2–4]. Their methods are based on pH and transport membranes measurements.

Our method is direct, simple and explicit. Why these controversies? We prefer firstly to present the  $K^+$  experimental case, which is more illustrative and confirms these results.

### 3.3. Comparison of $K_2SO_4$ and $[KH_2PO_4 + K_2HPO_4]$ $i$ - $v$ curves

Fig. 3 compares the  $i$ - $v$  curves of  $K^+$  with and without buffer coions. The same phenomenon is

obtained as with  $Na^+$ . However, with  $K^+$  the water dissociation, measured by the distance between the two curves, is more accentuated and starts precocely (before the limiting current). Then the proton contributes strongly, not only to the overlimiting current, but also to the limiting current and before. With  $Na^+$ , this last contribution is very small.

The difference between  $Na^+$  and  $K^+$ , in unbuffered solutions, is then due to a higher water dissociation with  $K^+$ , than with  $Na^+$  (Fig. 1). These two experiments show clearly that the buffer coions, the hydrogen-dihydrogen phosphate mixture, play their predicted role: they do not permit the proton to contribute to the current transport. We can, then, observe the actual behavior of the alkaline counter ion ( $Na^+$  or  $K^+$ ) in the membrane.

Our experimental method permits to observe and to confirm an interesting phenomenon: The overlimiting current increases with the transmembrane voltage, even in buffered solutions. Then, the water dissociation is not a necessary condition to obtain  $I_{ov}$ .

The sensitivity is another advantage of the buffer solution experimental method. We observe distinctly the proton contribution to the current transport in the cation exchange membrane.

Many other authors [2–4] with similar polarization cells and more sophisticated measurement methods, exclude any proton contribution to  $I_{ov}$  in the CEM. We notice that this contribution cannot be neglected because it represents more than 20% of  $I_{ov}$ .

### 3.4. Comparison of $[NaH_2PO_4 + Na_2HPO_4]$ and $[KH_2PO_4 + K_2HPO_4]$ $i$ - $v$ curves

Fig. 4 compares the  $i$ - $v$  curves of  $Na^+$  and  $K^+$  with buffer coions. The result is quite unexpected and remarkable: the two curves are almost identical. We have the same limiting and overlimiting currents.  $Na^+$  and  $K^+$  have very

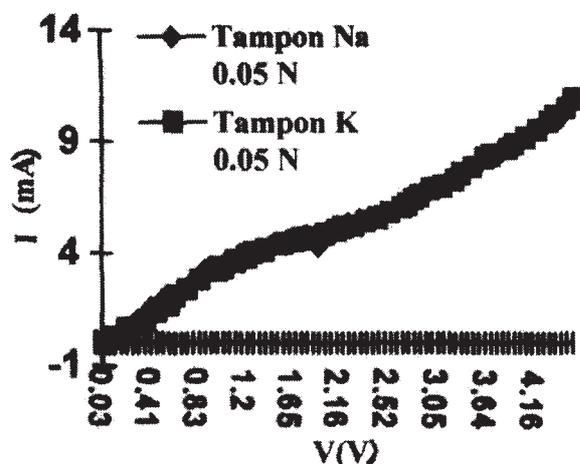


Fig. 4.  $i$ - $v$  curves of  $K^+$  and  $Na^+$  with buffer.

similar electrochemical mobilities, or diffusion coefficients, in the cation exchange membrane is the direct and evident interpretation of this experimental result. This result has never been obtained previously.

In the previous example (Fig. 1) with unbuffered solutions,  $Na^+$  and  $K^+$  give distinct curves. The other direct interpretation is the proton contribution to the current transport if the solution is not buffered. This contribution is more important with  $K^+$  than with  $Na^+$ .

Our experimental method is also a powerful tool to investigate the mechanisms of current transport before, during and after limiting conditions. This result is in apparent contradiction with the classical laws of ionic conduction in solutions. It is well known that  $Na^+$  and  $K^+$  have very different electrochemical mobilities in aqueous solutions.  $Na^+$  is slower because it has a higher hydrated radius than  $K^+$ . The ionic size constitutes the main dissipative force under an applied voltage. Why do  $Na^+$  and  $K^+$  have similar mobilities in the cation exchange membrane if the solution is buffered? Is this result physically acceptable? We try to explain this phenomenon.

Contrarily to the aqueous solutions, we have not only size resistance forces (Stokes law) but also affinity dissipative forces (attraction forces between the ion exchange fixed site and the counter ion). It is well known that  $Na^+$  has a lower affinity than  $K^+$  towards the fixed site. Under an applied transmembrane voltage  $Na^+$  moves better than  $K^+$  if we consider only this effect. However, we have a second resistance which is due to the ionic size. In this case  $K^+$  moves better than  $Na^+$ . We have then a compensation:  $Na^+$  has a weaker affinity towards the fixed site, but has a higher ionic hydrated size.  $K^+$  has opposite properties to  $Na^+$ . These effects may explain qualitatively the Fig. 4.

### 3.5. Comparison of $K^+$ and $Cl^-$ $i$ - $v$ curves in their respective membranes

$K^+$  and  $Cl^-$  give identical limiting currents in their respective membranes (CMV and AMV) [4]. The plateau length of  $K^+$  is shorter than that of  $Cl^-$ .  $Cl^-$  needs a higher voltage to obtain  $I_{ov}$ .

The classical comparison, between  $Na^+$  and  $Cl^-$  [2] and its consequences (higher WD in the AEM) is not a good choice to compare the CEM and the AEM. We must compare counterions with similar properties such as  $K^+$  and  $Cl^-$ , or  $Li^+$  and  $CH_3COO^-$ . We notice that  $Cl^-$  is less polarizable than  $K^+$ . We think that this property explains the higher WD in the AEM: the WD depends much more on counterion properties than on the fixed sites catalysis effect.

## 4. Conclusions

We have compared the  $i$ - $v$  curves of a given counter-ion, with and without a buffer coion, for a Selemion CMV membrane. The buffer coion is a hydrogeno-dihydrogeno phosphate, noted T. Its role is to maintain a neutral pH and to avoid the contribution of protons to the current transport in the membrane.

The distance between the two *i-v* curves (for example  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  and NaT) measures directly the contribution of WD to the overlimiting current in the CEM; It is the experimental originality of this research work.

Unexpected and interesting results have been obtained:

- Comparison of  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  and KT: the distance between the two curves is much more accentuated with  $\text{K}^+$  than with  $\text{Na}^+$ . This distance measures the contribution of  $\text{H}^+$  to  $I_{ov}$ . It may also represent a change in  $pK_w$  of the water molecule under interfacial conditions (Wien effect).
- Comparison of NaT and KT: the two curves are almost identical.  $\text{K}^+$  and  $\text{Na}^+$  have the same mobilities in the membrane, in the presence of T. The difference between  $\text{Na}^+$  and  $\text{K}^+$ , in the absence of T is due to a higher water dissociation with  $\text{K}^+$  than with  $\text{Na}^+$ . We explain this phenomenon by the difference of polarizabilities.
- The contribution of the WD in the CEM represents more than 20% of  $I_{ov}$ . It is not negligible as related in the literature.
- The WD is not a necessary condition to obtain  $I_{ov}$ .

The classical definition and theory of the concentration polarization (depleting layer, transport numbers) are not sufficient to explain our results, the WD, the nature of  $I_{ov}$ , etc.

We have already introduced a new theory and ideas [7–9] to explain these phenomena. For example we think that the plateau (zone II of *i-v* curve) is due to the limiting velocity of the counter ion in the membrane and not to the resistance of the depleting layer. The counterion velocity in the membrane shows one or more order lower than in aqueous solutions. This explains easily the accumulation of counterions at the interface.

We have then an accumulating layer instead of a depleting layer. This accumulation promotes the Wien effects with these results:

- When we increase the voltage the distance counterion-counterion decreases at the interface. It creates a very strong local electric field which may promote a Wien effect with different consequences.
- If the counterion is highly polarizable (for example a hydrated counterion as  $\text{Li}^+$ ), the strong electric field deforms the counterion and the overlimiting current is due to the first Wien effect.
- If the counterion is less polarizable ( $\text{K}^+$ ), the local electric field is stronger and promotes the dissociation of weak electrolytes, even  $\text{H}_2\text{O}$ . The dielectric properties of the solvent are changed. The  $pK_w$  decreases and the conductivity increases by the second Wien effect. This explains the overlimiting current with  $\text{K}^+$ .
- The addition of T ( $\text{HPO}_4^{=}$  +  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ), the buffer coion, reduces the WD and shows clearly the influence of the second Wien effect.

## References

- [1] H.J. Rapp, G. Eigenberger and H. Strathmann, ICOM 96, Yokohama, Japan, (1996) 506.
- [2] J.J. Krol, M. Wessling and H. Strathmann, J. Membr. Sci., 162 (1999) 145.
- [3] J. Rubinstein and L. Shtilman, J. Chem. Soc., Faraday Trans., II 75 (1979) 231.
- [4] M. Taky, G. Pourcelly, F. Lebon and C. Gavach, J. Electroanal. Chem., 336 (1992) 171.
- [5] R. Simons, Electrochim. Acta, 30 (1985) 275.
- [6] R. Simons, Electrochim. Acta, 29 (1984) 151.
- [7] E. Bouhidel, K. Oulmi and Y. Bellala, ICOM 96, Yokohama, Japan, (1996) 518.
- [8] K.E. Bouhidel, ICOM 96, Yokohama, Japan, (1996) 494.
- [9] K.E. Bouhidel and K. Oulmi, EuroMembrane 99, Leuven, Belgium, 1999.

**Provided for non-commercial research and educational use only.  
Not for reproduction or distribution or commercial use.**



This article was originally published by IWA Publishing. IWA Publishing recognizes the retention of the right by the author(s) to photocopy or make single electronic copies of the paper for their own personal use, including for their own classroom use, or the personal use of colleagues, provided the copies are not offered for sale and are not distributed in a systematic way outside of their employing institution.

Please note that you are not permitted to post the IWA Publishing PDF version of your paper on your own website or your institution's website or repository.

Please direct any queries regarding use or permissions to [jwrd@iwap.co.uk](mailto:jwrd@iwap.co.uk)

## Noise spectra of $K^+$ and $NH_4^+$ ions at over-limiting current in an electrochemical system with a cation exchange membrane

K. Oulmi, K. E. Bouhidel and G. M. Andreadis

### ABSTRACT

The present work investigates the effect of the counter ion nature on the noise of the over-limiting current (Iov). Moreover, the electrochemical methods, current voltage curve ( $I-V$ ) and the chronopotentiometry ( $V-t$ ) measurements are applied. The over-limiting current is always accompanied by a neat electrical noise. It is a well accepted experimental phenomenon. The study of this noise may contribute to a better understanding of the Iov and the feasibility of electro dialysis operation at this current in terms of energy consumption. The electrical noise depends directly on the counter ion nature. The power spectral density of the membrane's potential fluctuation was obtained via Fourier analysis of the time series recorded during the transport of counter ions ( $K^+$  and  $NH_4^+$ ). The spectra are evaluated above the limiting current indicating the differences between the  $K^+$  and the  $NH_4^+$ . It is found that the cation  $NH_4^+$  presents a singular behaviour and the noise is minimal.

**Key words** | cation exchange membrane (CEM), concentration polarization, electrochemical methods, over-limiting current, spectral density, water dissociation

**K. Oulmi** (corresponding author)

**K. E. Bouhidel**

Laboratory of Chemistry and Environmental Chemistry, LCCE, Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Batna, 05000, Algeria  
E-mail: k\_oulmi@yahoo.com

**K. Oulmi**

Department of Processes Engineering, Faculty of Engineering Sciences, University of Setif, 1900, Algeria

**G. M. Andreadis**

Department of Mechanical Engineering, School of Engineering, University of Thessaly, Pedion Areos, 383 34 Volos, Greece

### INTRODUCTION

Concentration polarization (CP) of an ion exchange membrane (IEM) is a well known phenomenon appearing at the interface between an IEM and an electrolyte solution when an electric current passes through the system (Block & Kitchener 1966; Toshikatsu *et al.* 1969; Rubinstein & Shtilman 1979; Rubinstein *et al.* 1988; Taky *et al.* 1992; Strathmann 2010; Park *et al.* 2006; Svoboda *et al.* 2009; Nikonenko *et al.* 2010). This phenomenon is caused by differences between the ion transport numbers in an electrolyte solution and those in an IEM. According to the classical theory of CP (Bard & Faulkner 1982), no current higher than the limiting current ( $I_{lim}$ ) is expected (analogous metal electrolyte interface). However, in practice, currents above the limiting one occur (Budnikov *et al.* 1999; Chang *et al.* 2010; Strathmann 2010). These are the so-called over-limiting currents (Iov). Studies to explain why currents above the limiting current can be attained, and to identify the responsible physicochemical mechanism have been carried out.

The existence of Iov has been attributed to different causes in the literature, such as:

- the contribution of ions coming from water dissociation (Simons 1979);
- the variation of the thickness of the diffusion limiting layer with current (Lerche & Wolf 1975; Nikonenko *et al.* 2010);
- deviation of the hypotheses of the local electro-neutrality and local equilibrium (Rubinstein & Shtilman 1979).

Others studies have shown that mechanisms such as the electro-osmotic flow in the diffusion boundary layer and the loss of perm selectivity at higher voltages are not fully responsible for the higher current densities observed in IEM (Krol *et al.* 1999).

Rubinstein & Shtilman (1979) proposed that the existence of the over-limiting current could be due to an electro-convection phenomenon. The following authors (Fang *et al.* 1982; Maletzki *et al.* 1992; Budnikov *et al.*

1999) studied the ion transport through commercial cation exchange membranes (CEM) by measuring the noise spectra. Specific noise signals were observed, as soon as the supplied current densities exceeded the  $I_{lim}$ . The occurrence of potential noise was also confirmed elsewhere (Gavish & Lifson 1979; Taky *et al.* 1992; Budnikov *et al.* 1999; Tanaka 2007). Malezki's experiments explained the occurrence of potential noise by the hydrodynamic instability near the membrane surface at an over-limiting current. After immobilizing an agarose gel in the depleted diffusion layer, the authors did not observe a second rise of the current nor any excess noise.

Timashev and co-workers determined the nature of the flicker noise,  $1/f$  of the electrical noise at the interface CEM/solution. In their analysis, they used the wavelets method and the fast Fourier transform (FFT). These oscillations reflected a new mechanism of transport interfaces.

By analysing the voltage fluctuation (Green & Yafuso 1968; Yafuso & Green 1971, Stern & Green 1973, Li *et al.* 1983; Tanaka 2007), it was seen that the electrical noise at the interface IEM/solution is more important for the CEM than for the anion exchange membrane (AEM). This is explained by the depletion of the interface due to the lower mobility of  $Na^+$  counter ion compared to that of counter ion  $Cl^-$ .

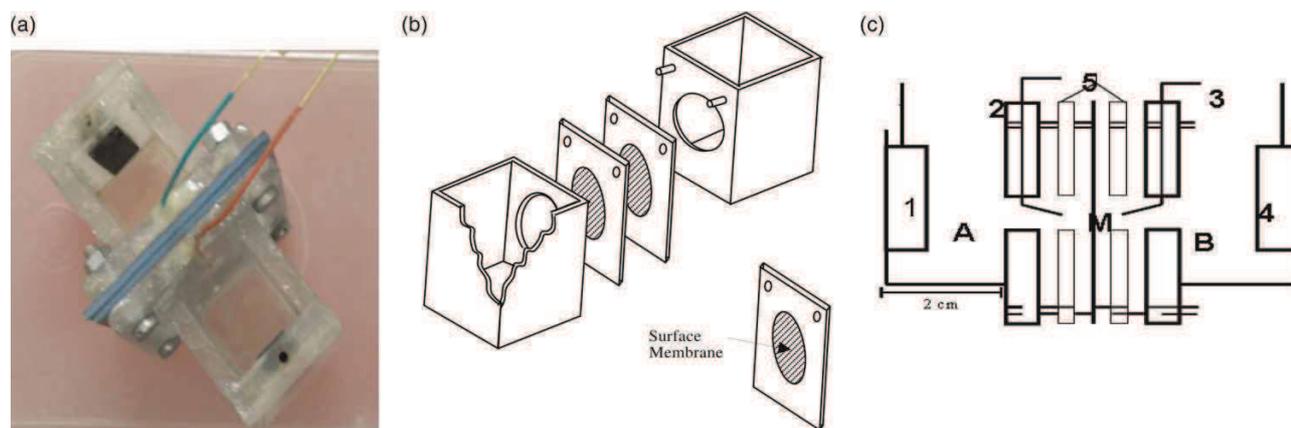
Kulikovsky *et al.* (2004) showed that the oscillations of the potential are induced by the low inlet flux of oxygen. Lack of oxygen close to the outlet of the cathode feed channel turns the cell into a non-stable state, when two values of cell potential provide the same current.

In this work, the effect of counter ion nature on the electrical noise in the over-limiting transfer, through a CEM (CMX), was evaluated. The electrochemical techniques applied are: the current voltage curve ( $I-V$ ), the instantaneous differential ( $\Delta V/\Delta I$ ) and chronopotentiometry. The power spectral density of membrane potential fluctuation was obtained by the FFT of the time series recorded during the transport of counter ions ( $K^+$  and  $NH_4^+$ ) through CEM under the same experimental conditions ( $0.05 N$ ,  $I_{ov} = 10 \text{ mA cm}^{-2}$ ).

## EXPERIMENTAL METHODS

### Electrochemical cell

The schematic representation of the current-voltage and the chronopotentiometry measurements is shown in Figure 1. The four-electrode cell for experiments is made from Plexiglas. Two chambers were attached by means of inserting two screws on their flanges with a CEM in between. The membrane was cut as a circle with a diameter of 8 mm and glued onto the inner mounting wall of the two chambers with silicone rubber sealant to prevent any leakage between the chambers. The electrodes were fitted in the inner wall of the apparatus and they were symmetrically separated at about 20 mm from the membrane surface. Graphite was used as a cathode and as an anode, and their width active dimensions were 9 mm. The potential difference across the



**Figure 1** | Electrochemical cell at four electrodes and two compartments. (a) Photo of the cell. (b) Representation of the cell. (c) Elements of the cell: A, anode compartment  $V_A = 25 \text{ mL}$ ; B, cathode compartment  $V_B = 25 \text{ mL}$ ; M, membrane CMX; 1, working electrode; 2, reference electrode; 3, sensor electrode; 4, counter electrode; 5, spacers.

membrane ( $\Delta V$ ) was measured by using two gold electrodes wires ( $\phi = 0.6$  mm) on both surfaces of the membrane.

### Membrane

The CEMs selected in this work were CMX obtained from Eurodia Co. They are homogeneous films comprising cross-linked sulphonated co-polymers of vinyl compounds on synthetic reinforcing fabric as listed in the following literature (Tokuyama Soda Inc. 1995).

### Electrolyte solutions

The electrolyte solutions employed in the experiment were 0.025 M  $K_2SO_4$  and  $(NH_4)_2SO_4$ . Analytical grade reagents were obtained from Merck Co. An electrolyte solution of 25 mL was placed in the cell. In all these studies, the direction of the current was set in such a way that the counter ion should move to the forward direction.

## ELECTROCHEMICAL METHODS

### Current–voltage measurements

Current–voltage curves for the CMX membranes were obtained using a free convection four-electrode cell as shown in Figure 1. This electrochemical cell was composed of two compartments of equal volume ( $25\text{ cm}^3$ ) separated by the CEM. The membrane was placed in a circular hole between the compartments. The effective area of the membrane was  $0.5\text{ cm}^2$ . The electrical current was supplied by a potentiostat/galvanostat (AutoLab, Model Ecochemie, Utrecht, the Netherlands; PGSTAT30) connected to one pair of graphite electrode plates ( $2.88\text{ cm}^2$ ) at a current scanning of  $10\text{ }\mu\text{A/s}$ . The potential difference across the membrane ( $\Delta V$ ) was measured by using two gold electrodes wires ( $\phi = 0.6$  mm) on both surfaces of the membrane.

### Chronopotentiometry

The chronopotentiometry experiment presented in Figure 1 was performed with 0.05 N sulphate salts of ammonium and

potassium ( $(NH_4)_2SO_4$ ,  $K_2SO_4$ ). A fixed current density was applied through the test membrane for 100 s. The potential difference across the membrane was automatically measured every 0.2 s.

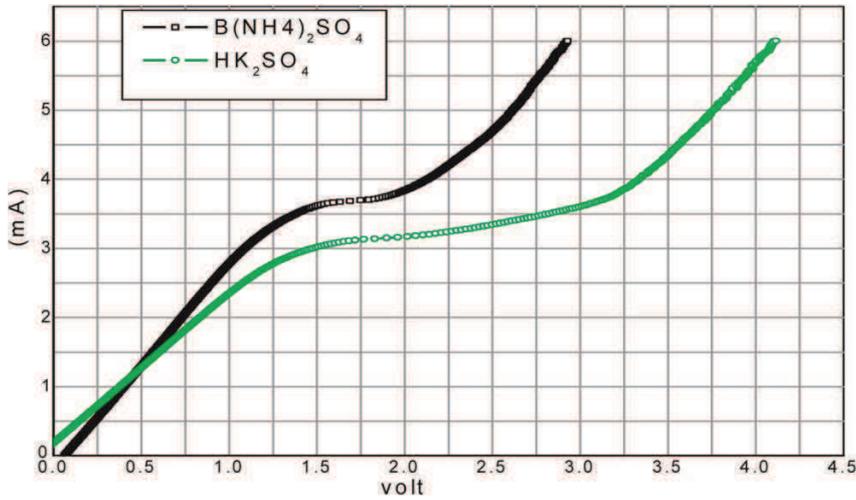
## RESULTS AND DISCUSSION

### The comparison of the current–voltage and the chronopotentiograms for counter ions: $K^+$ and $NH_4^+$

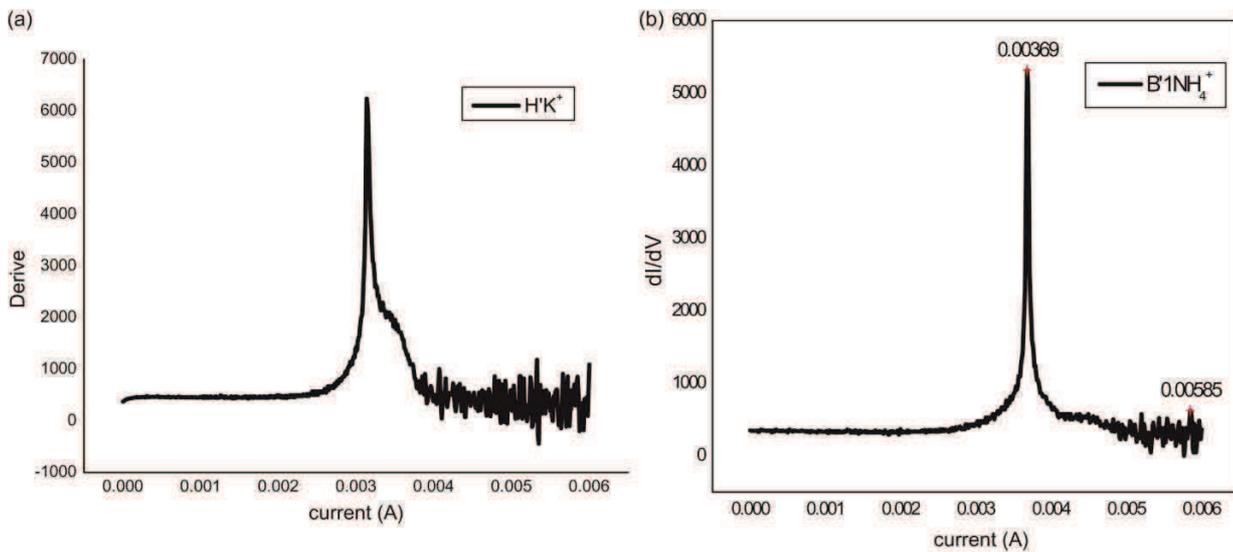
Electrochemical transient techniques are now widely applied for the study of various electrochemical systems including IEM (Block & Kitchener 1966; Park *et al.* 2006; Pismenskaya *et al.* 2008; Kozmai *et al.* 2012). The voltammetry study of the IEMs and chronopotentiometry has been applied for our measurements.

With the same co-ion sulphates, the plateau length of counter ion  $NH_4^+$  is shorter than that of  $K^+$  (cf. Figure 2). The interface for the latter counter ion is more depleted. The increase of mass transfer at over-limiting current ( $I > I_{lim}$ ) is explained by the reduction of the effective diffusion layer (Kozmai *et al.* 2012) and the appearance of the macroscopic boundary zone with high/low pH value. Decrease of mass transfer at over-limiting current ( $I > I_{lim}$ ) was also obtained when the ampholyte co-ions are used (Bouhidel & Oulmi 2000). Figure 3 shows that the cation  $NH_4^+$  has a singular behaviour, with minimal noise, as does the cation  $K^+$ .

Typical chronopotentiometric curves obtained for the membrane at a current density of  $10\text{ mA cm}^{-2}$  in the electrolyte solution ( $K_2SO_4$  and  $(NH_4)_2SO_4$ ) are presented in Figure 4. The chronopotentiometric curves show three stages of change in the potential. When a fixed current density was applied, initially the potential increased slowly with time. The first stage is due to the ohmic resistance of the system, including the membrane and the solution. The second stage exhibits a sharp increase in potential during the transition period. Then the potential levels off in the third stage. In the over-limiting current region, a strong fluctuation in the instantaneous differential ( $\Delta V/\Delta I$ ) value was observed, which is due to the electrical noise in the current–voltage curve. The intensity of the fluctuation grew with the increase of the current



**Figure 2** | Polarization curves of the electrolyte solutions. CMX membrane in 0.05 N  $K_2SO_4$  and  $(NH_4)_2SO_4$  under a galvanostatic mode at 23 °C without stirring.

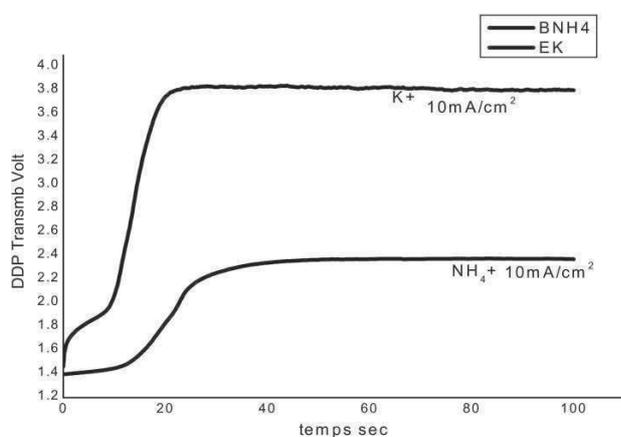


**Figure 3** | The instantaneous differential transmembrane  $DDP/\Delta I$  at a given current. (Four-electrode cell, membrane CMX, free convection, AutolabPGSTAT30.) Sulphates at 0.05 N. For the counter ion: (a)  $K^+$ , (b)  $NH_4^+$ .

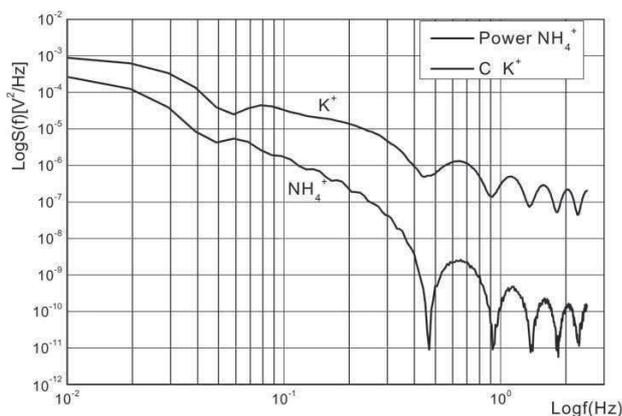
density. The electrical noise depends directly on the counter ion nature (cf. Figure 3). Under the same conditions, noise and the plateau length reduces with  $NH_4^+$  rather than with the alkali ions  $K^+$ . Kulikovsky *et al.* (2004) presented a model which explains the nature of the oscillations obtained for the polymer electrolyte fuel cell.

### Comparison of the spectral density for counter ion

The processing applied to calculate the power spectral density of the random voltage noise is the analysis of the experimental data voltage time by the FFT. The graphical software origin 7.5 is used for this analysis. The spectral density  $SV(f)$  computed for



**Figure 4** | Chronopotentiometric curves of CMX membrane in 0.05 N  $K_2SO_4$  and  $(NH_4)_2SO_4$  under a constant current density of  $10 \text{ mA cm}^{-2}$  as a function of counter ion solutions at  $23^\circ \text{C}$ .



**Figure 5** | Spectral density of membrane potential fluctuation measured for a membrane in 0.05 N solution  $K_2SO_4$  and  $(NH_4)_2SO_4$  at  $10 \text{ mA cm}^{-2}$ .

the series  $V(t)$  of the counter ions  $K^+$  and  $NH_4^+$  are presented in Figure 5. It can be seen that the power spectrum is lower for  $NH_4^+$  ( $10^{-11}$ – $2 \times 10^{-9}$ ) than for the counter ion  $K^+$  ( $2 \times 10^{-8}$ – $2 \times 10^{-6}$ ).

## CONCLUSIONS

CP phenomena were studied by measuring the current–voltage relationship of the Neosepta CMX CEM, the instantaneous differential ( $\Delta V/\Delta I$ ) and by chronopotentiometry while the currents (both under- and over-limiting) flow through the membrane. The current–voltage curve

obtained in a 0.025 M,  $K_2SO_4$  and  $(NH_4)_2SO_4$  solution showed three characteristic regions: the first region of ohmic behaviour, the second region corresponding to the plateau, followed by the third region of rapid current increase. In the over-limiting current region, a strong fluctuation in the instantaneous differential ( $\Delta V/\Delta I$ ) value was observed, which is due to the electrical noise in the current–voltage curve. The intensity of the fluctuation grew with the increase of the current density. The electrical noise depends directly on the counter ion nature. At the same conditions, noise and the plateau length reduce with  $NH_4^+$  rather than with the alkali  $K^+$  ions. Furthermore, based on the power spectral densities, which were estimated by means of Fourier analysis, it was found that the minimum noise was recorded in the case of the cation  $NH_4^+$  (the spectral density for  $NH_4^+$  is lower than those of  $K^+$ ). This behaviour could be explained by the distribution of ion in the depleted layer and the generation of  $H^+$  ion under the second Wien effect due to the acid character of this counter ion. Then the conductive properties of the interface are improved. Transport mechanisms of inorganic ampholytes across IEM have the following features: the counter ion ampholyte demonstrates another mechanism of over-limiting transfer in comparison with counter alkaline ion; the generation of  $H^+$  and  $OH^-$  ions is easier due to hydrolysis reactions and the presence of an intense electric field (second Wien effect) at the diluted interface.

## ACKNOWLEDGEMENTS

We are very grateful to Professors S. H. Moon, C. Gavach, J. Benavente and Hubert Giraut for their help. The authors wish to thank Eurodia Co. for the materials they supplied (EURODIA).

## REFERENCES

- Bard, A. J. & Faulkner, L. R. 1982 *Electrochemical Methods*. Wiley, New York.
- Block, M. & Kitchener, J. A. 1966 Polarization phenomena in commercial ion exchange membrane. *J. Electrochem. Soc.* 113 (9), 947–953.

- Bouhidel, K. E. & Oulmi, K. 2000 Concentration polarization in electro dialysis: buffer solutions experimental method. *Desalination* **132**, 199–204.
- Budnikov, Y. E., Maksimych, A. V., Kolybin, A. V., Merkin, V. G. & Timashev, S. F. 1999 Wavelet-analysis applied to the study of the nature of an overlimiting current in an electrochemical system with a cation-exchange membrane. *Russ. J. Phys. Chem.* **73** (2), 147–161.
- Chang, J.-H., Ellis, A. V., Tung, C.-H. & Huang, W.-C. 2010 Copper cation transport and scaling of ionic exchange membranes using electro dialysis under electroconvection conditions. *J. Membr. Sci.* **361** (1–2), 56–62.
- Fang, Y., Li, Q. & Green, M. E. 1982 Noise spectra of sodium and hydrogen ion transport at a cation membrane – solution interface. *J. Colloid Interface Sci.* **88** (1), 214–220.
- Gavish, B. & Lifson, S. 1979 Membrane polarisation at high current densities. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **75**, 463–472.
- Green, M. E. & Yafuso, M. 1968 A study of noise generated during ion transport across membranes. *J. Phys. Chem.* **72** (12), 4072–4078.
- Kozmai, A. E., Nikonenko, V. V., Pismenskaya, N. D., Mareev, S. A., Belova, E. I. & Sizat, P. 2012 Use of electrochemical impedance spectroscopy for determining the diffusion layer thickness at the surface of ion-exchange membranes. *Petroleum Chemistry* **52** (8), 614–624.
- Krol, J. J., Wessling, M. & Strathmann, H. 1999 Chronopotentiometry and overlimiting ion transport through monopolar ion exchange membranes. *J. Membr. Sci.* **162**, 155–164.
- Kulikovsky, A. A., Scharmann, H. & Wippermann, K. 2004 On the origin of voltage oscillations of a polymer electrolyte fuel cell in galvanostatic regime. *Electrochem. Commun.* **6** (7), 729–736.
- Lerche, D. & Wolf, H. 1975 Quantitative characterisation of current-induced diffusion layers at cation-exchange membranes. I. Investigations of temporal and local behaviour of concentration profile at constant current density. *Bioelectrochem. Bioenerg.* **2**, 293–302.
- Li, Q., Fang, Y. & Green, M. E. 1983 Turbulent light scattering fluctuation spectra near a cation electro dialysis membrane. *J. Colloid Interface Sci.* **91**, 412–417.
- Maletzki, F., Rösler, H.-W. & Staude, E. 1992 Ion transfer across electro dialysis membranes in the overlimiting current range: stationary voltage current characteristics and current noise spectra under different conditions of free convection. *J. Membr. Sci.* **71**, 105–115.
- Nikonenko, V. V., Pismenskaya, N. D. & Belova, E. I. 2010 Intensive current transfer in membrane systems: modelling, mechanisms and application in electro dialysis. *Adv. Colloid Interface Sci.* **160** (1–2), 101–123.
- Park, J.-S., Choi, J.-H., Woo, J.-J. & Moon, S.-H. 2006 An electrical impedance spectroscopic (EIS) study on transport characteristics of ion-exchange membrane systems. *J. Colloid Interface Sci.* **300** (2), 655–662.
- Pismenskaya, N. D., Nikonenko, V. V., Zabolotsky, V. I., Sandoux, R., Pourcelly, G. & Tskhay, A. A. 2008 Effects of the desalination chamber design on the mass-transfer characteristics of electro dialysis apparatuses at overlimiting current densities. *Russ. J. Electrochem.* **44** (7), 818–827.
- Rubinstein, I. & Shtilman, L. 1979 Voltage against current curves of cation exchange membranes. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **75**, 231–246.
- Rubinstein, I., Staude, E. & Kedem, O. 1988 Role of the membrane surface in concentration polarization at ion-exchange membrane. *Desalination* **69**, 101–114.
- Svoboda, M., Sloukkaa, Z., Schrotta, W. & Šnitaa, D. 2009 Cation exchange membrane integrated into a microfluidic device. *Microelectron. Eng.* **86** (4–6), 1371–1374.
- Simons, R. 1979 Strong electric field effects on proton transfer between membrane bound amines and water. *Nature* **280**, 824–826.
- Stern, S. H. & Green, M. E. 1973 Noise generated during sodium and hydrogen ion transport across a cation exchange membrane. *J. Phys. Chem.* **77**, 1567–1572.
- Strathmann, H. 2010 Electro dialysis, a mature technology with a multitude of new applications. *Desalination* **264** (3), 268–288.
- Taky, M., Pourcelly, G., Lebon, F. & Gavach, C. 1992 Polarization phenomena at the interfaces between an electrolyte solution and an ion exchange membrane. Part I. Ion transfer with a cation exchange membrane. *J. Electroanal. Chem.* **336**, 171–194.
- Tanaka, Y. 2007 *Ion Exchange Membranes: Fundamentals and Applications. Science and Technology Series, 12*, 1st ed. Elsevier, Amsterdam.
- Tokuyama Soda Inc. 1995 *Neosepta ion Exchange Membranes, Product Brochure*, Japan.
- Toshikatsu, S., Yamane, R. & Mizutani, Y. 1969 Concentration polarisation phenomena in ion exchange membrane electro dialysis. I: Studies of the diffusion boundary layer by mean of six different measurements. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **42**, 279–284.
- Yafuso, M. & Green, M. E. 1971 Noise spectra associated with hydrochloric acid transport through some cation exchange membrane. *J. Phys. Chem.* **75**, 654–662.

Euromembrane Conference 2012

[P1.131]

Noise spectra of  $K^+$  and  $NH_4^+$  ion transport at a cation exchange membrane interface

K. Oulmi\*, K.E. Bouhidel  
University of Batna, Algeria

**ABSTRACT**

The present work investigates the effect of the counter ion nature on the noise of the over-limiting current (lov.). Moreover the electrochemical methods ; current voltage curve (I-V) and the chronopotentiometry (V-t) measurements are examined. The over limiting current is always accompanied by a neat electrical noise. It is a well accepted experimental phenomenon. The study of this noise may contribute to a better understanding of the lov. and the feasibility of electro dialysis operation at this current in terms of energy consumption. The electrical noise depends directly on the counter ion nature. Its intensity decreases according to the Hoffmeister serie :  $Li^+ > Na^+ > K^+$ . This is explained based on the Hydration number of the counter-ion. The power spectral density of the membrane's potential fluctuation was obtained via the Fourier analysis of the time series recorded during the transport of counter ions ( $Li^+, Na^+, K^+$  and  $NH_4^+$ ). The spectra are evaluated above the limiting current indicating the differences between the  $K^+$  and the  $NH_4^+$ . It is found that the cation  $NH_4^+$  presents a singular behaviour and the noise is minimal.

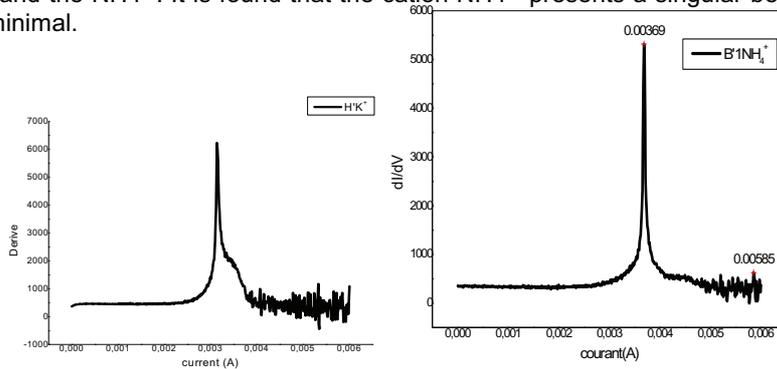


Figure 1: The instantaneous differential  $ddp_{transmembranaire}/\Delta I$  at a given current. (Four electrodes cell, membrane CMX, Free convection, AutolabPGSTAT30). Sulfates at 0.05N

For the countre ion: a)  $K^+$  b)  $NH_4^+$

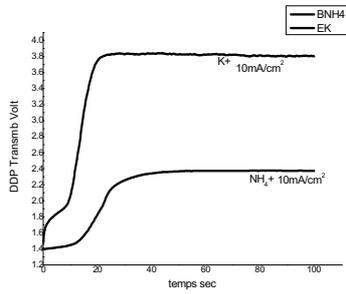


Figure 2: Chronopotentiometric curves of CMX membrane in 0.05N  $K_2SO_4$  and  $(NH_4)_2SO_4$  under a constant current density of  $10mAcm^{-2}$  as a function of counter ion solutions at  $23^\circ C$  )

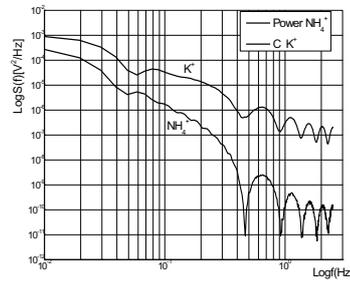
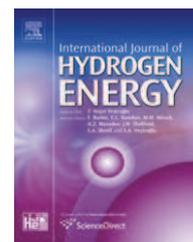


Figure 3: Spectral density of membrane potential fluctuation measured for a membrane in 0.05N solution  $K_2SO_4$  and  $(NH_4)_2SO_4$  at  $10mAcm^{-2}$

<u>REFERENCES.</u>	
1	M. Block, and J. A., Kitchener, J. Electrochem. Soc. 113, 947 (196)
2	R. Yamane, et al., Bull. Chem. Soc. Jpn. 42 (1969), pp. 2741
3	Jae-Hwan Choi, et al., J.of Colloid and Interface Science 251, (2002) 311
4	O.V. Bobreshova, et al., J.Membrane Scie.Vol 48, Issues 2-3, (1990), P.221
5	R. Simons, Nature 280, 824 (1979).
6	Rubistein, I., and Shtilman, L., J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2 75, 231(1979).
7	S. H. Stern, and M. E. Green, J. Phys. Chem. 77, 1567 (1973)
8	Q.Li, Y.Fang , and M. E.Green, J. Colloid Interface Sci. 91, 412 (1983).
9	F. Maletzki, H.-W. Rosler, and E. Staude, , J. Membr. Sci. 71, 105 (1992).
10	Masao Yafuso and Michael E. Green, The Journal of Physical Chemistry, Vol. 6, No. 6, 1971
11	Y.Tanaka, Membrane science and technology series. 12 ion exchange membranes: Fundamentals and applications. First edition (2007).
12	B. Gavish, and S. Lifson, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 75, 463 (1979)
1	uhidel Kamel eddine and Kafia Oulmi, Desalination 132, (2000),99 14

3	
	14 Jih-Hsing Changa,, et al. J.of Membrane Science 361 (2010) 56

Keywords: concentration polarization, electrochemical methods, Spectral density, water dissociation

Available at [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)journal homepage: [www.elsevier.com/locate/ijhe](http://www.elsevier.com/locate/ijhe)

# Total polarization effect on the location of maximum temperature value in planar SOFC

Kafia Oulmi<sup>a,b</sup>, Bariza Zitouni<sup>c,\*</sup>, Hocine Ben Moussa<sup>d</sup>, Hafsia Abdenebi<sup>d</sup>, G.M. Andreadis<sup>e</sup>

<sup>a</sup>Laboratory LCCE, Faculty of science, University of Batna, Algeria

<sup>b</sup>Department of Processes Engineering, Faculty of Engineering Sciences, University of Setif, Algeria

<sup>c</sup>Laboratory of Industrial Energy Systems (LESEI), Department of Mechanics, Faculty of Engineering Sciences, University of Batna, 05000 Batna, Algeria

<sup>d</sup>Unit for Applied Renewable Energy (URAE) Ghardaia, Algeria

<sup>e</sup>Department of Mechanical and Industrial Engineering, School of Engineering, University of Thessaly, Pedion Areos, 383 34 Volos, Greece

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 14 April 2010

Received in revised form

19 July 2010

Accepted 21 July 2010

Available online 24 August 2010

### Keywords:

SOFC

Temperature field

Total polarization

Heat source

FORTTRAN

## ABSTRACT

The aim of the present study is the evaluation and the location of the maximum temperature values within the solid and porous components of a planar SOFC under the effect of total polarization: Ohmic, activation, concentration and the chemical reaction. The temperature field in SOFC components (interconnection, cathode, anode and electrolyte) is obtained by developing a mathematical model in FORTRAN language. The mathematical model predictions show the effect of the overpotentials on the thermal gradient and its locations in an SOFC with two geometries: i) anode or ii) electrolyte supported. The results are also discussed, following the SOFC low or high operating temperatures.

Copyright © 2010, Hydrogen Energy Publications, LLC. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

## 1. Introduction

Fuel cells have attracted the attention of the scientific community, the industry and the consumers due to their advantages as alternative power generators. As it concerns the Solid Oxide Fuel Cells (SOFCs), their main components include the air channel, the cathode electrode, the electrolyte, the anode fuel channel and the interconnects.

The literature reviewed in this work shows that many researchers have focused on the development of various models in order to investigate how to increase the performance of an SOFC. At energetic domain, in order to know

a local temperature value or mass, many numerical studies are carried out about SOFC: 0D, 1D, 2D or 3D. For example, according to the fuel composition, a mathematic analysis followed by experimental validation was done by Peksen et al. [1]. The authors used a 3D computational fluid dynamics analysis tacking into consideration the pre-reforming. A similar 3D study was done by Danilov and Tade [2]. The model was useful for the optimization of the fuel cell design and the operating conditions in the anode flow field design. Ho et al. [3] studied the molar fractions of several fuels, the temperature value in the bulk-gas channels and the current density effect along the cell for both co

\* Corresponding author. Tel.: +213 33 81 21 43.

E-mail addresses: [zitounibariza@yahoo.fr](mailto:zitounibariza@yahoo.fr) (B. Zitouni), [H2SOFC@gmail.com](mailto:H2SOFC@gmail.com) (H. Ben Moussa).

0360-3199/\$ – see front matter Copyright © 2010, Hydrogen Energy Publications, LLC. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.  
doi:10.1016/j.ijhydene.2010.07.107

Nomenclature	
<i>Latin symbols</i>	
$C_p$	fluid specific heat at constant pressure, $\text{J kg}^{-1} \text{K}$
$D_{\text{eff}}$	effective diffusion coefficients, $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
$e$	thickness, $\mu\text{m}$
$E^0$	standard potential, V
$E_{\text{ideal}}$	ideal potential, V
$E$	activation energy, $\text{J mole}^{-1}$
$F$	Faraday constant, $\text{C mole}^{-1}$
$i_0$	exchange current density, $\text{A m}^2$
$i$	current density, $\text{A m}^2$
$M$	molar mass, $\text{g mole}^{-1}$
$n$	electron number, –
$p$	pressure, Pa
$R$	perfect gas constant, $\text{J mole}^{-1} \text{K}$
$S$	heat source, $\text{W m}^{-3}$
$T$	temperature, K
$V$	cell tension, V
$u, v$	components of velocity vector, $\text{m s}^{-1}$
$X$	species mass fraction ( $i = \text{H}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{O}_2$ ), –
$\Delta H$	enthalpy change, $\text{J mole}^{-1}$
<i>Greek symbols</i>	
$\delta$	thickness of the zone where heat is produced, mm
$\sigma$	electrical conductivity, $\Omega^{-1} \text{m}^{-1}$
$\eta$	over voltage, V
$\gamma$	exponential factor, –
$\alpha$	charge transfer coefficient, –
$\kappa$	permeability, $\text{m}^2$
$\lambda$	thermal conductivity, $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$
$\varepsilon$	porosity, –
<i>Index and exponents</i>	
an, cat, ele	anode, cathode, electrolyte
con	Concentration
chem	chemical
l	limit
eff	effective
T	thermal
tot	total

and counter flow configurations and with fuel composition (methane, steam).

da Silva and Muller [4] carried out a thermodynamic analysis to provide useful information about the operation of intermediate-temperature Solid Oxide Fuel Cells (ITSOFCs) with direct internal reforming (DIR) fuelled by glycerol.

According to heat source type; heat source due to ohmic polarization ( $S_{\text{ohm}}$ ), heat source due to the electron transfer (activation polarization) ( $S_{\text{act}}$ ), heat source due to the concentration polarization ( $S_{\text{con}}$ ), and finally, the heat source due to the chemical reactions ( $S_{\text{chem}}$ ), the following analyses are done.

Lu et al. [5], in their three-dimensional numerical model, considered four types of heat sources: chemical source heat source, the source due to activation loss, the source due to concentration loss and Joule effect in a flat tube SOFC. In another three-dimensional mathematical model simulating the heat and the mass transfer, Wang et al. [6] studied the planar SOFC (SOFC\_P) anode-supported geometry while the cell was filled with a mixture of hydrogen ( $\text{H}_2$ ), steam ( $\text{H}_2\text{O}$ ), carbon monoxide (CO), carbon dioxide ( $\text{CO}_2$ ) and methane ( $\text{CH}_4$ ). Only two types of heat source were considered: the Joule effect and the chemical reactions heat source. The first type was applied at the cathode, at the electrolyte and at the anode but the second was applied only at the anode. Ferguson et al. [7] presented a 3D SOFC mathematical model for the heat transfer where the conduction term was taken in all the parts of the SOFC stack. Within the channels, they considered the convection term in the gas flow direction. The heat source term is the sum of two sources: Ohmic heat (applied in four parts) and the heat source due to the chemical reactions. Chaisantikulwat et al. [8] presented a transport model of heat conduction with an effective thermal conductivity and unsteady-state study. The heat source outlet is the sum of three heat sources: the heat source due to the ohmic over voltage (applied to the solid structure), a heat source due to the activation over voltage (applied at the interface electrode/electrolyte) and the heat source due to the water formation

(applied to interfaces anode/electrolyte). Pramuangjaroenkij et al. [9] developed a mathematical model for a planar SOFC. The heat source was the sum of two sources: the heat source due to the ohmic potential and the heat source due to radiation. In the work of Zhang et al. [10], a numerical simulation on a tubular SOFC with indirect internal reformer was implemented. The heat used in this case included the source due to the Joule effect, the chemical reaction and the radiation. Daun et al. [11] developed a mathematical model in order to simulate the two-dimensional heat transfer in an anode-supported SOFC. The heat generated within the cell components was the sum of three heat sources. The source due to the electrochemical reactions applied to the interfaces electrolyte/electrode, the heat source due to the cathode and the anode losses and the heat source due to the Joules' effect. In the work of Chanani [12], the heat generation within the SOFC stack was mainly due to the entropy of formation of water and to the Joules effect. Moreover, in the same work the heat due to the activation concentration losses was neglected, the heat generated within the interconnect layers was low and the heat generation was concentrated in the electrolyte and at the interface electrolyte/electrode. In the work of Suzuki et al. [13], a numerical simulation and mathematical modeling of the heat and the mass transfer in an anode-supported flat tube SOFC was studied. The only heat source considered during the simulations was the source of heat produced due to the Joules effect. An approximate analytical expression for the gradient of stack temperature along the air channel was derived by Kulikovskiy [21]. Finally, an irreversible model of a hydrogen–oxygen fuel cell working at steady-state was established by authors Zhao et al. [22].

The subject of this work is to study the total polarization effect on the location of the maximum temperature values in the solid and porous compartments of a planar SOFC. The temperature gradient in the SOFC at two different operating gas temperatures and with two different geometry configurations are presented.

## 2. Heat sources

According to the literature search conducted, the heat sources in an SOFC are due to: i) the Joule effect, ii) the electrical losses; iii) the concentrations, iv) the activation, v) the chemical reaction and vi) the gas temperature. The expression of each type of heat source is as follows.

### 2.1. Ohmic over potential heat source “Joule effect”

All the materials pose an obstacle to the motion of the electric charge. Hence, the heat source due to Ohmic polarization is given as follows:

$$S_{\text{ohm}} = \frac{\eta_{\text{ohm}} i}{\delta} \quad (1)$$

According to the authors, Lu et al. [5], Wang et al. [6], Chaisantikulwat et al. [8] and Zhang et al. [10], the location of the heat source due to the ohmic over voltage ‘Joules effect’ is at the cathode, the anode and the electrolyte. On the other hand, Pramuanjaroenkij et al. [9] and Daun et al. [11] wrote that the location of the heat source is found only at the electrolyte. According to Chanani [12], the heat source exists at the interface electrolyte/anode and at the interface electrolyte/cathode and the electrolyte.

The ohmic over voltage expression is the following:

$$\eta_{\text{ohm}} = \frac{e_j i}{\sigma_j} \quad (2)$$

With ‘j’ = (ele, an, cat, int).

The electrical conductivity ( $\sigma$ ) of each component is given in Table 1.

### 2.2. Activation over voltage heat source

The activation over potential heat source type is related to the electron transfer reactions at the electrodes. It is calculated by the following expression:

$$S_{\text{act},j} = \frac{\eta_{\text{act},j} i}{\delta}, \quad \text{where } (j = \text{an, cat}) \quad (3)$$

Lu et al. [5] and Yang et al. [17] give a comprehensive heat source taking into account all the cell. Activation over potential heat Source is related to the electrochemical reactions that occur at the interfaces anode/electrolyte and cathode/electrolyte. Pramuanjaroenkij et al. [9] and Chanani [12] reported that this heat source exists but they have ignored it.

Burt et al. [16] give the activation polarization expressions at the two electrodes:

$$\eta_{\text{act},i} = \frac{RT}{\alpha nF} \ln\left(\frac{i}{2i_{0,i}}\right) \quad \text{and } j = (\text{an, cat}) \quad (4)$$

where  $\alpha$  is the charge transfer coefficient equal to 0.5. The anodic and cathode exchange current densities terms  $i_0$ , ( $j$ : anode or cathode) are:

$$i_{0,j} = \gamma_j \left(\frac{RT}{2F}\right) \exp\left(\frac{-E_j}{RT}\right) \quad (5)$$

$$\gamma_{\text{an}} = 6,54 \cdot 10^{11} [\Omega^{-1} \text{m}^{-2}], \quad \gamma_{\text{cat}} = 2,35 \cdot 10^{11} [\Omega^{-1} \text{m}^{-2}] \quad [18].$$

### 2.3. Concentration polarization heat source

This type of heat source is related to the species diffusion within the porous electrodes. Its expression is:

$$S_{\text{con},j} = \frac{\eta_{\text{con},j} i}{\delta}, \quad \text{with } (j = \text{an, cat}) \quad (6)$$

Few authors have considered this type of heat source in their works. More precisely, Lu et al. [5] have taken into account this type of the heat source, while Chanani [12] in his work has ignored it.

Pramuanjaroenkij et al. [9] wrote that the concentration polarization depends on the limiting current density and this last one is expressed in term of effective diffusion:

$$\eta_{\text{con,an}} = -\frac{RT}{2F} \ln\left(1 - \frac{i}{i_{\text{an}}}\right) + \frac{RT}{2F} \ln\left(1 + \frac{P_{\text{H}_2,\text{car}}}{P_{\text{H}_2\text{O,car}}} \frac{i}{i_{\text{an}}}\right) \quad (7)$$

$$\eta_{\text{con,cat}} = -\frac{RT}{4F} \ln\left(1 - \frac{i}{i_{\text{cat}}}\right) \quad (8)$$

The limiting current density ‘ $i_l$ ’ is given by:

$$i_{l,\text{an}} = \frac{2FP_{\text{H}_2,\text{car}}D_{\text{eff,an}}}{RTe_{\text{an}}} \quad (9)$$

$$i_{l,\text{cat}} = \frac{4FP_{\text{O}_2,\text{a}}D_{\text{eff,cat}}}{((P - P_{\text{O}_2,\text{a}})/P)RTe_{\text{cat}}} \quad (10)$$

where  $P_{\text{H}_2,\text{car}}$ ,  $P_{\text{H}_2\text{O,car}}$  are the partial pressure of hydrogen and steam respectively at the anode and  $P_{\text{O}_2,\text{a}}$  is the partial pressure of oxygen at the cathode.  $D_{\text{eff,cat}}$  and  $D_{\text{eff,an}}$  are the effective diffusion coefficients of the cathode and the anode and their values are:  $D_{\text{eff,cat}} = 3.5 \times 10^{-5} [\text{m}^2 \text{s}^{-1}]$  and  $D_{\text{eff,an}} = 7.3 \times 10^{-6} [\text{m}^2 \text{s}^{-1}]$ .

### 2.4. Chemical reaction heat source

All energy supplied through the enthalpies of the reactants can be converted into electricity? The answer is no. In every chemical reaction, some entropy is generated and thus, some energy cannot be converted into useful work “electricity” and dissipated as heat [19].

The electrochemical reactions are:

Anode:

Hydrogen oxidation:



Cathode:

Oxygen reduction:



**Table 1 – Electrical conductivities [6,7].**

SOFC component	$\sigma [\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}]$
Electrolyte (YSZ)	$\sigma_{\text{ele}} = 3.34 \times 10^4 \exp(-10,300/T)$
Cathode (LSM)	$\sigma_{\text{cat}} = \frac{4.2 \times 10^7}{T} \exp(-1200/T)$
Anode (NiYSZ)	$\sigma_{\text{an}} = \frac{9.5 \times 10^7}{T} \exp(-1150/T)$
Interconnect	$\sigma_{\text{intc}} = \frac{9.3 \times 10^5}{T} \exp(-1100/T)$

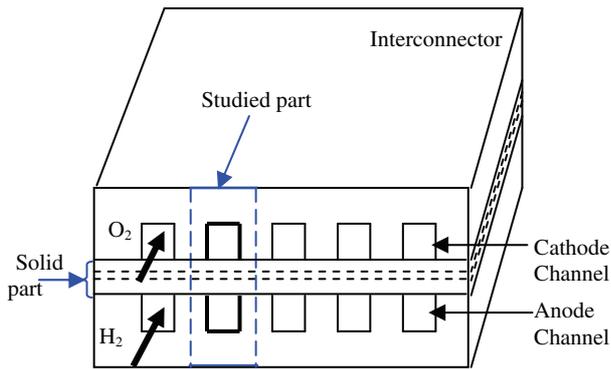
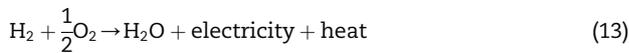


Fig. 1 – SOFC physic model.

The overall reaction is:



This reaction is identical to the reaction of hydrogen combustion. The combustion is an exothermic process which means there is energy released in the process [19]. Heat source due to the steam formation is given by the following equation:

$$S_{\text{chem}} = \frac{Q_{\text{chem}}}{2F} \frac{i}{\delta} \quad (14)$$

where ' $Q_{\text{chem}}$ ' is the heat of chemical reaction. According to the literature, this heat source has different locations. Lu et al. [5], Chanani [12] and Li and Chyu [20] have localized it at the interface anode/electrolyte. In other work by Chaisantikulwat et al. [21], and Daun et al. [11], the heat source is attributed to the electrochemical reactions and takes place at the interface of anode/electrolyte and at the interface of cathode/electrolyte.

The expression of ' $Q_{\text{chem}}$ ' is;

$$Q_{\text{chem}} = -\Delta H_{f,\text{H}_2\text{O}} - 2FV \quad (15)$$

where

$$V = E_{\text{ideal}} - \text{losses} = E_{\text{ideal}} - (\eta_{\text{ohm}} + \eta_{\text{con}} + \eta_{\text{act}}) \quad (16)$$

Table 2 – Heat and mass source term expressions.

Components	Term source $S_\phi$	
	Energy equation	Conservation mass equation
Anode	$S_{T,\text{an}} = S_{\text{ohm,an}} + S_{\text{con,an}}$	$S_{\text{H}_2,\text{an}} = -\frac{M_{\text{H}_2}}{2F} \cdot i$
Interface A/E	$S_T = S_{\text{ohm,an}} + S_{\text{con,an}} + S_{\text{act,an}}$	$S_{\text{H}_2\text{O,an}} = \frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{2F} \cdot i$
Cathode	$S_{T,\text{cat}} = S_{\text{ohm,cat}} + S_{\text{con,cat}}$	$S_{\text{O}_2,\text{cat}} = -\frac{M_{\text{O}_2}}{2F} \cdot i$
Interface C/E	$S_T = S_{\text{ohm,cat}} + S_{\text{con,cat}} + S_{\text{act,cat}}$	–
Electrolyte	$S_{T,\text{ele}} = S_{\text{ohm,ele}}$	–
Interconnector	$S_{T,\text{ele}} = 0$	–

Chanani [12] gives the equation of enthalpy of water formation ( $\Delta H_{f,\text{H}_2\text{O}}$ ).

$$\Delta H_{f,\text{H}_2\text{O}} = -(240,506 + 7.3835T) \quad (17)$$

### 3. Physic and mathematic model

In this study, a mathematical model is developed with the purpose to calculate the temperature field in a perpendicular plane to the direction of the gas flow in the anode and the cathode channels of an SOFC (Fig. 1). The heat source type expressions are visualized in physic model as shown in Fig. 2. The boundaries conditions used during the mathematical model development are also mentioned in Fig. 2.

The study of thermal fields in a fuel planar fuel cell type SOFC is governed by the conservation equations of mass, species and energy. These equations can be modeled by the general equation of transport:

$$\text{div}(\epsilon\rho U\Phi) = \text{div}(\Gamma_\phi \text{grad } \Phi) + S_\phi \quad (18)$$

where  $\Phi$  is a general variable,  $S_\phi$  is the source term.  $\Phi = 1$  in the case of the continuity equation,  $\Phi = T$ ,  $\Gamma_\phi = \lambda_j$  and ( $\lambda_j$  is the thermal conductivity and  $j = (\text{ele}, \text{an}, \text{cat}, \text{int})$ ) for the energy equation.  $\Phi = X_i$  ( $X_i = (\text{H}_2, \text{O}_2, \text{H}_2\text{O})$ ) and  $\Gamma_\phi = \epsilon\rho D$  for species conservation equation.  $\rho$  is the density. The flow within the

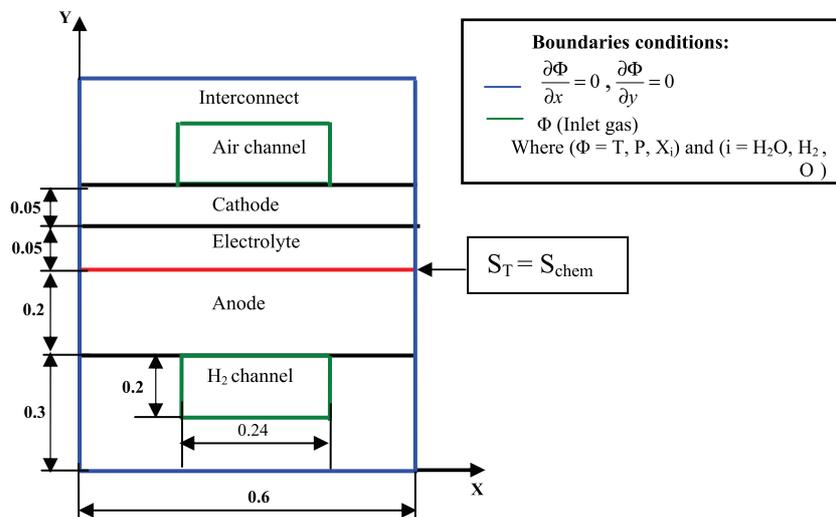


Fig. 2 – Physic model and boundaries conditions.

porous electrodes is governed by the Darcy's law. The momentum equation is as follows:

$$U = -\frac{\kappa}{\varepsilon\mu} \text{grad}(P) \tag{19}$$

where  $\kappa$  is the permeability,  $\mu$  the viscosity and  $\varepsilon$  the porosity.

For the energy equation, the heat source term is the sum of several heat sources type. These heat sources are caused by various polarization: Ohmic, activation, concentration and chemical reactions [1,2,4,6]. Following the localization (Fig. 2)

and the heat source expression defined in Table 2; the total heat source term is calculated as follows:

$$S_T = S_{ohm} + S_{con} + S_{act} + S_{chem} \tag{20}$$

#### 4. Results and discussions

The mathematical analysis of the present study predicts the temperature distribution in each domain (cathode and anode)

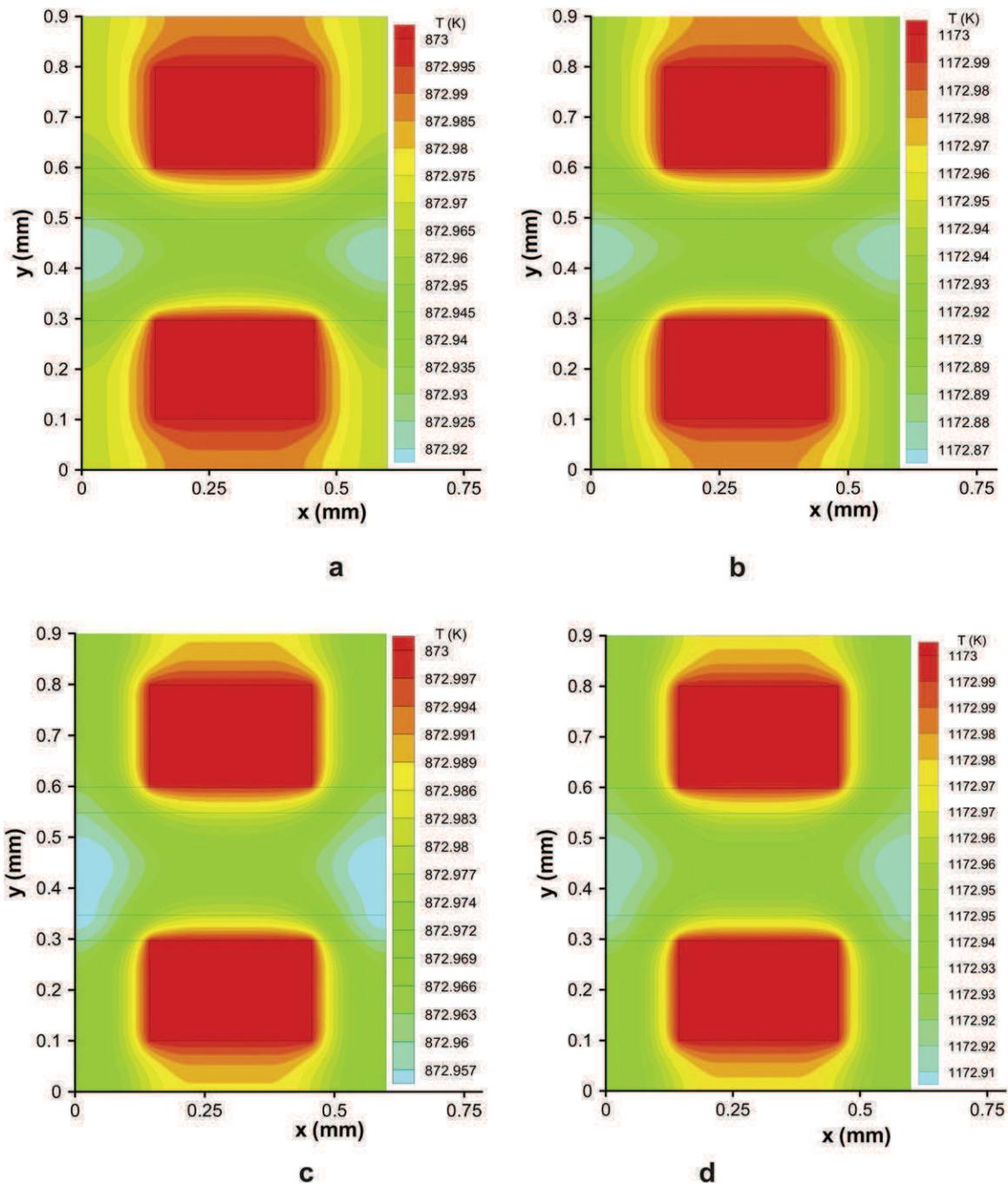


Fig. 3 – SOFC temperature fields under the effect of gas temperature. (a), (b): Anode-supported (AS) geometry. (c), (d): Electrolyte supported (ES) geometry. (a), (c): 873 K. (b), (d): 1173 K.

domains including electrolyte, channels and the two interconnects) without and with the effect of the total polarization. These analyses are performed at two gas operating temperatures and at two SOFC geometries.

#### 4.1. Effect of total polarization on the temperature distribution

The present work is focused on the study of the heat transfer phenomena within all the components of an SOFC. The porosity of both electrodes and the heat source due to over voltage are considered during the mathematical model development, in contrast to our previous works where just a partial fuel cell component was examined [14,15].

The temperature distribution within the SOFC compartments taking into account the effect of the gas temperature is depicted in Fig. 3. The temperature distribution is calculated for standard electrode NiYSZ, LSM and electrolyte materials YSZ. The gas temperature used for the model predictions is chosen equal to 873 K and 1173 K at a current density equal to 2 A/cm<sup>2</sup>. Two geometrical configurations are considered: the anode supported (Fig. 3a and b) and the electrolyte supported (Fig. 3c and d), and two gas temperatures 873 K and 1173 K are examined.

The results of a numerical finite differences study exhibit the effect of the geometrical configuration and the operating gas temperature on the maximum temperature value and its location.

Under the gas temperature effect and without total polarization, the temperature field is not influenced by the geometry or by the operating gas temperature (Fig. 3).

However, at all cases the maximum temperatures due to the gas temperature heat source are found at the gas

channels. The presence of the total polarization at low and at high operating gas temperature is studied and discussed as follow.

#### 4.2. Anode-supported geometry

Fig. 4a and b illustrates the temperature variation within an anode-supported SOFC operated at two different temperature values, when all the overpotentials (ohmic, activation and concentration) are considered. As it can be seen from Fig. 4a when the gas temperature is 873 K, a temperature difference of 2.5 K between the SOFC components is observed. The maximum temperatures are found within the electrolyte away from the gas channels. At higher operating temperature 1173 K (Fig. 4b), the temperature difference is found equal to 0.01 K. The maximum temperature is observed in the electrolyte, between the two channels.

#### 4.3. Electrolyte supported geometry

The temperature field within an electrolyte supported SOFC operated at two different temperature values, taking into account all the polarizations effects, is presented in Fig. 5. According to the mathematical model predictions, the higher temperatures are expected to occur in the electrolyte away from the flow channels. In the case of the higher feed gas temperature (1173 K), the temperature gradient is approximately 0.3 K, while in the case of lower temperature (873 K) the temperature difference between the SOFC components is found 7.8 K. The difference between the two temperature distributions could be possibly attributed to the better electrolyte conductivity at high temperature.

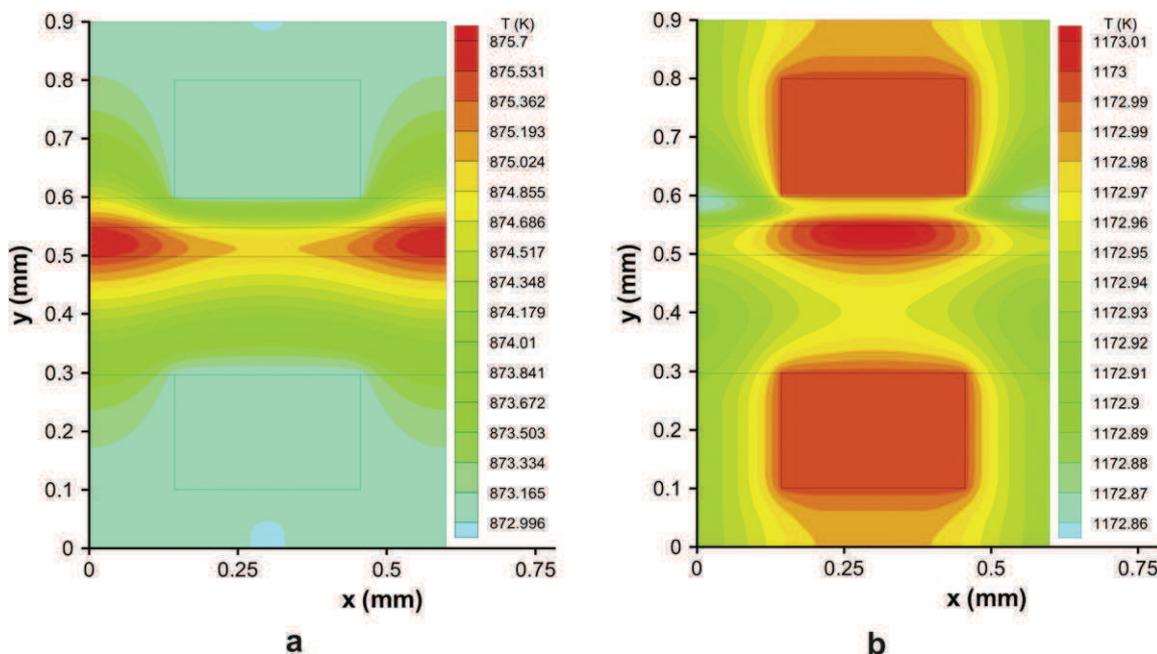


Fig. 4 – Temperature fields under total polarization effect for SOFC AS. (a) 873 K and (b) 1173 K.

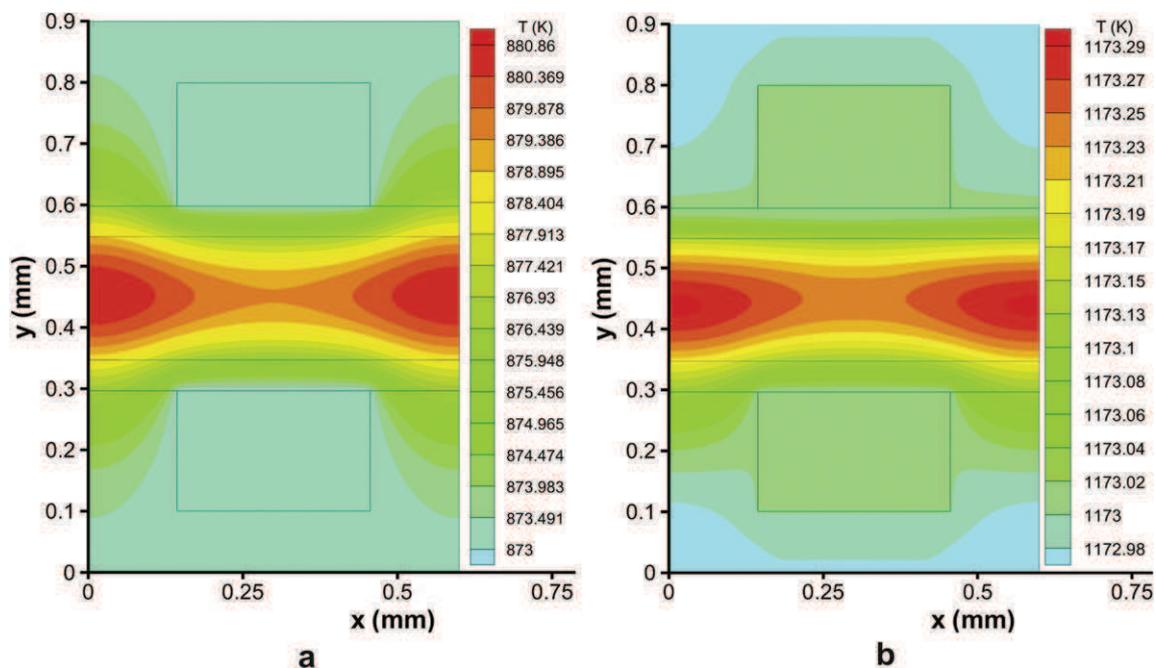


Fig. 5 – Temperature fields under the total polarization for SOFC ES. (a) 873 K and (b) 1173 K.

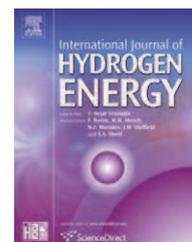
## 5. Conclusions

In the present work the evaluation and the location of the maximum temperature values occurring within the solid porous components of a planar SOFC with two different geometrical configurations was studied. It was found that the maximum temperature values were located within the electrolyte far from the flow channels, no matter which was the SOFC configuration; anode or electrolyte supported (AS, ES). According to the model predictions, the heat source caused by the overpotentials has greater effect on the temperature distribution within the electrolyte supported SOFC fed with lower gas temperatures. Furthermore, it was found that the increase of gas temperature leads to lower temperature gradient within the anode-supported planar SOFC compared to the electrolyte supported, when the cell is operated under the same conditions. Finally, it was found that the operating temperature plays an important role on the performance predictions.

## REFERENCES

- [1] Peksen M, Peters R, Blum L, Stolten D. Numerical modelling and experimental validation of a planar type pre-reformer in SOFC technology. *Int J Hydrogen Energy* 2009;34:6425–36.
- [2] Danilov VA, Tade MO. A CFD-based model of a planar SOFC for anode flow field design. *Int J Hydrogen Energy* 2009;34: 8998–9006.
- [3] Ho TX, Kosinski P, Hoffmann AC, Vik A. Numerical analysis of a planar anode-supported SOFC with composite electrodes. *Int J Hydrogen Energy* 2009;34:3488–99.
- [4] da Silva AL, Muller IL. Thermodynamic study on glycerol-fuelled intermediate-temperature solid oxide fuel cells (IT-SOFCs) with different electrolytes. *Int J Hydrogen Energy* 2010;35:5580–93.
- [5] Lu Y, Schaefer L, Li P. Numerical study of a flat-tube high power density solid oxide fuel cell Part I. Heat/mass transfer and fluid flow. *J Power Sources* 2005;140:331–9.
- [6] Wang Q, Li L, Wang C. Numerical study of thermoelectric characteristics of a planar solid oxide fuel cell with direct internal reforming of methane. *J Power Sources* 2009;186: 399–407.
- [7] Ferguson J, Fiard J, Herbin R. Three-dimensional numerical simulation for various geometries of solid oxide fuel cells. *J Power Sources* 1996;58:109–222.
- [8] Chaisantikulwat A, Diaz-Goano C, Meadows ES. Dynamic modeling and control of planar anode supported solid oxide fuel cell. *Comput Chem Eng* 2008;32:2365–81.
- [9] Pramuanjaroenkij A, Kakac S, Zhou XY. Mathematical analysis of planar solid oxide fuel cells. *Int J Hydrogen Energy* 2008;33:2547–65.
- [10] Zhang X, Li J, Li G, Feng Z. Numerical study on the thermal characteristics in a tubular solid oxide fuel cell with indirect internal reformer. *Int J Therm Sci* 2009;48:805–14.
- [11] Daun KJ, Beale SB, Liu F, Smallwood GJ. Radiation heat transfer in planar SOFC electrolytes. *J Power Sources* 2006; 157:302–10.
- [12] Chanani M. Modélisation Macroscopique de piles PEFC et SOFC pour l'étude de leur couplage. Thèse de doctorat. Institut FEMTO-ST-Département ENISYS UMR CNRS 6174 – UFC – ENSMM – UTBM; 2008.
- [13] Suzuki M, Shikazono N, Fukagata K, Kasagi N. Numerical analysis of coupled transport and reaction phenomena in an anode-supported flat-tube solid oxide fuel cell. *J Power Sources* 2008;180:29–40.
- [14] Ben Moussa H, Zitouni B, Oulmi K, Mahmah B, Belhame M, Mandin P. Hydrogen consumption and power density in a co-flow planar SOFC. *Int J Hydrogen Energy* 2009;34:5022–31.
- [15] Zitouni B, Ben Moussa H, Oulmi K, Saighi S, Chetehoua K. Temperature field, H<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O mass transfer in SOFC single cell: electrode and electrolyte thickness effects. *Int J Hydrogen Energy* 2009;34:5032–9.

- 
- [16] Burt AC, Celik IB, Gemmen RS, Smirnov AV. A numerical study of cell-to-cell variations in a SOFC stack. *J Power Sources* 2003;126:76–87.
- [17] Yang Y, Wang G, Zhang H, Xia W. Comparison of heat and mass transfer between planar and MOLB-type SOFCs. *J Power Sources* 2008;177:426–33.
- [18] Aguiar P, Adjiman CS, Brandon NP. Anode-supported intermediate temperature direct internal reforming solid oxide fuel cell. I: model-based steady-state performance. *J Power Sources* 2004;138:120–36.
- [19] Barbir F. PEM fuel cells theory and practice. USA: Elsevier; 2005. p. 17–21.
- [20] Li PW, Chyu MK. Simulation of the chemical/electrochemical reactions and heat/mass transfer for a tubular SOFC in a stack. *J Power Sources* 2004;124:487–98.
- [21] Kulikovskiy AA. A simple equation for temperature gradient in a planar SOFC stack. *Int J Hydrogen Energy* 2010;35:308–12.
- [22] Zhao Y, Ou C, Chen J. A new analytical approach to model and evaluate the performance of a class of irreversible fuel cells. *Int J Hydrogen Energy* 2008;33:4161–70.

Available at [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)journal homepage: [www.elsevier.com/locate/he](http://www.elsevier.com/locate/he)

# One dimensional transient numerical study of the mass heat and charge transfer in a proton exchange membrane for PEMFC

Djamel Haddad<sup>a,\*</sup>, Hocine Benmoussa<sup>a</sup>, Nouredine Bourmada<sup>b</sup>, Kafïa Oulmi<sup>b</sup>, Bouziane Mahmah<sup>c</sup>, Maïouf Belhamel<sup>c</sup>

<sup>a</sup>Laboratory (LESEI), Faculty of Engineering, University of Batna, Algeria

<sup>b</sup>Laboratory LCCE, Faculty of Science, University of Batna, Algeria

<sup>c</sup>CDER, BP, 62 Avenue-Observatoire, Bouzaréah, Alger, Algeria

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 1 June 2008

Received in revised form

7 December 2008

Accepted 10 December 2008

Available online 26 January 2009

### Keywords:

Mass transfer

Diffusion

Convection

Migration

Finite elements method

PEMFC

## ABSTRACT

The objective of our study is to quantify the mass water transferred by various modes: diffusion, convection and migration. For the water transfer, the principal forces considered in the model are, the convection force, the osmotic force (i.e. diffusion) and the electric force (migration). The first of these forces results from a pressure gradient, the second of a concentration gradient and the third of a protons' migration from the anode to the cathode, which has an effect on the dipole of the water molecules (resistance force to the advancement). The numerical tool used to solve the equations' system is the finite element method. The results obtained numerically considering this method are concentration profiles and concentration variation with time and membrane thickness. These results illustrate the contribution of each mass transfer mode.

© 2008 International Association for Hydrogen Energy. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

## 1. Introduction

The purpose of a proton exchange membrane is to transfer protons from the anode to the cathode of the fuel cell [1,8]. The membrane must also block the transfer of hydrogen, oxygen (or other reactants) and the electrons [6,7]. Hydrogen protons and water exist in the membrane. The transfer of water and protons is thus two significant phenomena to study. The matter transfer (water) plays an important role for the performance of a fuel cell at low temperature [7,9]. A water lack can involve the membrane draining and will cause its destruction. The output of the fuel cell will decrease if an excess of water to the electrodes is present. It is thus essential

to control well the matter transfer in the fuel cell and to make sure that the production of specific water is sufficient for a good membrane hydration, without risk of clogging. It will therefore endeavour to model the water transfer in the membrane. The main idea of this work is the attempt to quantify the mass water transferred by various modes.

## 2. Mathematical expression

The modeling of the phenomena, which occur in the membrane, is described by the following equations: Mass conservation equation, Motion equation (Darcy), Energy

\* Corresponding author. Tel./fax: +213 33 812143.

E-mail address: [djamel\\_hd2@yahoo.fr](mailto:djamel_hd2@yahoo.fr) (D. Haddad).

Nomenclature			
$N_i$	total molar flow of species $i$ , $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$	$F$	Faraday's constant
$C_i$	molar concentration of species $i$ , $\text{mol m}^{-3}$	$M^m$	molecular mass of the membrane, $\text{kg mol}^{-1}$
$J_i$	diffusive flow of species $i$ , $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$	$b$	extension coefficient of the membrane
$D_{C_{H_2O},T}$	diffusion coefficient of water, $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$	$D_H^+$	diffusion coefficient of the proton, $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$
$D'$	diffusion coefficient at constant temperature, $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	$C_{H^+}$	proton concentration, $\text{mol m}^{-3}$
$T$	temperature, K	$K$	absolute permeability, $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
$R$	universal gas constant, $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	$k_F^g$	relative permeability of gas
$M_{H_2O}$	molar water mass, $\text{g mol}^{-1}$	$M_i$	molecular mass of species $i$ , $\text{kg mol}^{-1}$
$M_{H^+}$	molar mass of proton, $\text{g mol}^{-1}$	$\sigma_m$	electrical conductivity of the membrane, $\text{S}^{-1} \text{m}^{-1}$
$u^m$	mixture speed, $\text{m s}^{-1}$	$\mu$	dynamic viscosity, $\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$
$i$	photonic current density in the membrane, $\text{A cm}^{-2}$	$\rho$	mixture density, $\text{kg m}^{-3}$
		$\Phi$	electric potential in the membrane, V
		$\rho_{\text{sec}}^m$	density of the dry membrane, $\text{kg m}^{-3}$
		$\lambda_{H_2O/SO_3}$	water content of the membrane, $\text{mol}_{H_2O}/\text{mol}_{SO_3}$

conservation equation, Current conservation equation and Potential equation in a polymer [1,4,5].

### 2.1. Mass conservation equations of the species

For water and protons, the mass conservation equation can be represented as:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} N_i \quad i = H_2O, H^+ \quad (1)$$

where  $C_i$  is the molar concentration and  $N_i$  is the molar flow due to the electroosmotic forces and the convection.

In a dilute solution,  $N_i$  is given by the Nernst–Planck equation with the use of the Nernst–Einstein relation [2,3]:

$$N_i = J_i + C_i u^m \quad (2)$$

For water, diffusive flow is composed of the osmotic terms and friction force:

$$J_{H_2O} = -D_{C_{H_2O},T} \frac{\partial C_{H_2O}}{\partial x} + n_{\text{drag}} \frac{i}{F} \quad (3)$$

where  $n_{\text{drag}}$  is the measured drag coefficient [10]:

$$n_{\text{drag}} = 2.5 \frac{\lambda_{H_2O/SO_3}}{22} \quad (4)$$

The drag coefficient is assumed to be a linear function of water content. The value 2.5 represents the number of water molecules dragged per  $H^+$  ion moved by electric field for a fully hydrated membrane. The value 22 in the denominator is derived from the maximum water content measured inside the membrane when immersed in boiling water. The water content ( $\lambda_{H_2O/SO_3}$ ) is in ( $\text{mol}_{H_2O}/\text{mol}_{SO_3}$ ) and given by:

$$\lambda_{H_2O/SO_3} = \frac{C_{H_2O}^m}{\rho^m - b C_{H_2O}^m} \quad (5)$$

The diffusion coefficient including a correction for the temperature and for the water content is expressed [10]:

$$D_{C_{H_2O},T} = D' \left\{ \exp \left[ 2416 \left( \frac{1}{303} - \frac{1}{T} \right) \right] \frac{1}{\lambda_{H_2O/SO_3} a} \frac{1}{17.81 - 78.9a + 108a^2} \right\} \quad (6)$$

where  $D'$  is the diffusion coefficient measured at 30 °C.

According to the assumption of the electro-neutrality and homogeneous distribution of the loads' sites, the mass conservation of the protons is simplified:

$$\frac{\partial C_{H^+}}{\partial t} = 0 \quad (7)$$

$$\frac{\partial C_{H^+}}{\partial x} = 0 \quad (8)$$

$J_{H^+}$  can, therefore, be written as:

$$J_{H^+} = -\frac{F}{RT} D_{H^+} C_{H^+} \frac{\partial \Phi_m}{\partial x} \quad (9)$$

Total molar flow for the protons is:

$$N_{H^+} = J_{H^+} + (C_{H^+} u^m) \quad (10)$$

### 2.2. Motion equation

The motion equation takes the form of the generalized Darcy relation, namely:

**Table 1 – Numerical value of parameters.**

Symbol	Value
$C_{p_{H_2O}}$	4190 J/kg K
$C_{p_{H^+}}$	20,630 J/kg K
$C_{p_m}$	852.63 J/kg K
$\rho_{\text{sec}}^m$	2000 $\text{kg m}^{-3}$
$M_{H_2O}$	18E–3 kg/mol
$M^m$	1.1 kg/mol
$M_{H^+}$	1E–3 kg/mol
$\mu_{H^+}$	98.8E–7 kg/m s
$\mu_{H_2O}$	8.9E–4 kg/m s
$R_{\text{gas}}$	8.314 J/mol K
$K_m$	1.8E–18 $\text{m}^2$
$C_{H^+}$	1.2E3 mol/ $\text{m}^3$
$F$	96,487 C/mol
$h_m$	0.25e–3 m
$D^+$	4.5e–9 $\text{m}^2/\text{s}$
$b$	0.0126

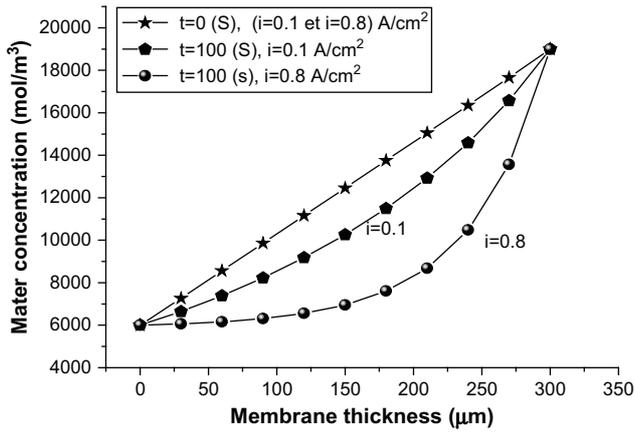


Fig. 1 – Profiles of the concentration in the MEA for different currents  $i = (0.1 \text{ and } 0.8 \text{ A/cm}^2)$  for  $\Delta P = 1 \text{ bar}$ .

$$u^m = -\frac{Kk_r^g}{\mu} \left[ \frac{\partial P}{\partial X} \right] \quad (11)$$

The dynamic viscosity of the mixture:

$$\mu = \frac{M_{H^+} C_{H^+}}{\rho} \mu_{H^+} + \frac{M_{H_2O} C_{H_2O}^m}{\rho} \mu_{H_2O} \quad (12)$$

The mixture density:

$$\rho = M_{H^+} C_{H^+} + M_{H_2O} C_{H_2O}^m \quad (13)$$

2.3. Current conservation

The assumption of electro-neutrality leads to the following relation for the protonic current:

$$\frac{\partial i}{\partial X} = 0 \quad (14)$$

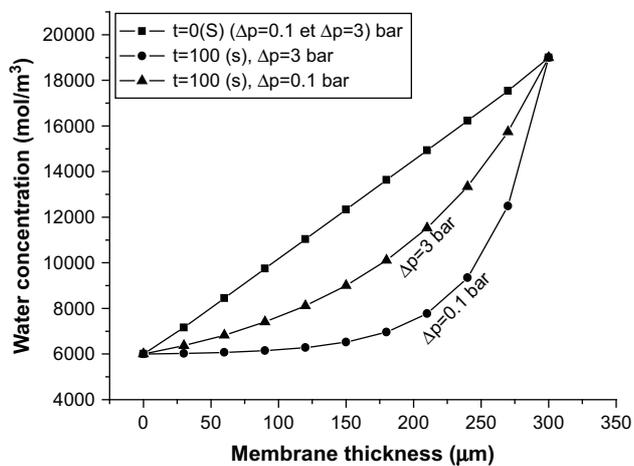


Fig. 2 – Profiles of the concentration in the MEA for different pressure gradients  $\Delta P = (0.1 \text{ and } 3 \text{ bar})$  for  $i = 0.5 \text{ A/cm}^2$ .

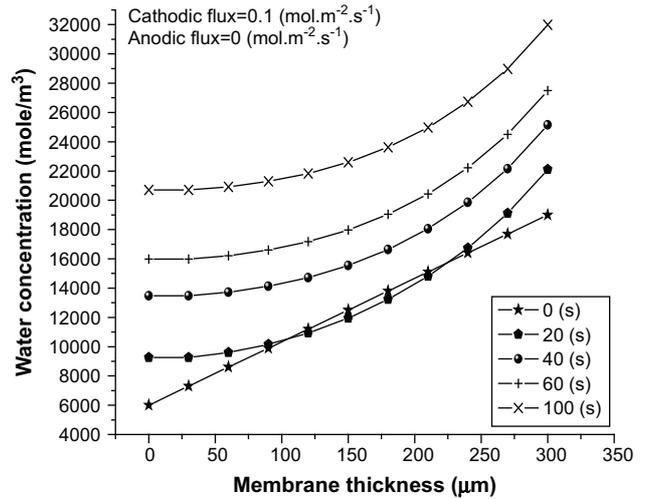


Fig. 3 – Tendency towards flooding of membrane.  $\Delta P = 3 \text{ bar}$  and  $i = 0.8 \text{ A/cm}^2$ .

2.4. Ohm's law

The equation, for the proton potential, is derived from Ohm's law:

$$\frac{\partial \Phi_m}{\partial X} = -\frac{i}{\sigma_m} + \frac{F}{\sigma_m} C_{H^+} u^m \quad (15)$$

2.5. Energy conservation equation

The energy is transported by conduction and convection within the three membrane phases (polymer, liquid/gas). The effects of Ohmic losses within the membrane are taken into account by an additional source term in the energy balance equation. So that energy conservation is given by:

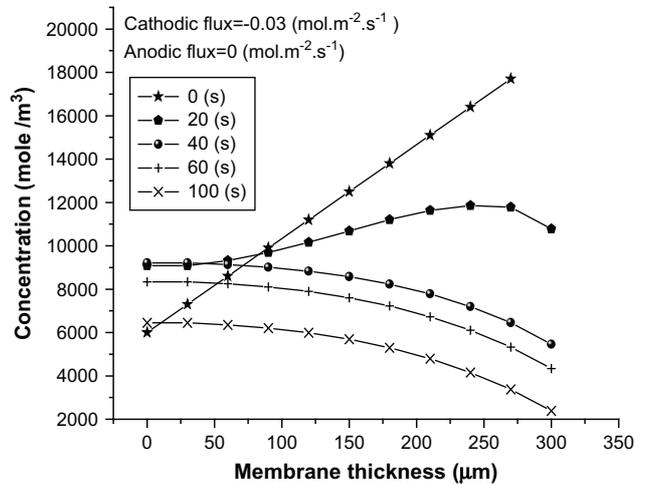


Fig. 4 – Tendency towards drying of membrane  $\Delta P = 3 \text{ bar}$  and  $i = 0.8 \text{ A/cm}^2$ .

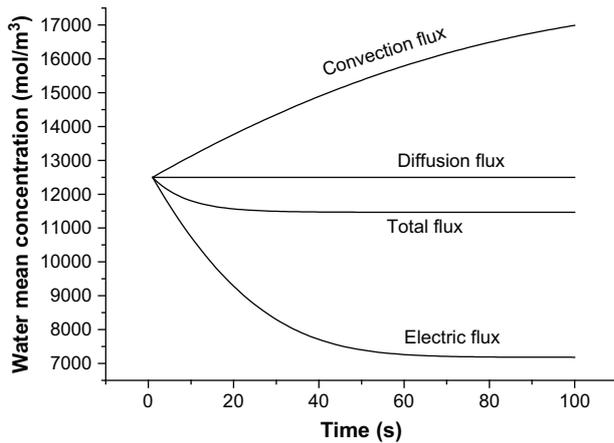


Fig. 5 – Evolution of the mean concentration with the time for different modes of transport in the MEA.

$$\frac{\rho c_p}{\rho c_p} \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda_m \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - \overline{M c_p N} \frac{\partial T}{\partial x} + R_m \quad (16)$$

where the coefficients' expression in this equation is:

$$\overline{\rho c_p} = \rho_{\text{sec}}^m c_{pm} + \rho_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{sec}} c_{\text{H}_2\text{O}} + \rho_{\text{H}^+}^{\text{sec}} c_{\text{H}^+} \quad (17)$$

$$\rho_{\text{H}^+} = M_{\text{H}^+} C_{\text{H}^+} \quad (18)$$

$$\rho_{\text{H}_2\text{O}}^m = M_{\text{H}_2\text{O}} C_{\text{H}_2\text{O}}^m \quad (19)$$

$$\overline{M c_p N} = M_{\text{H}_2\text{O}} c_{\text{H}_2\text{O}}^m N_{\text{H}_2\text{O}} + M_{\text{H}^+} c_{\text{H}^+} N_{\text{H}^+} \quad (20)$$

The source term  $R_m$  is given by:

$$R_m = \frac{i^2}{\sigma_m} \quad (21)$$

where  $\sigma_m$  is the membrane conductivity, which is written as a temperature function and water content as [10]:

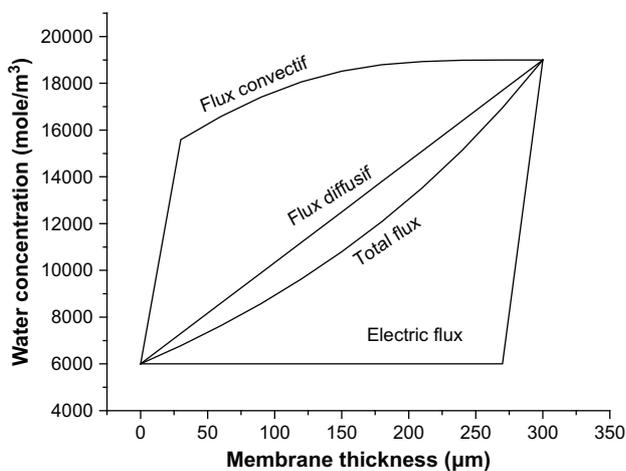


Fig. 6 – Profiles of concentration for different modes of transport in the MEA  $\Delta P = 3$  bar and  $i = 0.8$  A/cm<sup>2</sup>.

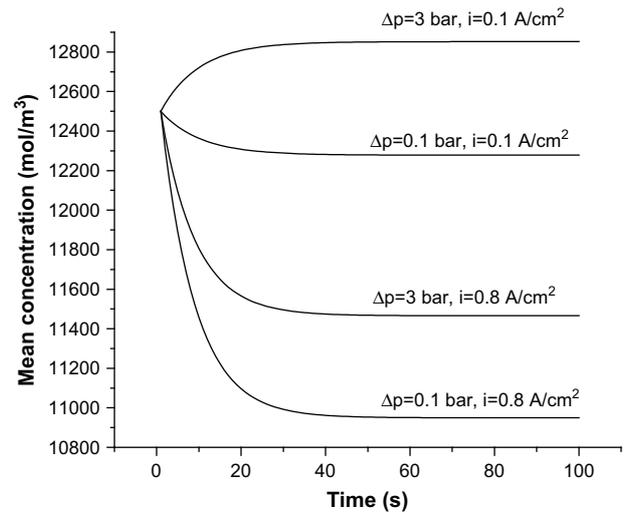


Fig. 7 – Evolution of the mean concentration with the time in the MEA for different currents. Thickness 300  $\mu\text{m}$ .

$$\sigma_m = \sigma_{m303} \left[ 1268 \left( \frac{1}{303} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (22)$$

$\sigma_{m303}$  is the membrane conductivity measured at 30 °C.

$$\sigma_{m303} = 0.5139 \lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3} - 0.326 \quad (23)$$

### 3. Numerical resolution

The numerical tool used for the resolution of the equations' system is the finite element method (GALERKINE method). The chosen grid is that of an element with two nodes. The solution of the model, using this numerical tool, shows several phenomena which took place in the proton exchange membrane and allows a more detailed analysis of each one. Particularly the effect of the following parameters: Electrical current, pressure gradient, membrane thickness, as well as

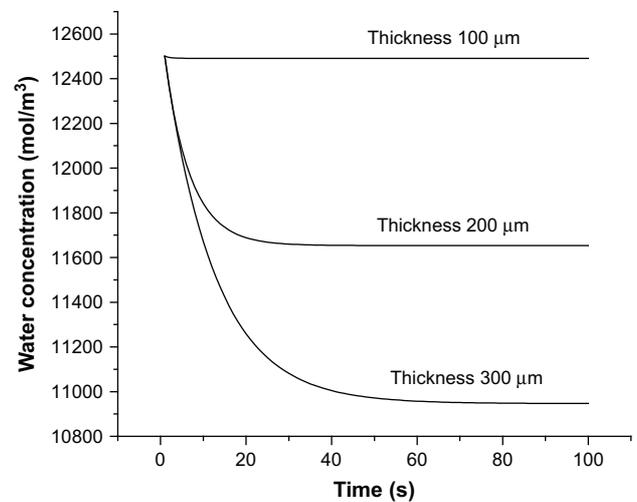


Fig. 8 – Evolution of the mean concentration with the time for different thicknesses of membrane for  $\Delta P = 3$  bar and  $i = 0.8$  A/cm<sup>2</sup>.

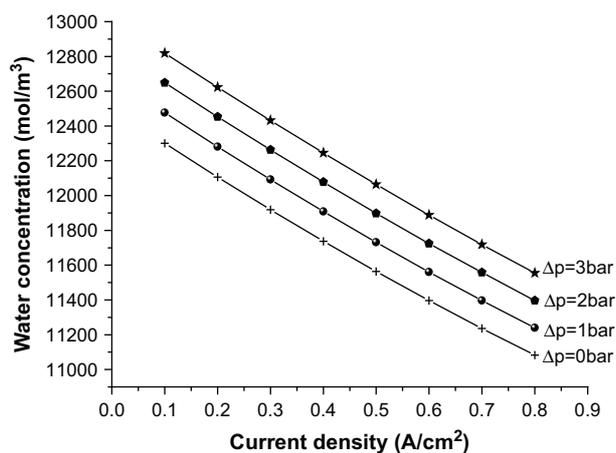


Fig. 9 – Concentration at steady-state as a function of the current density for different values of pressure.

flooding and drying on the water transport in the assembly membrane electrodes (MEA). Also, the water transfer by the various modes: diffusion, migration and convection are illustrated (Table 1).

#### 4. Results and discussions

Figs. 1–4 show the concentration profiles. The water concentration, on the anodic side, is weak when the current density is higher (Fig. 1) and when the water is exiting flow from the cathode (Fig. 4). However, the water concentration, on the anodic side, is higher when the pressure gradient applied is significant (Fig. 2) and when we add the water flow to the cathode (Fig. 3). So, an established pressure gradient between the anode and the cathode can be used to avoid the membrane drying.

Figs. 5 and 6 show the evolution of mean concentration with the time and the concentration profiles for different transport modes (diffusion, migration, convection). The water transport by convection allows the membrane hydration. However, the water transport by migration contributes to the

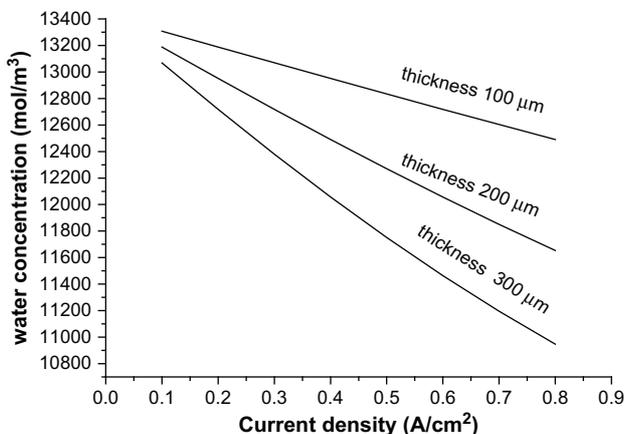


Fig. 10 – Concentration at steady-state as a function of the current density for different values of thickness of membrane  $\Delta P = 3$  bar.

membrane drying. The contribution of the mode diffusion is constant (Figs. 5 and 6). The mass transfer through the proton exchange membrane influences the performance of the fuel cell PEMFC, where the protons flow causes an electroosmotic flow of the water from the anode towards the cathode. This flow is more significant for high current densities. The convection as well as the migration contributions on the water transfer is more considerable than the diffusion. Fig. 7 illustrates these results for transient regime.

The PEMFC performance is good for the littler thickness values (Fig. 8).

Figs. 9 and 10 illustrate the current density effect on the water concentration.

#### 5. Conclusion

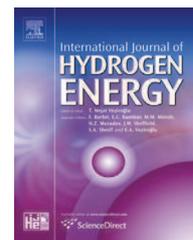
The mathematical simulation of the mass transfer is an assistance tool for the comprehension of the physical phenomena, which proceeds in the membranes like their behaviour. The transfer speed of water and protons can be obtained numerically. The convection as well as the migration contributions to the water transfer is more important than the diffusion. The PEMFC performance is better for membranes with low thickness.

#### REFERENCES

- [1] Springer TE, Gottesfeld S. Pseudohomogeneous catalyst to bush-hammer for polymer electrolyte cells fuel. In: Proceedings of the symposium on modeling of batteries and cells fuel; 1991.
- [2] Allen-Bard J, Faulkner E. Electrochemistry, principles, methods and application. Masson; 1980.
- [3] Atkins PW. Physical chemistry. Debock University; 2000. p. 723–53 [chapitre 24].
- [4] White RE, Verbrugge MW, Stockel JF, editors. The electrochemical society softbound proceedings series. Pennington, NJ (b), PV91-10, p. 197–208.
- [5] D.M. Bernardi, M.W. Verbrugge. A mathematical model of the solid-polymer-electrolyte fuel cell. Journal of the Electrochemical Society, 139, No. 9, pp. 2477–490.
- [6] Sinha PK, Wang CY, Beuscherb U. Transport phenomena in elevated temperature PEM fuel cells. Journal of the Electrochemical Society 2006;154.
- [7] Siegel NP, Ellis MW, Nelson DJ, von Spakovsky MR. Single domain PEMFC model based on agglomerate catalyst geometry. Journal of Power Sources 2003;115:81–9.
- [8] Rozendal RA, Hamelers HVM, Euevink GJW, Metz SJ, Buisman CJN. Principle and perspectives of hydrogen production through biocatalyzed electrolysis. International Journal of Hydrogen Energy 2006;31:1632–40.
- [9] Nagai N, Takeuchi M, Kimura T, Oka T. Existence of optimum space between electrodes on hydrogen production by water electrolysis. International Journal of Hydrogen Energy 2003; 28:35–41.
- [10] Springer TE, Gottesfeld S. Pseudohomogeneous catalyst layer for polymer electrolyte fuel cells. In: White RE, Verbrugge MW, Stockel JF, editors. Proceedings of the symposium on modeling of batteries and fuel cells. The electrochemical society softbound proceedings series; 1991. p. 197–208. Pennington, NJ, (b), PV 91-10.

Available online at [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)

SciVerse ScienceDirect

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/ije](http://www.elsevier.com/locate/ije)

# Transport phenomena effect on the performance of proton exchange membrane fuel cell (PEMFC)

Djamel. Haddad<sup>a,\*</sup>, Kafya. Oulmi<sup>c</sup>, Hocine. Benmoussa<sup>a</sup>, Zeroual. Aouachria<sup>b</sup>, Noureddine. Bourmada<sup>c</sup>

<sup>a</sup>Laboratory (LESEI), Faculty of Engineering, University of Batna, Algeria

<sup>b</sup>Laboratory LPEA, Faculty of Science, University of Batna, Algeria

<sup>c</sup>Laboratory LCCE, Faculty of Science, University of Batna, Algeria

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 27 June 2012

Received in revised form  
28 October 2012

Accepted 2 November 2012

Available online 21 December 2012

### Keywords:

Electrochemical model  
Dynamic model  
Performance  
Finite volume method  
PEMFC

## ABSTRACT

The aim of this work is to present a two-dimensional transient model, of heat and mass transfer in a proton exchange membrane fuel cell (PEMFC). The model includes various conservation equations such as mass (hydrogen, oxygen, water concentration), Momentum and energy equations this model is combined with the electrochemical model.

The objective of this work is to know the hydrogen, oxygen water concentration, temperature and pressure to determine the performance conditions of the fuel cell under the current density and permeability effect. A program based on the finite volume method was performed to simulate these equations system. The numerical results show that the gas distribution in the assembly membrane electrode (MEA) and the power density is affected by the nature of porous middle (permeability).

Copyright © 2012, Hydrogen Energy Publications, LLC. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

## 1. Introduction

Currently, the largest research efforts in the world devoted to the study of the proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) regarding to their function at relatively low temperatures (80–100 °C) [1] and pressures (1–5 bars) [2,3]. However, many PEMFC problems remain to be solved before their marketing. Having a comprehension of the elements which affect the performance of this fuel cell type and the way where the conception changes these elements, it is important to conserve better fuel cell [2–8]. To examine optimal designs a simulation model is necessary to be employed [1,10].

Several models, which are interested in this purpose, exist. But, to create a tool which is useful for the designers, the simulation model must take into account many physical phenomena like heat, mass transfer electrochemical kinetics

[7]. These phenomena which occur must take into account the important fuel cell components, such as collector plates and membrane. The reagents flow field in the electrodes, catalyst layers and in the membrane must be modelled together, so that the conception changes effects are reflected through the model. A complete model could still identify the uniform current density distributions and the material properties that are important for the fuel cell performance.

A model of transport phenomena is a key of the state-of-the-art numerical models of the PEMFC [1–10]. Much less is done in analytical modelling of the transport.

The mathematical modelling results of the proton exchange membrane fuel cell depend on assumptions series. These assumptions are made to simplify the numerical resolution and not for the accuracy of the study model. However, in the full models where we try to model the whole fuel cell, the

\* Corresponding author. Tel./fax: +213 33 812143.

E-mail address: [djamel\\_hd2@yahoo.fr](mailto:djamel_hd2@yahoo.fr) (Djamel. Haddad).

0360-3199/\$ – see front matter Copyright © 2012, Hydrogen Energy Publications, LLC. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.11.011>

assumptions that neglect the liquid water transport and treat the catalyst layers as an interfaces rather than volumes, decrease considerably the exactitude and the utility of the model.

The full model should include transport along the flow direction in order to explore significant effects as the reactants consumption, the non-uniformities of the current density and temperature in a fuel cell. The use of the correct physical properties is also important for a mathematical need [11–14]. For a given model, several physical properties (permeability, diffusion coefficient, thermal conductivity) are required and which can be taken directly from experimental data found in the literature [1,14]. For the few parameters, which are not well established empirically, are adjusted to have a better accordance with the experimental data. When, the number and the uncertainty of estimated properties increase, the models accuracy decreases.

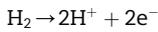
In this work, a transient, two dimensional mathematical model has been developed to simulate electrochemical kinetics, the heat and mass transfer in proton exchange membrane fuel cell. The governing equations were resolved by the finite volume method.

The objective of this work is to know the hydrogen, oxygen water concentration, temperature and pressure to determine the performance conditions of the fuel cell under the current density and permeability effect. Model validation against the experimental data of Chahine et al. [15] is presented.

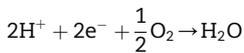
## 2. Mathematical model

Fig. 1 schematically shows a PEMFC, the fuel cell is divided into seven regions: the anode gas channel, gas-diffusion anode, anode catalyst layer, membrane, cathode catalyst layer, gas-diffusion cathode, and cathode gas channel. The present model considers the anode channel feed consisting of hydrogen and water vapour, whereas humidified oxygen is fed into the cathode channel. Hydrogen oxidation and oxygen reduction reactions are considered to occur only within the active catalyst layers which can be described by:

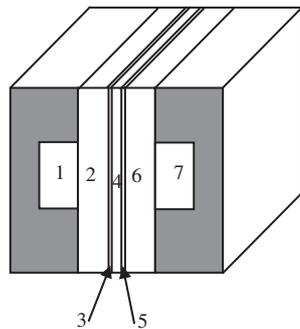
Hydrogen oxidation reactions



Oxygen reduction reactions



- 1 : Anode Gaz Channel
- 2 : Anode Gaz Diffusion
- 3 : Anode Catalyst Layer
- 4 : Membrane
- 5 : Cathode Catalyst Layer
- 6 : cathode Gaz Diffusion
- 7 : cathode Gaz Channel



**Fig. 1 – Schematic of a proton exchange membrane fuel cell (PEMFC).**

### 2.1. Dynamic model

In this model, the mathematical transport equations, the sources terms and the closing relations are presented. The equations form can change from one component to another of the fuel cell, i.e. each element has its own equation. The diffusion layer, the catalyst layer and the membrane are porous medium.

Continuity Equation

$$\text{div}(\rho \varepsilon \vec{U}) = 0 \quad (1)$$

• Momentum Equation

It is the equation which explains the flow resistance (i.e. the Darcy term) [17–19]:

$$\vec{U} = -\frac{K}{\varepsilon \cdot \mu} \text{grad}(P) \quad (2)$$

• Pressure equation:

We obtain equation (3), from equations (1) and (2),

$$\text{div}\left(\frac{K}{\mu} \text{grad}(P)\right) = 0 \quad (3)$$

• Conservation Species equations

The concentration of each species (oxygen, hydrogen and water) can be calculated from the mass transport equation which can be written [17,18]:

$$\frac{\partial \varepsilon C_k}{\partial t} + \text{div}(\varepsilon \vec{U} C_k) = \text{div}(D_k^{\text{eff}} \text{grad}(C_k)) + S_{C_k} \quad (4)$$

where  $k$  design:  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2$

The species diffusivity,  $D_k^{\text{eff}}$ , varies in different regions of the PEMFC depending on the specific physical phase of component  $k$ , is given by [19]:

$$D_k^{\text{eff}} = D_k^0 \left(\frac{T}{T_0}\right)^{1.5} \cdot \left(\frac{P_0}{P}\right) \quad (5)$$

where the source terms,  $S_{C_k}$ , can be modelled by the electrochemical model [1,7,13]

$$S_{\text{H}_2} = -\frac{J_a}{2 \cdot F}; \quad S_{\text{O}_2} = +\frac{J_c}{4 \cdot F}; \quad S_{\text{O}_2} = -\frac{J_c}{2 \cdot F} \quad (6)$$

These transfer currents at anode  $J_a$  and cathode  $J_c$  can be expressed as follows [17]:

$$J_a = a_{0,a}^{\text{ref}} \left(\frac{C_{\text{H}_2}}{C_{\text{H}_2}^{\text{ref}}}\right)^{1/2} \left(\frac{\alpha_a + \alpha_c}{R \cdot T} \cdot F \cdot \eta_{\text{act}}\right); \quad J_c = -a_{0,c}^{\text{ref}} \cdot \left(\frac{C_{\text{O}_2}}{C_{\text{O}_2}^{\text{ref}}}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\alpha_c}{R \cdot T} \cdot F \cdot \eta_{\text{act}}\right) \quad (7)$$

The above kinetics expressions are derived from the general Butler–Volmer equation based on the facts that the anode exhibits fast electrokinetics and hence a low surface overpotential to justify a linear kinetic rate equation, and that the cathode has relatively slow kinetics to be adequately described by the Tafel equation. In equation (7), the activation polarization  $\eta_{\text{act}}$  is defined in electrochemical model.

• Energy equation:

Energy is transported by conduction and convection in the three phases (polymer, liquid, gas) of the fuel cell. The Ohmic polarization effects in the membrane and the activation polarization effects in the catalyst layers are taken into account by an additional source term in the energy equation modelled by the electrochemical model [17,18]:

$$\frac{\partial(\epsilon\rho c_p T)}{\partial t} + \text{div}(\epsilon\rho c_p \vec{U}T) = \text{div}(\lambda^{\text{eff}} \text{grad}(T)) + S_T \tag{8}$$

where the source terms [19]:

$$S_T = (\eta_{\text{ohm}} + \eta_{\text{act}}) \cdot i \tag{9}$$

Ohmic losses in the electrolyte obey Ohm's law [13,18]:

$$\eta_{\text{ohm}} = \frac{i \cdot e_m}{\sigma_m} \tag{10}$$

The proton conductivity in the membrane phase has been correlated [1]:

$$\sigma_m = \exp\left(1268 \cdot \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T}\right)\right) \cdot (0.5139 \cdot \lambda - 0.326) \tag{11}$$

where the water content in the membrane,  $\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^-}$ , depends on the water molar concentration  $C_{\text{H}_2\text{O}}^m$ , according to the following fit of the experimental data [7]:

$$\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^-} = \frac{C_{\text{H}_2\text{O}}^m}{\frac{\rho_{\text{sec}}^m}{M^m} - 0.025 \cdot C_{\text{H}_2\text{O}}^m} \tag{12}$$

where  $M^m$  molecular coefficient of the membrane,  $\rho_{\text{sec}}^m$  density of the dry membrane knowing that the activation polarization increases with current density, its expression can be written as [11–13]:

$$\eta_{\text{act}} = -[\xi_1 + \xi_2 \cdot T + \xi_3 \cdot T \cdot \ln(C_{\text{O}_2}) + \xi_4 \cdot T \cdot \ln(i)] \tag{13}$$

where  $i$  is the current density and  $\xi_1, \xi_2, \xi_3, \xi_4$  are parametric coefficients for each fuel cell model [11,15]:

$$\begin{aligned} \xi_1 &= -0.948; & \xi_2 &= 0.00286 + 0.0002 \cdot \ln(A) + (4.3 \cdot 10^{-5}) \ln(C_{\text{H}_2}) \\ \xi_3 &= 7.6 \cdot 10^{-5}; & \xi_4 &= -1.93 \cdot 10^{-4} \end{aligned}$$

where  $C_{\text{O}_2}$  is the oxygen concentration at the interface of the cathode catalytic surface and  $C_{\text{H}_2}$  is the hydrogen concentration at the interface of the anode catalytic surface.

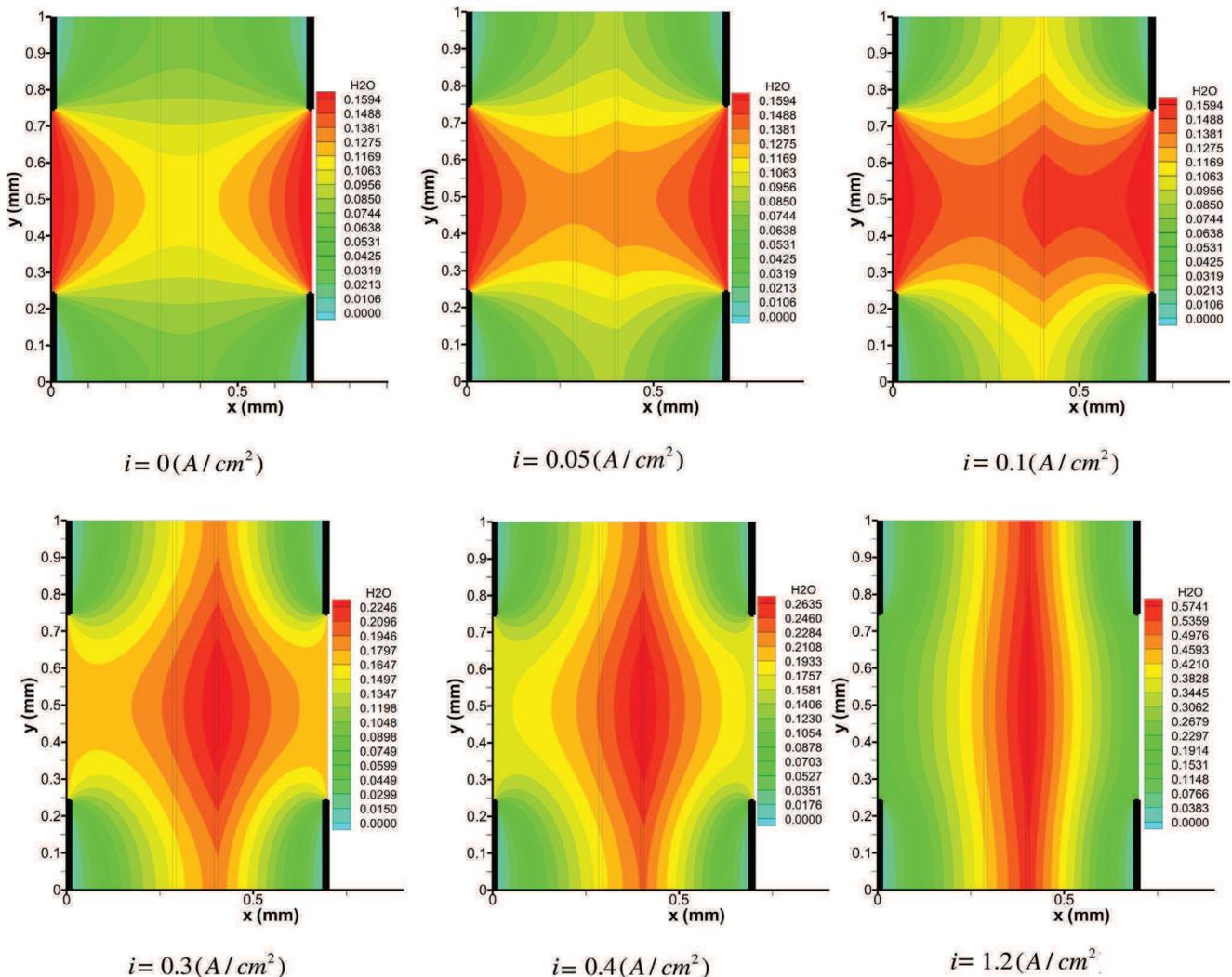
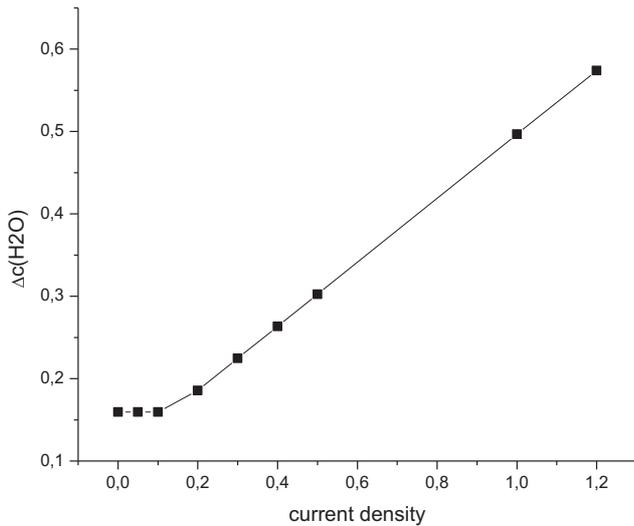


Fig. 2 – Water concentration fields in the PEMFC: current density effect.



**Fig. 3 – Maximum water concentration variation for different current density.**

The expression of the Nernst equation according to:

$$E_{\text{Nernst}} = 1.229 - 0.85 \cdot 10^{-3} \cdot (T - 298.15) + 4.31 \cdot 10^{-5} \cdot T \cdot \left[ \ln(P_a^*) + \frac{1}{2} \ln(P_c^*) \right] \quad (14)$$

The real potential of a fuel cell decreases compared to the Nernst potential, because of polarization phenomena, which are: activation polarization, ohmic polarization and concentration polarization.

$$V_{\text{cell}} = E_{\text{Nernst}} - \eta_{\text{act}} - \eta_{\text{ohm}} - \eta_{\text{conc}} \quad (15)$$

where  $\eta_{\text{conc}}$  is the Concentration polarization:

$$\eta_{\text{con}} = -\frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \ln \left( 1 - \frac{i}{i_{\text{max}}} \right) \quad (16)$$

The objective of this work is obtained the polarization curve (current voltage) by when combine between the electrochemical model and the dynamic model. The pressure, the

temperature and the concentration of each species (oxygen, hydrogen and water) are obtained from the resolution of the dynamic model and used in the electrochemical model.

### 3. Numerical procedure

The solution to the governing equations is performed by employing a finite volume scheme with the model domain divided into a number of cells as control volumes. The governing equations are numerically integrated over each of these computational cells or control volumes.

The method exploits a collocated cell-centred variable arrangement with the local or cell-averaged values of the physical quantities evaluated and stored at each cell centre. The governing equations can be expressed in the form of a generalized convection-diffusion type of transport equation:

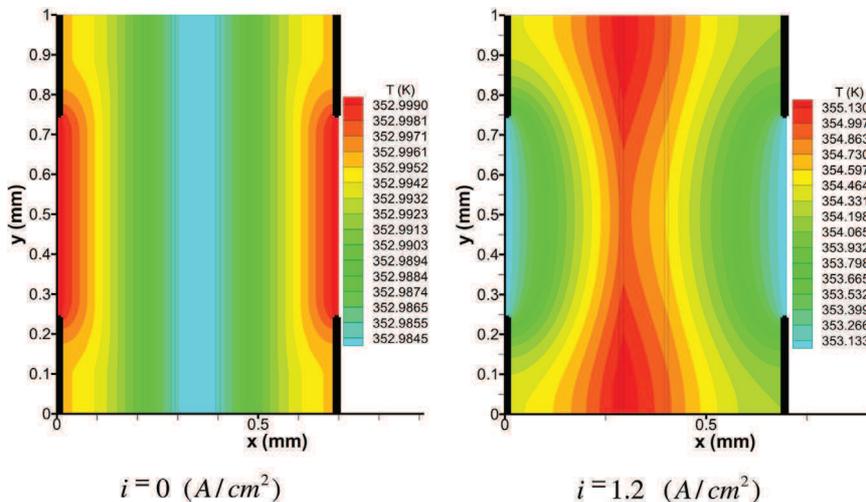
$$\frac{\partial(\rho\phi)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u\phi)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho v\phi)}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial x} \left( \Gamma \frac{\partial\phi}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( \Gamma \frac{\partial\phi}{\partial y} \right) + b \cdot \phi + c \quad (17)$$

The hybrid differencing scheme is chosen here on the grounds of its stability as the preferred method for the treatment of convection terms, so here we quote the implicit/hybrid difference form of the transient convection-diffusion equations [16].

### 4. Results and discussion

The mathematical model and with various limits conditions illustrates the transport phenomena which occur in the fuel cell. The resolution of the equations governing the heat and mass transfer phenomena in the all parts of the fuel cell was made by the finite volume method. We supposed that the flow regime is laminar in the MEA because the medium is porous, why we chose the law Darcy explains the resistance of the flow in this law physic we found the parameters permeability. The study kinetics for the species production, consumption and heat is influenced by the current density.

The results representing the transient behaviour of the fuel cell PEMFC are shown in this study. The current density and



**Fig. 4 – Temperature fields in the PEMFC: current density effect.**

permeability effect is among the important parameters which have a big influence on the functioning of the fuel cell. A computer code was developed in this direction to obtain the hydrogen, oxygen, water concentration and the temperature profiles.

• Current density effect

All results found, show and explain the effect of the electrochemical reaction (current density); oxygen and hydrogen will consume but water will produce and the temperature is raised.

Figs. 2 and 3 show the variation of water field as an under the effect of current density. The results also show that there is proportionality between the increase in current density and water production. The absence of the electrochemical reaction ( $I = 0 \text{ A/cm}^2$ ), shows that the maximum water concentration is located in this case the input channels, this water

from gas humidification. The presence of the electrochemical reaction, leads to a water production in the Cathode Catalyst Layer. For the lower current density the water production is small that the water from gas humidification; however for higher current density the water is more important. The current density affect the variation of temperature in the similar way that the water concentration, but the higher maximum temperature is located the membrane under the effect of ohmic source in Fig. 4.

• Permeability effect

The medium nature (continuous or discontinuous) significantly affects the mass transport. The effect of permeability on the mass transport is studied in this work research. Fig. 5 presents the hydrogen, oxygen and water concentration distribution in the membrane electrode assembly (MEA), These figures show that increasing permeability ( $k = 10^{-14}$ ,

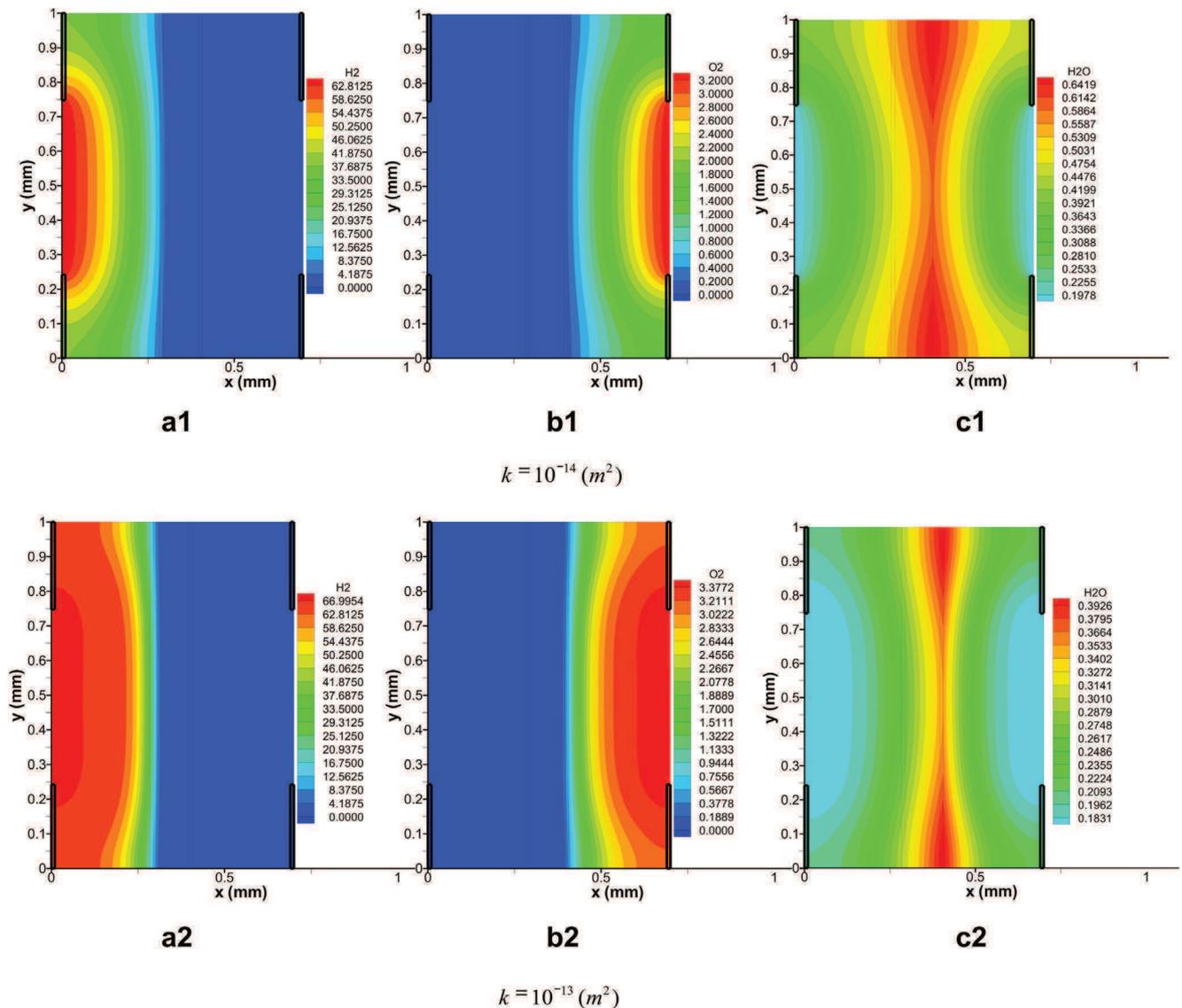


Fig. 5 – Hydrogen, oxygen and water concentration distribution in the MEA: permeability effect.

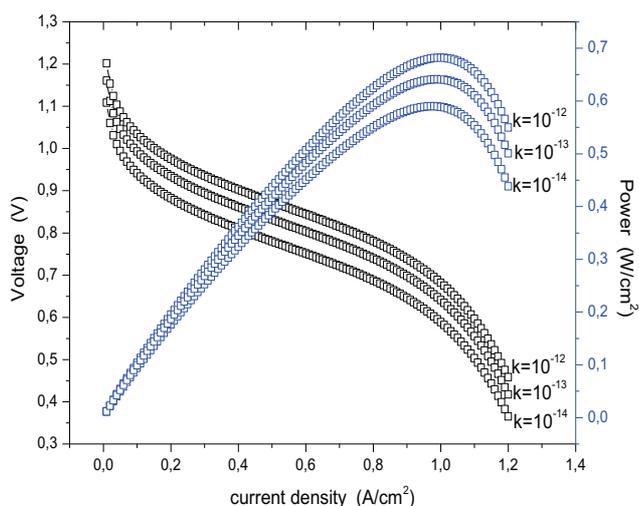


Fig. 6 – Polarization curves: permeability effect.

$k = 10^{-13}$ ) conduit to the homogeny distribution of reactors species hydrogen Fig. 5a1,a2 on the surface anode and oxygen Fig. 5b1,b2 on the surface cathode electrode, but the water product is not accumulated in the MEA Fig. 5c1,c2.

On the polarization curve Fig. 6 obtained numerically, there is a decrease in tension when the current density increases due to the different polarizations (Ohmic, activation, concentration). The power density shows a maximum for an optimum current density. When the permeability is increasing the power density increases.

Model validation involves the comparison of model results with experimental data. Primarily for the purpose of establishing confidence in the model, comparisons were made to the experimental data of Chahine et al. [15] for a single cell operated at different temperatures. Fig. 7 compares the computed polarization curves with the measured ones. The calculated curves show good agreement with the experimental data for temperature  $T = 345$  K (Fig. 8, Table 1).

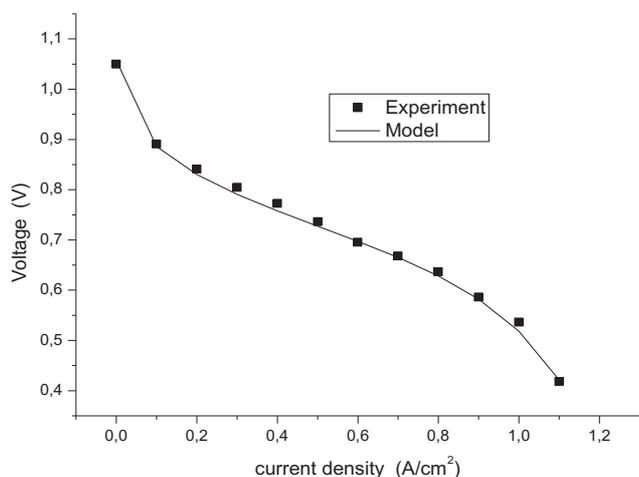


Fig. 7 – Comparison between the model and experimental results of Chahine et al. [15].

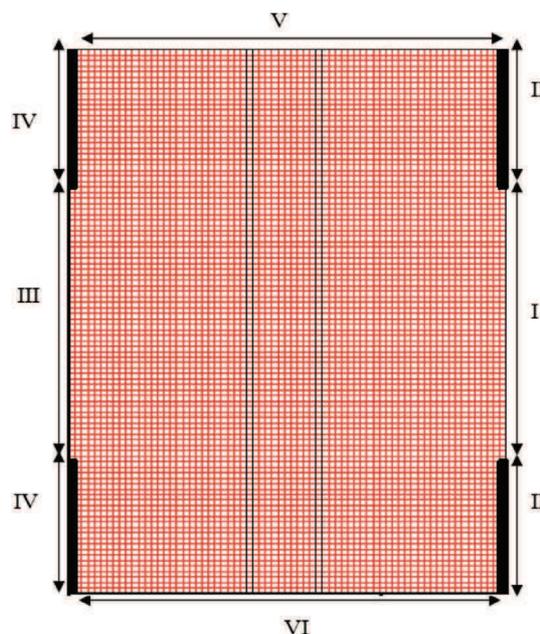


Fig. 8 – Presentation of the mesh and the boundary conditions.

Table 1 – The boundary conditions.

	P	T	$C_{O_2}$	$C_{H_2O}$	$C_{H_2}$
I	$P = P_{O_2}$	$T = T_{O_2}$	$C_{O_2} = C_{0,O_2}$	$C_{H_2O} = C_{0,H_2O}$	$C_{H_2} = 0$
II	$\frac{\partial P}{\partial x} = 0$	$\frac{\partial T}{\partial x} = 0$	$C_{O_2} = 0$	$C_{H_2O} = 0$	$C_{H_2} = 0$
III	$P = P_{H_2}$	$T = T_{H_2}$	$C_{O_2} = 0$	$\frac{\partial C_{H_2O}}{\partial y} = 0$	$C_{H_2} = C_{0,H_2}$
IV	$\frac{\partial P}{\partial x} = 0$	$\frac{\partial T}{\partial x} = 0$	$C_{O_2} = 0$	$C_{H_2O} = 0$	$C_{H_2} = 0$
V	$\frac{\partial P}{\partial y} = 0$	$\frac{\partial T}{\partial y} = 0$	$\frac{\partial C_{O_2}}{\partial y} = 0$	$\frac{\partial C_{H_2O}}{\partial y} = 0$	$\frac{\partial C_{H_2}}{\partial y} = 0$
VI	$\frac{\partial P}{\partial y} = 0$	$\frac{\partial T}{\partial y} = 0$	$\frac{\partial C_{O_2}}{\partial y} = 0$	$\frac{\partial C_{H_2O}}{\partial y} = 0$	$\frac{\partial C_{H_2}}{\partial y} = 0$

## 5. Conclusion

Transient, two dimensional models has been developed to simulate electrochemical kinetics, the heat and mass transfer in proton exchange membrane fuel cell. The governing equations were resolved by the finite volume method. The numerical study was able to predict the detailed reactant (hydrogen, oxygen) and product (water and temperature) distributions in the MEA. The results obtained are:

The increase of the current density gives a higher maximum water concentration and temperature.

The increase of the permeability leads to the rise and homogeny distribution of reactant, but the water product is not accumulated in the MEA. When the permeability is increasing the power density increases.

## REFERENCES

- [1] Um S, Wang CY, Chen KS. Computational fluid dynamics modeling of proton exchange membrane fuel cells. *J Electrochem Soc* 2000;147:485–93.
- [2] Broka K, Ekdunge P. Modelling the PEM fuel cell cathode. *J Appl Electrochem* 1997;27:281–9.
- [3] Marr C, Li X. Composition and performance modeling of catalyst layer in a proton exchange membrane fuel cell. *J Power Sources* 1999;77:17–27.
- [4] Janssen GJM. A phenomenological model of water transport in a proton exchange membrane fuel cell. *J Electrochem Soc* 2001;148:1313–23.
- [5] Natarajan D, Van Nguyen T. A two-dimensional, two-phase, multicomponent, transient model of the cathode of a proton exchange membrane fuel cell using conventional gas distributors. *J Electrochem Soc* 2001;148:1324–35.
- [6] Jaouen F, Lindbergh G, Sundholm G. Investigation of mass-transport limitations in the solid polymer fuel cell cathode. *J Electrochem Soc* 2002;149:437–47.
- [7] Genevey DB. Transient model of heat, mass, and charge transfer as well as electrochemistry in the cathode catalyst layer of a PEMFC, thesis master of science in mechanical engineering. Blacksburg, Virginia; 2001.
- [8] Bernardi DM, Verbrugge MW. A mathematical model of the solid-polymer-electrolyte fuel cell. *J Electrochem Soc* 1992;139:2477–90.
- [9] Springer TE, Wilson MS, Gottesfeld S. Experimental modeling and diagnoses in polymer electrolyte cells fuel. *J Electrochem Soc* 1993;140(12):3513–26.
- [10] HADDAD D, Benmoussa H, Bourmada N, Oulmi K, Mahmah B, Belhamel M. One dimensional transient numerical study of the mass heat and charge transfer in a proton exchange membrane for PEMFC. *Int J Hydrogen Energy* 2009;34:5010–4.
- [11] Amphlett JC, Mann RF, Peppley BA, Roberg PR, Rodrigues A. A model predicting transient of proton exchange membrane fuel cells. *J Power Sources* 1996;61:183–8.
- [12] Mikkola M. Experimental studies on polymer electrolyte membrane fuel cell stacks, thesis master. Department of Engineering Physics, and Mathematic Helisinki University Finland; 2004.
- [13] Sudig AL-Baghdadi Maher AR. Modelling of proton exchange membrane fuel cell performance based on semi-empirical equations. *Renew Energy* 2005;30:1587–99.
- [14] Bard J, Faulkner E. Masson 1980. In: *Électrochimie, principes, méthodes et application*, vol. 24. Peter W. Atkins, chimie physique de Boock Université; 2000. p. 723–53.
- [15] Chahine R, Laurencelle F, Hamelin J, Agbossou K, Fournier M, Bose TK, et al. Characterization of a Ballard MK5-E proton exchange membrane fuel cell stack. *Fuel Cells* 2001;1:66–71.
- [16] Versteeg HK, Malalasekera W. An introduction to computational fluid dynamics the finite volume method. Longman Scientific & Technical, ISBN 0-470-23515-2; 1995.
- [17] Ramos-Alvarado Bladimir, Hernandez-Guerrero Abel, Juarez-Robles Daniel, Li Peiwen. Numerical investigation of the performance of symmetric flow distributors as flow channels for PEM fuel cells. *Int J Hydrogen Energy* 2012;37:436–48.
- [18] Jung Chi-Young, Kim Wha-Jung, Yi Sung-Chul. Computational analysis of mixed potential effect in proton exchange membrane fuel cells. *Int J Hydrogen Energy* 2012;37:7654–68.
- [19] Obayopo SO, Bello-Ochende T, Meyer JP. Modelling and optimization of reactant gas transport in a PEM fuel cell with a transverse pin fin insert in channel flow. *Int J Hydrogen Energy* 2012;37:10286–98.

## Nomenclature

- $\rho$ : density of the gas,  $\text{kg m}^{-3}$
- $\epsilon$ : porosity
- $\vec{U}$ : velocity vector, m/s
- $\mu$ : dynamic viscosity,  $\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$
- P: pressure, Pa
- $C_k$ : molar concentration,  $\text{mol/m}^3$
- $S_{C_k}$ : source terms in the species equation
- $S_T$ : source terms in the species equation
- $D_k^{\text{eff}}$ : effective diffusivity of species k,  $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$
- $C_p$ : specific heat capacity, J/kg K
- T: temperature, K
- t: time, s
- $\eta_{\text{act}}$ : activation polarization of the anode and the cathode, Volt
- $\eta_{\text{ohm}}$ : ohmic polarization, Volt
- $\eta_{\text{conc}}$ : concentration polarization of the anode and the cathode, Volt
- $E_{\text{Nernst}}$ : ideal potential, Volt
- $V_{\text{pile}}$ : real potential, Volt
- R: gas constant, 8.314 J/mol K
- i: current density,  $\text{A/cm}^2$
- $i_{\text{max}}$ : limit current density,  $\text{A/cm}^2$
- $j_a$ : transfer current anode,  $\text{A/cm}^2$
- $j_c$ : transfer current cathode,  $\text{A/cm}^2$
- F: Faraday constant, 96,487 C/mol
- $\lambda_{\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3}$ : water content of the membrane,  $\text{mol}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{mol}_{\text{SO}_3}$
- $e_m$ : the membrane thickness, m
- K: the permeability,  $\text{m}^2$

Euromembrane Conference 2012

[P1.129]

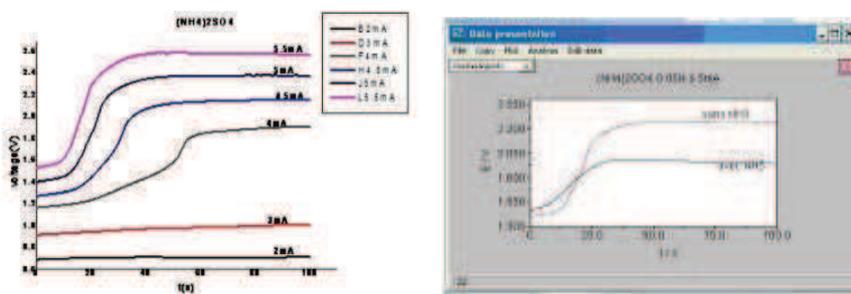
Chronopotentiometric study of concentration polarization and water dissociation of cation exchange membranes

K. Oulmi\*, K.E. Bouhidel  
University of Batna, Algeria

Abstract

The ion transport through cation exchange membrane (M.E.C) was studied by the electrochemical methods plotting current-voltage and chronopotentiometry (fig.1). These electrochemical methods are applied to elucidate the effect of the nature, concentration of counter ion and the presence of weak electrolyte (NH<sub>3</sub>) on the ion transport phenomena.

Sulphate salts of lithium, sodium and potassium are used. Sulfate ammonium alone and with weak electrolyte were studied. Our experiments have been obtained automatically (Metrohm Autolab30) and with classical membranes (CMV,CMX) and a free convection four electrodes cell. The M.E.C shows a jump of transmembrane potential ( $E_0$ ) in all electrolytes when a constant current is applied through this one fig.1. This transmembrane potential changes slightly for a period inferior to the transition time and increases abruptly to a maximum ( $E_{max}$ ). Polarization parameters; limiting current density ( $i_{lim}$ ), transition time experimental ( $\tau_{exp}$ ) were determined. The evaluation of transition time ideal ( $\tau_{ideal}$ ) like its comparison with ( $\tau_{exp}$ ) for  $C = 0.05N$  and at each current density higher than  $i_{lim}$  was made.



**Figure 1:** Chronopotentiometric curves for (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution at various applied current densities of  $i_{ov} = 10 \text{ mA/cm}^2$ . **Figure 2:** Chronopotentiometric curves for CMX membrane in contact with 0.05N (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> - NH<sub>3</sub> solutions at a current density of  $i_{ov} = 10 \text{ mA/cm}^2$ .

**Acknowledgements:** We are most grateful To: Professor; , Djaffer Benachour, Tahar Bendaikha, C.Gavach Dr.F.Lutin (EURODIA),France. Professor Seung Hyeon Moon, (K\_JIST) Kwangju, KOREA..

References:

[1] M. Block and J.A Kitchener, J of the electrochemical society, 113 n° 9 sep (1966).

[2] K.E. Bouhidel and K. Oulmi, *Desalination*, 132, (2000), 199 .

[3] Jih-Hsing Changa,, Amanda V. Ellis b, Cheng-Hung Tungc, Wen-Chi Huanga *J.of Membrane Sci.* 361 (2010) 56

[4] Miloš Svoboda, Zdeněk Slouka, Walter Schrott, Dalimil Šnita *Microelectronic Engineering*,86,4–6, (2009),1371

[5] M.C. Martí-Calatayud, M. García-Gabaldón, V. Pérez-Herranz, E. Ortega, *J.of Mem;Sc.*, Vol 379, 1–2, 1, 2011, 449-458.

[6] Xuan Tuan Le, *J. of Membrane Sci.*,397–398,(2012),66-79 .

Keywords: Concentration polarization, water dissociation, electrochemistry, transition time

Euromembrane Conference 2012

[P1.132]

**Electric mass transport of  $K^+$  and  $NH_4^+$  through cation exchange membrane CMX in over limiting mode: The role played by dissociation of water**

K. Oulmi\*

University of Batna, Algeria

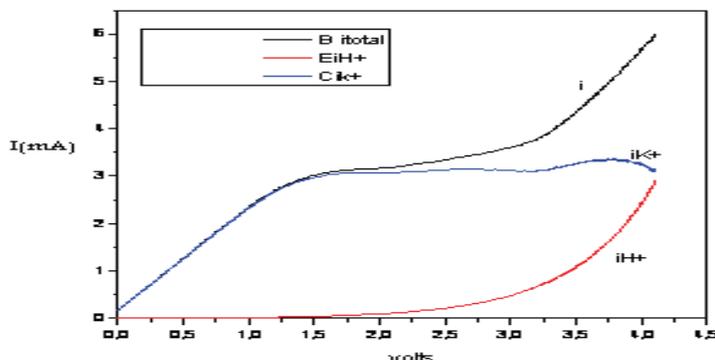
**Abstract:**

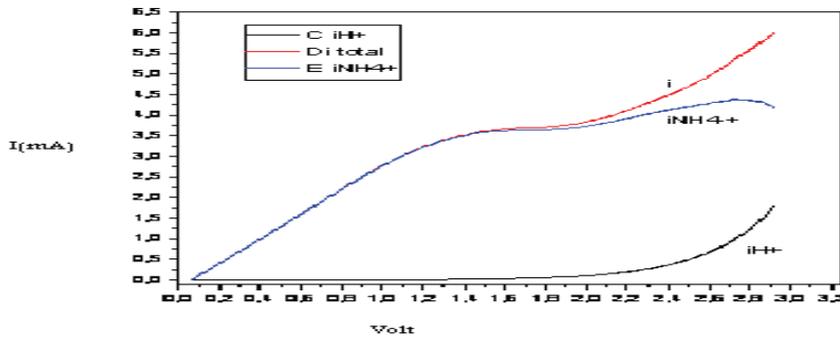
The goal of this work is investigate the role played by dissociation water in overlimiting mode. For the electrochemical systems of CMX/0.025 M  $(NH_4)_2 SO_4$  and CMX 0.025 M  $K_2 SO_4$  total and partial current–voltage curves are determined for potassium ,ammonium and hydrogen ions. Calculations show that in the overlimiting mode water dissociation contributes 28% of the mass transport, for ion ammonium while for ion potassium, these effect is less pronounced and amount to 7% (table 1) .It is shown that when electric-current densities are greater than the limiting value,  $i_{\tau}^{1/2}_{exp}$ . Is more important than  $i_{\tau}^{1/2}_{theo}$ . (table 2) As a result of a presence of chemical reaction which is accelerated by the acid character of ion ammonium .

Table1 : the contribution of product of water (hydrogen ions) in the total current.

Electrolyte at 0.025M	Partial currents: $i_{H^+}$ for hydrogen ions are calculated from Eqs. (1) and (2) $i_{H^+}$ (mA/cm <sup>2</sup> ) at potentiel V) :	
	2.5	2.9
$(NH_4)_2 SO_4$	0.98 (8 %)	<b>3.34 ( 28%)</b>
$K_2 SO_4$	0,42 (3.5%)	0,82 (7%)

The experimental data of current transmembranaire curves were smoothed as before [V.I.Zabolotskii et al.(2008)] by means of the approximating equations.





**Figure 1.** Total CVCs experimental data for the cation-exchange membrane CMX in 0.025 M K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and 0.025M (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Partial CVCs for the electromembranaire systems of CMX in 0.025 M K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and 0.025M (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> partial currents:  $i_{H^+}$  for hydrogen ions;  $i_{K^+}$  for potassium ions and  $i_{NH_4^+}$  for ammonium ions calculated from Eqs. (1) and (2)

Table 2 : Comparaison of  $i\tau_{théo}^{1/2}$  And  $i\tau_{exp}^{1/2}$ .

Contre ion at 0.025M	$\tau_{théo}$ (sec).	$\tau_{exp}$ (sec)	$i\tau_{théo}^{1/2}$ (mA.Cm <sup>-2</sup> s <sup>1/2</sup> )	$i\tau_{exp}^{1/2}$ (mA.Cm <sup>-2</sup> s <sup>1/2</sup> )
K <sup>+</sup> (8mA/cm <sup>2</sup> )	16,19	18,80	32,19	34,68
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (8mA/cm <sup>2</sup> )	16,12	<b>22,20</b>	32,12	37,69
K <sup>+</sup> (10mA/cm <sup>2</sup> )	10.32	<b>14</b>	32,19	37,41
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (10mA/cm <sup>2</sup> )	10.32	<b>22.8</b>	32,12	47,74

**References :**

[1] V. I. Zabolotskii et al. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2008, Vol. 44, No. 2, 141

Keywords: cation exchange membrane, overlimiting current, water dissociation, K<sup>+</sup> and NH<sub>4</sub><sup>+</sup>

Euromembrane Conference 2012

[P1.130]

Evaluation of the Na<sup>+</sup> transport properties through a cation exchange membrane by the electrochemical technics: Linear sweep voltammetry (LSV) and chronopotentiometry

K. Oulmi\*

University of Batna, Algeria

Electrochemical transient methods are recently widely applied for the study of various electromembranaires systems. In this research work the effect of the sodium concentration on the sodium transport properties through an CMX cation exchange membrane was evaluated by Linear sweep voltammetry and chronopotentiometry. The limiting current and the transport numbers were determined by means of these techniques. Our experiments have been obtained automatically (AutolabPGSTAT30) with classical membranes (CMV,CMX) and a four electrodes cell without stirring. Gold sensing micro electrodes were integrated into the cell. A model between the limiting current density and the bulk sodium concentration was established ( $i_{lim} = 30 \cdot C^{0.865}$ ). The figures: 1,2,3 and table 1 presented the obtained results.

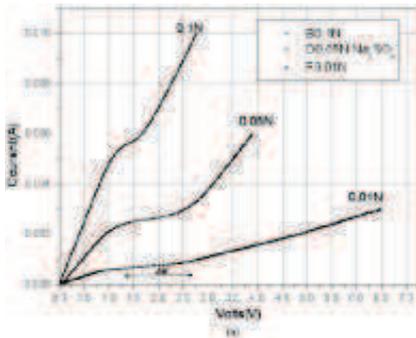


Figure 3: Chronopotentiometric curves for various electrolyte concentrations. See caption text.

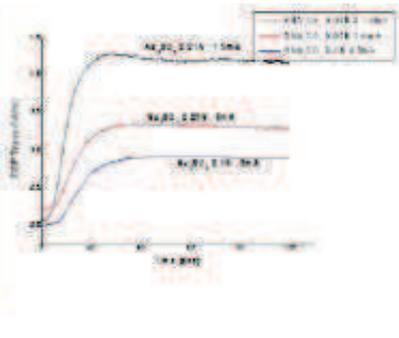


Figure 2: Effect of Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentration on the limiting current density of CMX membranes. See caption text.

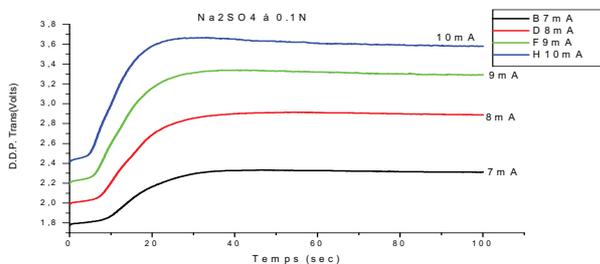


Figure 3 : Chronopotentiometric curves of the CMV membranes in contact with 0.05N Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at different current densities

Table1: Values of  $i\tau^{1/2}$  ( mA s<sup>1/2</sup>/cm<sup>2</sup>) as a function of the current density and concentration of counter ion .

Concentration of counter ion Na <sup>+</sup> and imposed current	$\tau_{théo.}$ sec	$\tau_{exp.}$ Sec	$i\tau_{théo.}^{1/2}$ mA.Cm <sup>-2</sup> sec <sup>1/2</sup>	$i\tau_{exp.}^{1/2}$ mA.Cm <sup>-2</sup> sec <sup>1/2</sup>	$I_{lim}$ mA
0,01N ( 2mA)	4,85	1,47	4,88	4,85	0,75
0,05N (4mA)	9,32	10,20	24,43	25,54	2,6
0,1N ( 7mA)	12,88	9,00	48,86	42,57	5.6

**Conclusion:** Electrochemical technics can bring more information on electromembranaires systems. By studying the evolution of the system in the time domain the transport of the counter ion in every current density for the steady state can be evaluated and internal structure effects as well as the diffusion boundary layers can be separated. This method leads also to determine the ion and electrolyte diffusion coefficients values .

**Acknowledgements:** We are most grateful To:

Professor Djafer Benachour University of Setif .Algeria

Professor Tahar Bendaikha University of Batna Algeria.

Professor Abderzak Hammouche University of Setif Algeria.

Professor; C.Gavach .Dr.F.Lutin (EURODIA),France.

Professor Seung Hyeon Moon, (K\_JIST) Kwangju, KOREA.

**References:**

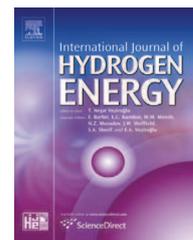
- [1] Luciano Marder, et al. Desalination xxx (2009) xxx–xxx
- [2] K.E. Bouhidel and K. Oulmi, Desalination, 132,(2000), 199
- [3] J.-H. Choi, S.-H. Kim, S.-H. Moon, J. Colloid Interf. Sci. 241 (2001) 120–126.
- [4] M.S. Kang, et al. J. Colloid Interf. Sci. 273 (2004) 523–532.
- [5] E. Volodina, et al., J. Colloid Interf. Sci. 285 (2005) 247–258.
- [6] Xuan Tuan Le, Journal of Membrane Science 397– 398 (2012) 66– 79.
- [7] J. H Balster,, thesis university of Twente Netherlands (2006)
- [8] M. Taky, PhD theses, University of Montpellier, France (1991)
- [9] J. Bard, E Faulkner, électrochimie, principes, méthodes et application, Masson 1980;

Keywords: Electrochemical methods, Linear sweep voltametry, diffusion coefficient, cation exchange membrane



Available online at [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)

SciVerse ScienceDirect

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/he](http://www.elsevier.com/locate/he)

# Thermal field in SOFC fed by hydrogen: Inlet gases temperature effect

Haddad Djamel<sup>a</sup>, Abdenebi Hafsia<sup>a</sup>, Zitouni Bariza<sup>a,\*</sup>,  
Ben Moussa Hocine<sup>a</sup>, Oulmi Kafia<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Laboratory of Industrial Energy Systems (LESEI), Department of Mechanics, Faculty of Technology, University of Hadj Lakhdar, Batna, Algeria

<sup>b</sup>Department of Processes Engineering, Faculty of Engineering Sciences, University of Setif, Algeria

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 19 July 2012

Received in revised form

20 December 2012

Accepted 1 January 2013

Available online 11 February 2013

### Keywords:

SOFC

Heat source

Hydrogen

Two-dimensional

Temperature

FORTRAN

## ABSTRACT

In the present work, the effect of the hydrogen and the air temperature values on the temperature distribution in a Planar Solid Oxide Fuel Cell is studied by the aid of a two-dimensional mathematical model. Two different configurations of the Solid Oxide Fuel Cells are examined: i) the Anode Supported Planar Solid Oxide Fuel Cell (ASP\_SOFC) and ii) the Electrolyte Supported Planar Solid Oxide Fuel Cell (ESP\_SOFC). In order to describe the temperature distribution within the SOFC, the coupling of the mass and energy transport phenomena along with the electrochemistry is required. The studied parameters are: a) the hydrogen and the air temperature values and b) the geometry configurations. The complex system of the governing equations is numerically solved with the finite differences method and the calculation of the temperature distribution within each domain of the SOFCs is calculated via the 2-D mathematical model processed by FORTRAN language. Finally, the mathematical model predictions for the temperature distribution under the influence of the studied parameters are thoroughly discussed.

Copyright © 2013, Hydrogen Energy Publications, LLC. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

## 1. Introduction

The heat sources terms occurring in a Solid Oxide Fuel Cells are the following: i) the ohmic heating source caused by the materials resistance to the electrons movement [1–4,6]. ii) Heat generated by the activation overpotentials is related to the electrochemical reactions in the electrodes [4]. The source term due to the concentration losses is related to the species diffusion in the porous electrodes [1]. Finally, the source term due to the chemical reaction, which is related with the water formation, should be taken into account [1,7–9].

It is well known that the higher operating temperature in a SOFC improves the SOFC performance. However, knowing the temperature distribution within a SOFC plays an important

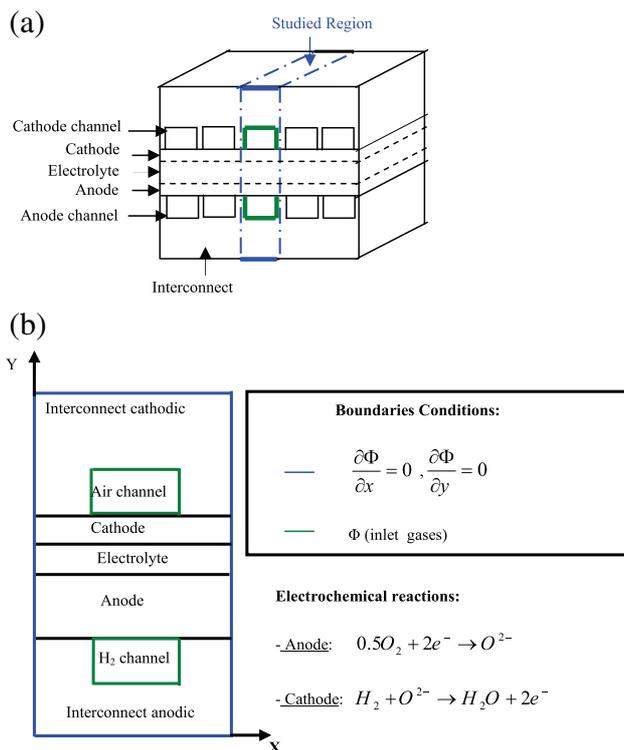
role in the SOFC operation. The gases (air and fuel) temperature values are not the same as the following studies show. In addition to hydrogen, several fuels are used to feed SOFC [10].

The used inlet gas temperature ( $T_{gas,in}$ ) values are 600 °C in studying heat and mass transfer with electrochemical reaction in an anode supported flat-tube solid oxide fuel cell (FT-SOFC) by a three-dimensional numerical simulation [11]. Fuel and air inlet temperatures ( $T_{CH_4}/T_{air}$ ) values are 1073 K in reference [12]. This paper investigates the planar cathode-supported SOFC performance with compositae electrodes using a detailed numerical model. The methane reforming reaction is included in the model. In ref. [13], inlet gas concentration and inlet temperatures values are: H<sub>2</sub> 66%, 34% N<sub>2</sub> and 800 °C. The physical property models, the governing

\* Corresponding author. Tel./fax: +213 33 81 21 43.

E-mail addresses: [zitounibariza@yahoo.fr](mailto:zitounibariza@yahoo.fr), [bariza.zitouni@univ-batna.dz](mailto:bariza.zitouni@univ-batna.dz) (Z. Bariza).

0360-3199/\$ – see front matter Copyright © 2013, Hydrogen Energy Publications, LLC. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.01.004>



**Fig. 1 – Physical model planar SOFC diagram (a), boundaries conditions (b).**

equations (mass, momentum, energy and species balance equations) and the electrochemical reaction models were calculated simultaneously in a 3-dimensional SOFC simulation. In the study of reference [14], three biogas-fuelled SOFC systems are considered. SOFC using steam as the reforming agent (steam-fed SOFC), SOFC using air as the reforming agent (air-fed SOFC) and SOFC using both air and steam as the reforming agents (co-fed SOFC). ( $T_{\text{Fuel}}/T_{\text{air}}$ ) values are 873 K/894 K for the steam-fed SOFC system, 1073/756 K for the air-fed SOFC system and 973/804 K for the co-fed SOFC system. A detailed mathematical model of a direct internal reforming solid oxide fuel cell (DIR-SOFC) incorporating with simulation of chemical and physical processes in the fuel cell is presented. Inlet fuel and air temperature values are 1024 K. The model is developed based on the reforming and electrochemical reaction mechanisms, mass and energy conservation and heat transfer. A computational fluid dynamics

(CFD) method is used [15]. At reference [2], the inlet fuel is considered as a gas mixture of H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO, H<sub>2</sub>O, and CO<sub>2</sub> and fuel and air inlet temperature is  $T_{\text{in}} = 1173$  K for these data a three-dimensional mathematical thermo-fluid model coupling the electrochemical kinetics with fluid dynamics was developed to simulate the heat and mass transfer in planar anode-supported solid oxide fuel cell (SOFC). The internal reforming reactions and electrochemical reactions of carbon monoxide and hydrogen in the porous anode were analysed. The same values (1173 K) for the air and for both the two fuels used;  $T_{\text{air}/H_2}$  or  $T_{\text{air}/(CH_4, H_2O)}$  in a SOFC three-dimensional mathematical model study which allows the computation of the local distributions of the electrical potential, temperature and concentration of the chemical species [3]. Different values for air and fuel are used. An inlet fuel Temperature is 673 (K) and air inlet temperature value is 1000 K in a theoretical model for the performance in the hybrid SOFC system proposed. Based on the model, the anode gas recirculation performances of a hybrid SOFC system are studied under various operating conditions [16]. At the paper [17], the effects of fuel utilization, air-to-fuel ratio (A/F) and pre-reforming rate on the plant efficiency, including heat and electric efficiencies, of sequential-type and fully recuperative-type of solid oxide fuel cell (SOFC) power plant are studied with a software developed. Methane is chosen as fuel. The air and the fuel temperature at stack inlet value is 913 K. Inlet fuel and air temperature values are 1173 K according to [18]. This last one developed a one-dimensional mathematical model for direct internal reforming solid oxide fuel cell (DIR-SOFC). The developed model by reference [19] was used to predict the effect of the composition of biomass-derived synthesis gas fuels on cell performance and behaviour. The air and fuel temperature values ( $T_{\text{air}/\text{fuel}}$ ) are respectively equal to 600/800 °C.

In order to examine the transport channel size effects and to assess the potential of a thin-film-SOFC, air and fuel inlet temperature values ( $T_{\text{air}/\text{fuel}}$ ) are equal to 1100 K when Yan Ji et al. [20] developed a three-dimensional thermo-fluid–electrochemical model to study the heat/mass transport process and performance of SOFC. Air and fuel inlet temperature values are 1023 K [21], in a model developed to analyse two base case SOFC systems fuelled by hydrogen and methane respectively. System configurations were varied by incorporating internal reforming, anode recycling and a cathode recycling, as a part of this activity, a detailed SOFC cell model is developed, evaluated and extended to a stack model.

At a paper investigating a planar anode-supported SOFC with mixed conducting electrodes and a direct internal

**Table 1 – Mass and heat sources and their location.**

Source term $S_\phi$		Location
Energy equation	$S_T = S_{\text{ohm}} + S_{\text{con}} + S_{\text{act}} + S_{\text{chem}}$	$S_{\text{ohm}}$ : anode, cathode and electrolyte. $S_{\text{con}}$ : anode and cathode. $S_{\text{act}}$ : at the interfaces anode/electrolyte and cathode/electrolyte. $S_{\text{chem}}$ : at the interface anode/electrolyte.
Species conservation equation	$S_{x_j} = \pm \frac{M_j}{2F} i$ with $j = H_2, H_2O$ and $O_2$	Anode: $j = H_2, j = H_2O$ interface anode/electrolyte: $j = H_2O$ cathode: $j = O_2$

**Table 2 – Heat sources expressions.**

Heat source types	Heat source expressions	Expressions of: $\eta$ et $Q_{\text{chim}}$	References
Ohmic heating source	$S_{\text{ohm}} = \frac{\eta_{\text{ohm}}}{\delta} i$	$\eta_{\text{ohm}} = \frac{e_j}{\sigma_j} i$ with $j = (\text{an, ele, cat})$ $\sigma_j$ : (Table 5)	[2] [3], [4] and [32]
Activation heating source	$S_{\text{act, } i} = \frac{\eta_{\text{act, } i}}{\delta} i$ where $i = \text{an, cat}$	$\eta_{\text{act, } i} = \frac{RT}{\alpha n F} \ln\left(\frac{i}{i_{0, i}}\right)$ $i_{0, i} = \gamma_i \left(\frac{RT}{2F}\right) \exp\left(\frac{-E_i}{RT}\right)$ $(E_i)$ and $(\gamma_i)$ : (Table 4)	[33] and [34]
Concentrations heating source	$S_{\text{con, } i} = \frac{\eta_{\text{con, } i}}{\delta} i$	$\eta_{\text{con, an}} = -\frac{RT}{2F} \ln\left(1 - \frac{i}{i_{l, \text{an}}}\right)$ $+\frac{RT}{2F} \ln\left(1 + \frac{P_{\text{H}_2, \text{car}}}{P_{\text{H}_2\text{O, car}}} \frac{i}{i_{l, \text{an}}}\right)$ $\eta_{\text{con, cat}} = -\frac{RT}{4F} \ln\left(1 - \frac{i}{i_{l, \text{cat}}}\right)$ $i_{l, \text{an}} = \frac{2F P_{\text{H}_2, \text{car}} D_{\text{eff, an}}}{RT e_{\text{an}}}$ $i_{l, \text{cat}} = \frac{4F P_{\text{O}_2, a} D_{\text{eff, cat}}}{((P - P_{\text{O}_2, a})/P)RT e_{\text{cat}}}$	[5]
Reaction chemical heat	$S_{\text{chem}} = \frac{Q_{\text{chem}}}{2F} \frac{i}{\delta}$	$Q_{\text{chem}} = \Delta H_{f, \text{H}_2\text{O}} - 2FV$ $\Delta H_{f, \text{H}_2\text{O}} = -(240506 + 7.3835T)$ $V = E_{\text{ideal}} - \text{overpotentials}$ $= E_{\text{ideal}} - (\eta_{\text{ohm}} + \eta_{\text{con}} + \eta_{\text{act}})$ $E_{\text{ideal}}(T) = E^0(T) - \frac{RT}{n_e F} \ln\left[\frac{X_{\text{H}_2\text{O}}}{X_{\text{H}_2} X_{\text{O}_2}^{0.5}}\right]$ $E^0(T) = 1.2723 - 2.7645 \times 10^{-4} T$	[8] and [33]

**Table 3 – Air and hydrogen composition and properties [1] and [7].**

Properties	Air	Hydrogen
$\rho$ [Kg m <sup>-3</sup> ]	0.399	0.255
$C_p$ [J kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	1.129	1.673
$\mu$ [Kg m <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]	$2.3 \times 10^{-5}$	$2.3 \times 10^{-5}$
$X_{\text{O}_2}$	0.8	0
$X_{\text{H}_2}$	0	0.9
$X_{\text{H}_2\text{O}}$	0.2	0.1
$P$ [bar]	2	2

methane reforming is included; values of the air and the fuel inlet temperature are 1073 K. The numerical model used is three-dimensional, domain comprising the fuel and air channels and the electrodes–electrolyte assembly [22]. Air

and CH<sub>4</sub> inlet temperatures  $T_{\text{air/fuel}}$  values are equal to 1073/1123 K in a numerical simulation implemented on a tubular solid oxide fuel cell (SOFC) with indirect internal reformer used in the demonstration projects of Siemens–Westinghouse [6]. At an experimental analysis study, it was demonstrated the interest relying on a sustainable biomass processing which produces a biogas which can be directly fed SOFC using traditional anode materials and avoiding the reformer component since the methane-free mixture is already safe for carbon deposition. Two cases for Air and fuel biogas-CH<sub>4</sub> inlet temperatures  $T_{\text{air/biogas-CH}_4}$  values; 873 K or 1073 K [23]. Air inlet temperatures ( $T_{\text{air}}$ ) values is equal to 873 K in a recent model of heat transport in a planar SOFC stack extended to take into account finite hydrogen utilization. The extended model includes the heat balance equations in the interconnect and air flow and the hydrogen mass balance equation in the anode channel. An approximate analytical

**Table 4 – Physical properties of the solid parts [2] and [5].**

Parameters	Anode	Electrolyte	Cathode	Interconnectes
E%	50	/	50	/
$D$ [m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ]	$3.5 \times 10^{-5}$	/	$7.3 \times 10^{-6}$	/
$\kappa$ [m <sup>2</sup> ]	$10^{-12}$	/	$10^{-12}$	/
$\lambda$ [W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	6.2	2.7	9.6	9.6
$\rho$ [Kg m <sup>-3</sup> ]	3030	5160	3310	8030
$C_p$ [J kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	595	606	573	502
$\gamma$ [ $\Omega^{-1}$ m <sup>-2</sup> ]	$6.54 \times 10^{11}$	/	$2.35 \times 10^{11}$	/
$E$ [J mol <sup>-1</sup> ]	$140 \times 10^3$	/	$137 \times 10^3$	/
$e$ [mm]	0.2	0.05	0.05	0.3

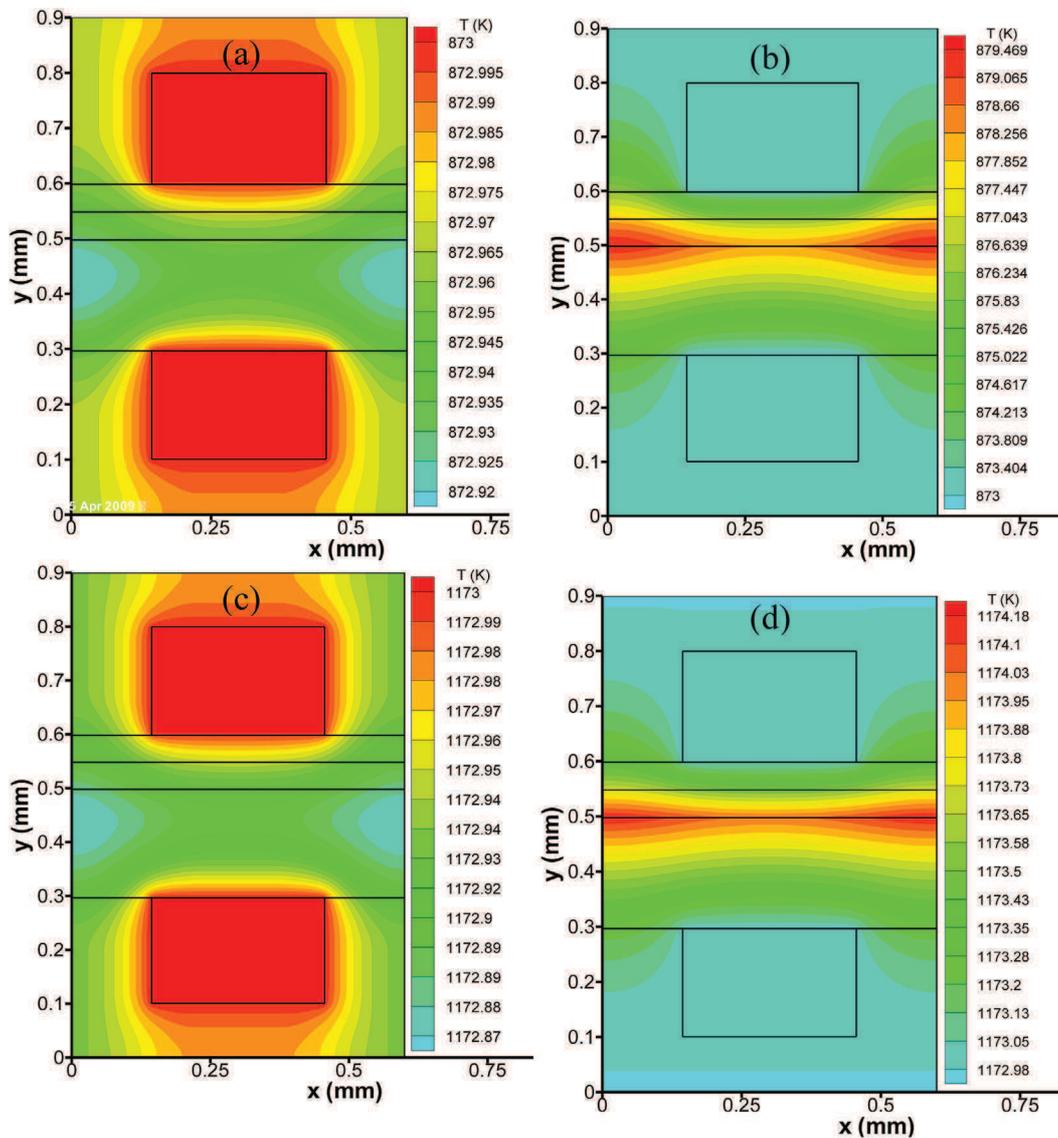
**Table 5 – Electrical conductivities [2–4].**

SOFC component	$\sigma$ [ $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ]
Electrolyte	$\sigma_{\text{ele}} = 3.34 \times 10^4 \exp(-10300/T)$
Cathode	$\sigma_{\text{cat}} = \frac{4.2 \times 10^7}{T} \exp(-1200/T)$
Anode	$\sigma_{\text{an}} = \frac{9.5 \times 10^7}{T} \exp(-1150/T)$

expression for the gradient of stack temperature along the air channel is derived [24]. Fuel temperature value is 1073 K in the mathematical models of an indirect internal reforming (IIR-SOFC) fed by four different primary fuels; methane, biogas, methanol and ethanol, are developed based on steady-state, heterogeneous, two-dimensional and tubular-design SOFC models [25]. Air and  $\text{CH}_4$  inlet temperatures values are 973 K at an experimental investigation is performed to establish the optimal operating conditions of a porous media after-burner integrated with a 1 kW SOFC system fed by a

natural gas reformer [26]. Air and  $\text{CH}_4$  inlet temperature values  $T_{\text{air/CH}_4}$  are equal to 973 K in a study of the performance of three SOFC systems, fuelled by biogas produced through anaerobic digestion process, for heat and electricity generation in wastewater treatment plants [27]. S.A. Hajimolana et al. [28] developed and presented a dynamic model of an ammonia fed-tubular solid oxide fuel cell ( $\text{NH}_3$ -SOFC). The model accounts for diffusion, inherent impedance, transport (heat and mass transfer), electrochemical reactions, activation and concentration polarizations of electrodes and the ammonia decomposition reaction. Inlet gases (fuel and air) temperature and pressure are 1023 K, 1173 K and 1 atm respectively.

Thus, in the present work the temperature distribution in a SOFC is numerically investigated by the aid of a 2-D mathematical model. More precisely, the temperature effect of the fed gases ( $T_{\text{air}}, T_{\text{H}_2}$ ) considering or not the total heat sources, on an ASP-SOFC and ESP-SOFC, is studied. The mathematical model development is based on our previous works [29–31]



**Fig. 2 – ASP\_SOFC temperature field at ( $T_{\text{H}_2} = T_{\text{air}}$ )  $T_{\text{H}_2} = T_{\text{air}} = 873 \text{ K}$  (a, b),  $T_{\text{H}_2} = T_{\text{air}} = 1173 \text{ K}$  (c, d), without total heat source effect (a, c) and with total heat source effect (b, d).**

and considers the different compartments (anode, cathode, electrolyte and the interconnections) of the SOFC. The model predictions are focused on the effect of the temperatures  $T_{H_2}$  and  $T_{air}$  on the total heat distribution and generation in the SOFC.

The main aim of this work is: visualisation of the temperature field within a SOFC with two geometries: ASP-SOFC and ESP-SOFC, under inlet gases temperature and the total heat source effect: Ohmic, activation, concentration and the chemical reaction.

## 2. Physical and mathematical model

The studied SOFC geometry is illustrated in Fig. 1. As it is shown, it concerns the anode supported planar SOFC geometry fed with air and hydrogen. The thermal distribution in a planar SOFC is governed by the basic equations, such as the

mass conservation equation, the species conservation and the energy conservation. As it concerns the momentum conservation in the porous electrodes, the flow is modelled using the Darcy's law. The equations used for the description of the heat transfer phenomena in the SOFC components; anode, cathode, electrolyte, anode and cathode interconnections, could be modelled by the transport general equation.

$$\text{div}(\varepsilon\rho U\Phi) = \text{div}(\Gamma_\phi \text{grad}\Phi) + S_\phi \quad (1)$$

Where ' $\varepsilon$ ' is the porosity, ' $\rho$ ' is the density, ' $U$ ' is the velocity, ' $\Phi$ ' is a general variable, ' $\Gamma_\phi$ ' is the diffusion coefficient and ' $S_\phi$ ' is the source term.

- For the continuity equation:  $\Phi = 1$ ,  $\Gamma_\phi = 0$  et  $S_\phi = 0$ .
- For the species conservation equation:  $\Phi = X_i$  with  $i = (H_2, O_2, H_2O)$  and  $\Gamma_\phi = \rho D_{(eff, j)}$  with  $j = (\text{an, cat})$ .
- For the energy equation:  $\Phi = T$  and  $\Gamma_\phi = \lambda_j$  with  $j = (\text{an, cat, int})$ .

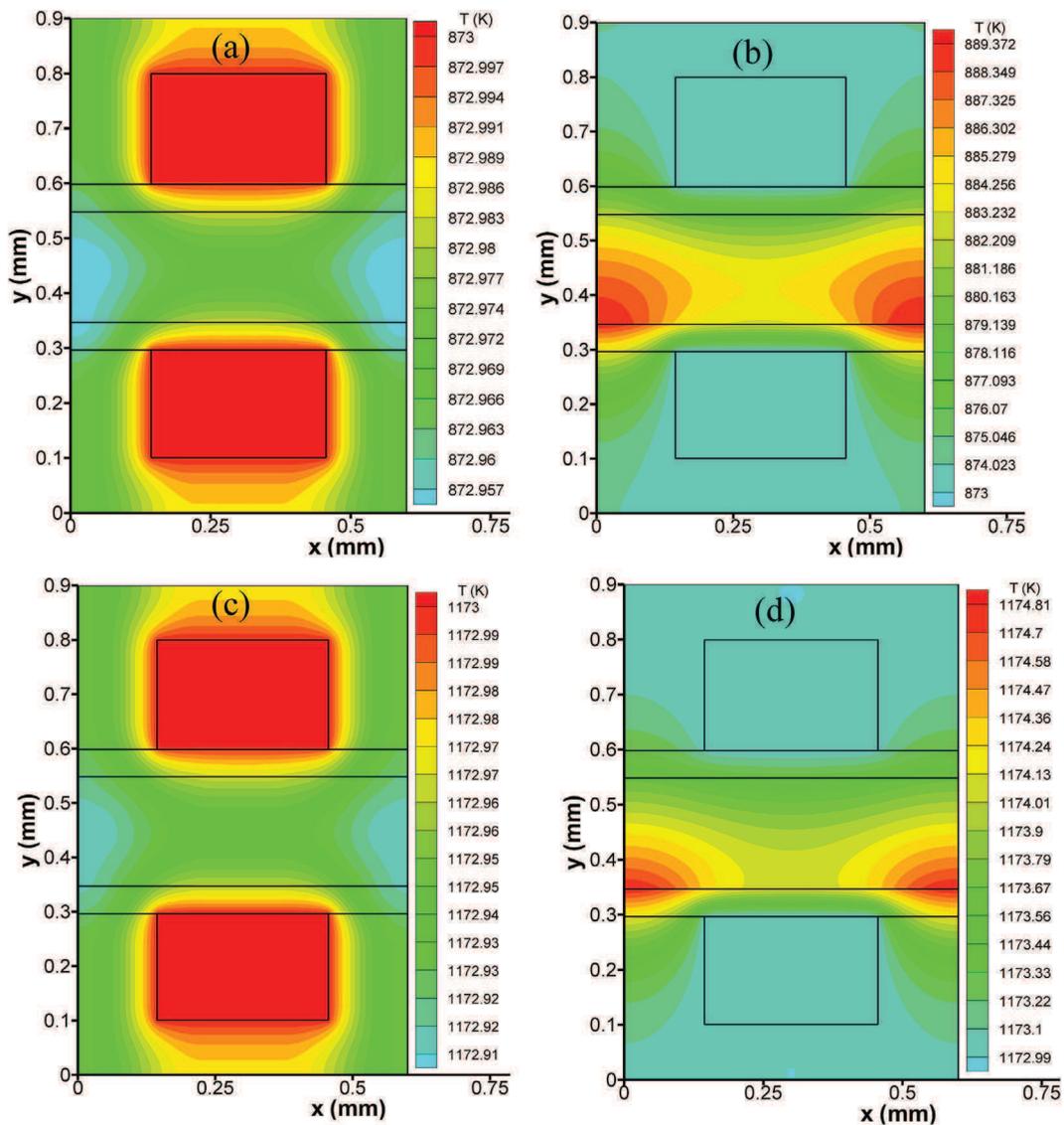


Fig. 3 – ESP\_SOFC temperature field at ( $T_{H_2} = T_{air}$ )  $T_{H_2} = T_{air} = 873$  K (a, b),  $T_{H_2} = T_{air} = 1173$  K (c, d), without total heat source effect (a, c) and with total heat source effect (b, d).

- For the pressure equation:  $\phi = P$ ,  $\Gamma_\phi = \kappa \cdot \rho / \mu$  and  $S_\phi = 0$ .

The heat sources taken into account in this work are: the heat source due to the ohmic overpotentials, the heat source due to the concentration overpotentials, the heat source due to the activation overpotentials and the heat source due to the chemical reactions.

The expression of the heat source term in the energy equation according to the fuel cell component is reported in Table 1. The formulae used for the calculation of the heat sources are illustrated in Table 2. The physical properties data of the cell components, the air and the hydrogen are shown in Tables 3–5.

### 3. Results and discussion

The thermal distribution within the components of the anode supported and the electrolyte supported SOFC configurations is calculated by the aid of a 2-D mathematical model. The

SOFC components are the following: NiYSZ as anode, YSZ as electrolyte and LSM as cathode. Hydrogen and air are the feed fuel and the oxidant respectively. The temperature field analysis is made at a current density equal to  $20,000 \text{ (A/m}^2\text{)}$ , at both SOFC configurations, under the temperature values effect of the inlet feed gases. Furthermore, the analysis is performed taking into account or not the total heat sources.

It is well known that the temperatures of hydrogen and air ( $T_{H_2}/T_{air}$ ) could be different and vary from 873 to 1173 K, in our study two cases are examined. Initially, the SOFC is operated with the same values of  $T_{H_2}$  and  $T_{air}$ . In the other case, it is operated at different gas temperatures  $T_{H_2} > T_{air}$  (temperature difference is from 10 K up to 270 K).

#### 3.1. SOFC is operated with the same gas temperatures

##### 3.1.1. ASP\_SOFC temperature field

In the total heat source absence, Fig. 2(a, c) shows that whatever the temperature values allotted to gases are: 873 or 1173 K, the thermal fields remain the same and the

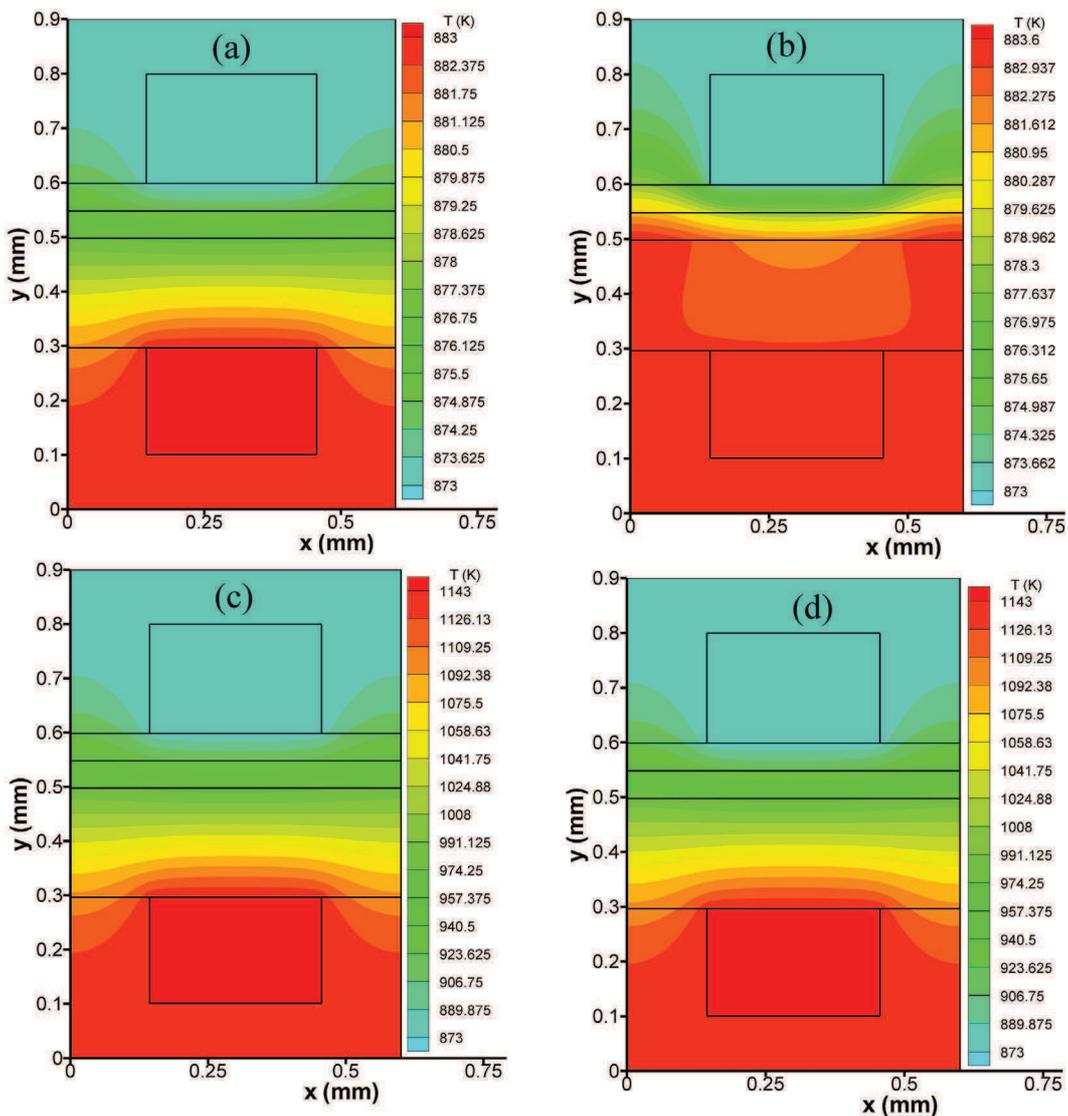


Fig. 4 – ASP\_SOFC temperature field at  $T_{H_2} > T_{air}$  without total heat source effect (a, c); with total heat source effect (b, d).

maximum temperature is located in the channels of gases. Under the total heat source effect; the heat source due to electric overpotentials and the heat source due to the chemical reaction, the maximum rise in the temperature of an ASP\_SOFC is on the level of the interface anode/electrolyte and on both sides of its ends. At the gases temperature equal to 873 K, the maximum rise in temperature is of 6.469 K. Any time at higher temperatures; 1173 K, this value attenuates; Fig. 2(b, d).

### 3.1.2. ESP\_SOFC temperature field

In the total heat source absence effect and whatever is the gases temperature values, the ESP\_SOFC thermal field is the same one (Fig. 3(a, c)). It is at the interface anode/electrolyte and in the areas far from the channels on both sides of the interface when the maximum temperatures are located under the total heat source effect. Of these hot areas, heat is propagated towards the electrolyte. At the less high gas temperatures ( $T_{\text{gaz}} = 873 \text{ K}$ ), a maximum rise is about 16.4 K (Fig. 3b).

## 3.2. SOFC is operated at different gas temperature values

### 3.2.1. ASP\_SOFC temperature field

In the total heat source absence, the cell takes the same form for the temperature fields whatever the values of inlet gases temperature ( $T_{\text{H}_2}/T_{\text{air}}$ ; 883/873, 1143/873). The heat is spreads from anodic channel to the other constituents of the cell. Part of the anode in contact of the anodic channel reaches the maximum temperature ( $T_{\text{max}}$ ). The latter is also located in the anodic interconnection totality Fig. 4(a, c).

In the total heat source presence, with the low values of ( $T_{\text{H}_2}/T_{\text{air}}$ ); 883/873 K, a rise in order of 0.6 K noticed (Fig. 4b). The maximum temperature is located in the interconnection anodic totality and in the anode totality. A dissipation of the heat through the cathode channel was noticed. Temperature distribution in the solid parts of a SOFC supplied with gases and higher hydrogen temperature; 1143/873 K, has the same distribution as that in the total heat source absence and no rise in temperature was noticed (Fig. 4(c, d)).

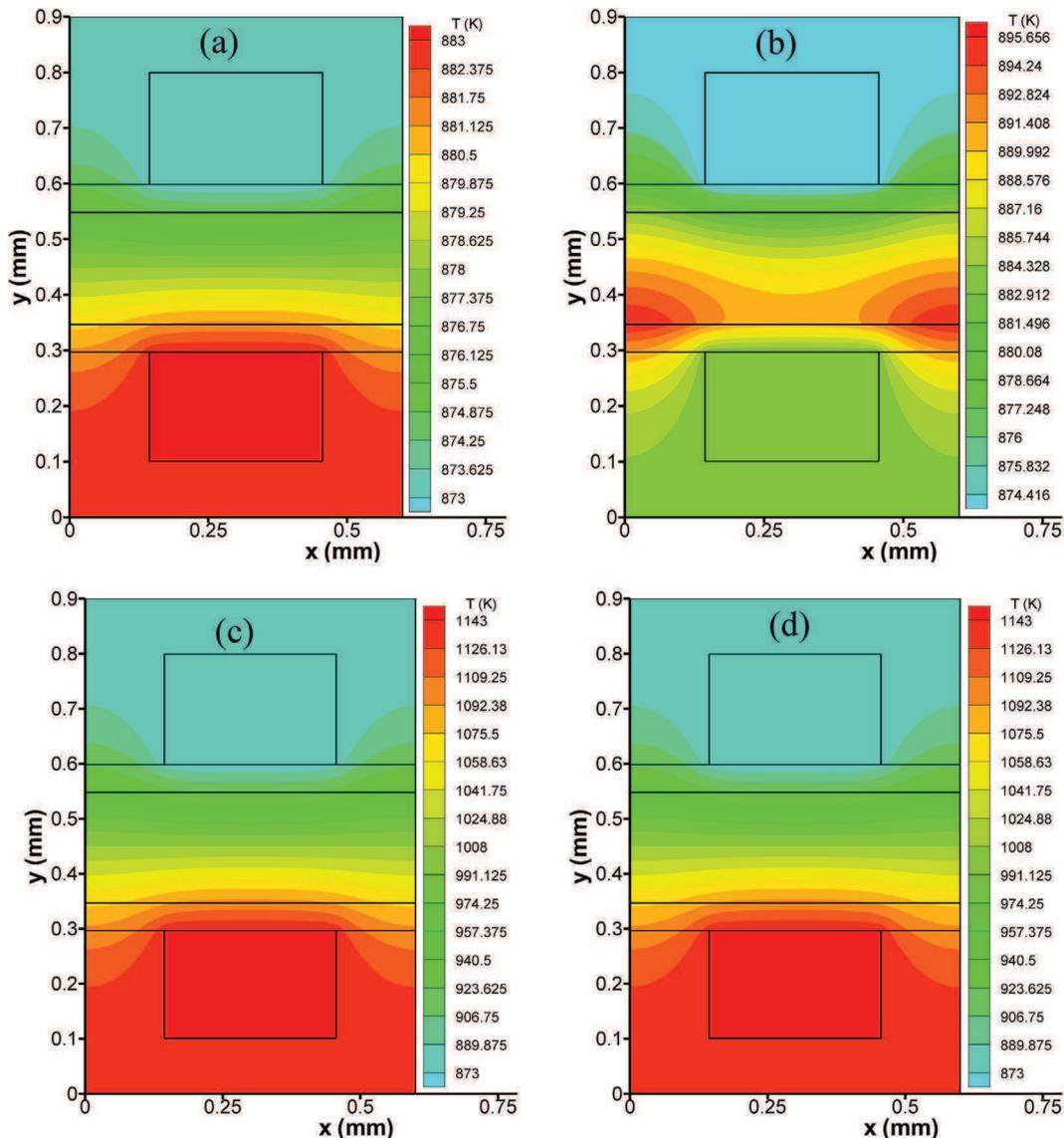


Fig. 5 – ESP\_SOFC temperature field at  $T_{\text{H}_2} > T_{\text{air}}$  without total heat source effect (a, c); with total heat source effect (b, d).

### 3.2.2. ESP\_SOFC temperature field

The new found calculation results of the ESP\_SOFC configuration show that there is no effect of the values of ( $T_{H_2}/T_{air}$ ) on the SOFC temperature distribution. The anodic interconnection totality and the anode totality are carried at the maximum temperature. The heat propagation is done towards the cathode side of the cell Fig. 5(a, c).

An ESP\_SOFC presents a remarkable rise in the temperature about 12.66 K at low values of ( $T_{H_2}/T_{air}$ ); 883/873 K. The maximum temperatures are located at the interface anode/electrolyte and in the areas far from the channels on both sides of the interface Fig. 5b. If ( $T_{H_2}/T_{air}$ ) takes the following values; 1143/873 K, no rise in temperature and no change of the thermal field were observed under the total heat source effect Fig. 5d.

## 4. Conclusions

The gas temperatures values effect supplying the fuel cell SOFC; hydrogen/air is studied for cases; the equality ( $T_{H_2} = T_{air}$ ) and inequalities ( $T_{H_2} > T_{air}$ ) of the gas temperatures and in presence or absence of the total heat source within SOFC.

If  $T_{H_2} = T_{air}$ : In the total heat source absence, the maximum temperatures are the gases temperatures. They are localized in the channels. Of the latter heat is propagated towards the cell components. The temperature field within the cell takes an unchangeable form whatever the operating temperature is. The total heat source effect is remarkable at low operating temperature. At the higher gas temperatures, the total heat source effect becomes negligible.

If  $T_{H_2} > T_{air}$ : In the total heat source absence, the results show that the thermal field is the same for an ASP\_SOFC functioning at gas temperatures with a difference of 10 and 270 K between  $T_{H_2}$  and  $T_{air}$  respectively. The anodic interconnect totality and the anode totality are carried at the maximum temperature. The heat propagation is done towards the cathodic side of the cell. The heat total source effect is negligible. Rise is maximum at low operating temperatures.

ESP\_SOFC presents more rise in temperature compared to ASP\_SOFC; 16.37 K in opposition to 6.45 K at  $T_{H_2} = T_{air} = 873K$ , and a 12.7 K against 0.6 K for  $T_{H_2}/air = 1143/873K$  respectively.

## Nomenclature

### Latin symbols

$C_p$	fluid specific heat at constant pressure, $J\ kg^{-1}\ K^{-1}$
$D_{eff}$	effective diffusion coefficients, $m^2\ s^{-1}$
$e$	thickness of each component, $\mu m$
$E^\circ$	standard potential, V
$E_{ideal}$	ideal potential, V
$F$	Faraday constant, $C\ mol^{-1}$
$i_0$	exchange current density, $A\ m^{-2}$
$i$	current density, $A\ m^{-2}$
$n_e$	electron number, /
$p$	pressure, Pa
$p_k$	partial pressure of the species K, Pa
$R$	perfect gas constant, $J\ mol^{-1}\ K^{-1}$

$S$	heat source, $W\ m^{-3}$
$T$	temperature, K
$V$	cell voltage, V
$U$	velocity, $[m\ s^{-1}]$
$X$	species mass fraction ( $i = H_2, H_2O, O_2, O_2$ ), /
$\Delta H$	enthalpy variation, $J\ mol^{-1}$

### Grec symbols

$\delta$	zone thickness, where heat is produced, mm
$\sigma$	electrical conductivity, $\Omega^{-1}\ m^{-1}$
$\eta$	overpotential, V
$\gamma$	exponential factor, $A\ m^{-2}$
$\alpha$	charge transfer coefficient, /
$\lambda$	thermal conductivity, $W\ m^{-1}\ K^{-1}$
$\rho$	Density, $kg\ m^{-3}$
$\epsilon$	porosity, %
$\kappa$	permeability, $m^2$
$\mu$	viscosity, $kg\ m^{-1}\ s^{-1}$

### Superscripts, subscripts

an, cat, ele	anode, cathode, electrolyte
Ohm, act, con, chem	Ohm, activation, concentration, chemical

T	thermal
l, tot	limit, total

## REFERENCES

- [1] Lu Yixin, Schaefer Laura, Li Peiwen. Numerical study of a flat-tube high power density solid oxide fuel cell part I. Heat/mass transfer and fluid flow. *J Power Sources* 2005;140:331–9.
- [2] Wang Qiusheng, Li Lijun, Wang Cheng. Numerical study of thermoelectric characteristics of a planar solid oxide fuel cell with direct internal reforming of methane. *J Power Sources* 2009;186:399–407.
- [3] Ferguson J, Fiard J, Herbin R. Three-dimensional numerical simulation for various geometries of solid oxide fuel cells. *J Power Sources* 1996;58:109–22.
- [4] Chaisantikulwat A, Diaz-Goano C, Meadows ES. Dynamic modeling and control of planar anode-supported solid oxide fuel cell. *Comput Chem Eng* 2008;32:2365–81.
- [5] Pramuanjaroenkij Anchasa, Kakac Sadik, Zhou Xiang Yang. Mathematical analysis of planar solid oxide fuel cells. *Int J Hydrogen Energy* 2008;33:2547–65.
- [6] Zhang Xiongwen, Li Jun, Li Guojun, Feng Zhenping. Numerical study on the thermal characteristics in a tubular solid oxide fuel cell with indirect internal reformer. *Int J Thermal Sci* 2009;48:805–14.
- [7] Daun KJ, Beale SB, Liu F, Smallwood GJ. Radiation heat transfer in planar SOFC electrolytes. *J Power Sources* 2006; 157:302–10.
- [8] Moussa Chnani. Modélisation Macroscopique de piles PEFC et SOFC pour l'étude de leur couplage. Thèse de doctorat. Inst FEMTO-st- Département ENISYS UMR CNRS 6174 – UFC – ENSMM – UTBM; 2008.
- [9] Li Pei-Wen, Chyu Minking K. Simulation of the chemical/electrochemical reactions and heat/mass transfer for a tubular SOFC in a stack. *J Power Sources* 2003;124:487–98.
- [10] Vakouftsi E, Marnellos GE, Athanasiou C, Coutelieres F. CFD modeling of a biogas fuelled SOFC. *Solid State Ionics* 2011; 192:458–63.

- [11] Suzuki Masayuki, Shikazono Naoki, Fukagata Koji, Kasagi Nobuhide. Numerical analysis of coupled transport and reaction phenomena in an anode-supported flat-tube solid oxide fuel cell. *J Power Sources* 2008;180:29–40.
- [12] Ho Thinh X, Kosinski Pawel, Hoffmann Alex C, Vik Arild. Modeling of transport, chemical and electrochemical phenomena in a cathode-supported SOFC. *Chem Eng Sci* 2009;64:3000–9.
- [13] Park Joonguen, Kim Yu-Mi, Bae Joongmyeon. A numerical study on the heat and mass transfer characteristics of metal-supported solid oxide fuel cells. *Int J Hydrogen Energy* 2011;36:3167–78.
- [14] Piroonlerkgul P, Assabumrungrat S, Laosiripojana N, Adesina AA. Selection of appropriate fuel processor for biogas-fuelled SOFC system. *Chem Eng J* 2008;140:341–51.
- [15] Jun LI, Ying-wei KANG, Guang-yi CAO, Xin-jian ZHU, Heng-yong TU, Jian LI. Numerical simulation of a direct internal reforming solid oxide fuel cell using computational fluid dynamics method, 9. *J Zhejiang University SCIENCE A*. Springerlink; 2008. 961–969.
- [16] Zhu Yin Hai, Cai Wenjian, Li Yanzhong, Wen Changyun. Anode gas recirculation behavior of a fuel ejector in hybrid solid oxide fuel cell systems: performance evaluation in three operational modes. *J Power Sources* 2008;185:1122–30.
- [17] Chung Tsang-Dong, Hong Wen-Tang, Chyou Yau-Pin, Yu Dong-Di, Lin Kin-Fu, Lee Chien-Hsiung. Efficiency analyses of solid oxide fuel cell power plant systems. *Appl Thermal Eng* 2008;28:933–41.
- [18] Wang Lijin, Zhang Huisheng, Weng Shilie. Modeling and simulation of solid oxide fuel cell based on the volume–resistance characteristic modeling technique. *J Power Sources* 2008;177:579–89.
- [19] Suwanwarangkul R, Croiset E, Pritzke MD, Fowler MW, Douglas PL, Entchev E. Modelling of a cathode-supported tubular solid oxide fuel cell operating with biomass-derived synthesis gas. *J Power Sources* 2007;166:386–99.
- [20] Ji Yan, Yuan Kun, Chung JN, Chen Yen-Cho. Effects of transport scale on heat/mass transfer and performance optimization for solid oxide fuel cells. *J Power Sources* 2006;161:380–91.
- [21] Kazempoor P, Dorer V, Ommi F. Evaluation of hydrogen and methane-fuelled solid oxide fuel cell systems for residential applications: system design alternative and parameter study. *Int J Hydrogen Energy* 2009;34:8630–44.
- [22] Thinh X Ho, Kosinski Pawel, Hoffmann Alex C, Vik Arild. Numerical analysis of a planar anode-supported SOFC with composite electrodes. *Int J Hydrogen Energy* 2009;34:3488–99.
- [23] Leone P, Lanzini A, Santarelli M, Cali M, Sagnelli F, Boulanger A, et al. Methane-free biogas for direct feeding of solid oxide fuel cells. *J Power Sources* 2010;195:239–48.
- [24] Kulikovskiy AA. A simple equation for temperature gradient in a planar SOFC stack. *Int J Hydrogen Energy* 2010;35:308–12.
- [25] Dokmaingam P, Assabumrungrat S, Soottitantawat A, Laosiripojana N. Modelling of tubular-designed solid oxide fuel cell with indirect internal reforming operation fed by different primary fuels. *J Power Sources* 2010;195:69–78.
- [26] Yen Tzu-Hsiang, Hong Wen-Tang, Huang Wei-Ping, Tsai Yu-Ching, Wang Hung-Yu, Huang Cheng-Nan, et al. Experimental investigation of 1 kW solid oxide fuel cell system with a natural gas reformer and an exhaust gas burner. *J Power Sources* 2010;195:1454–62.
- [27] Farhad Siamak, Yoo Yeong, Hamdullahpur Feridun. Effects of fuel processing methods on industrial scale biogas-fuelled solid oxide fuel cell system for operating in wastewater treatment plants. *J Power Sources* 2010;195:1446–53.
- [28] Hajimolana SA, Hussain MA, Wan Daud WMA, Chakrabarti MH. Dynamic modelling and sensitivity analysis of a tubular SOFC fuelled with NH<sub>3</sub> as a possible replacement for H<sub>2</sub>. *Chem Eng Res Des* 2012.
- [29] Zitouni B, Andreadis GM, Moussa Ben, Abdenbi H, Djamel Haddad, Mostefa Zeroual. Two-dimensional numerical study of temperature field in an anode supported planar SOFC: effect of the chemical reaction. *Int J Hydrogen Energy* 2011;36:4228–35.
- [30] Oulmi K, Zitouni B, Moussa Ben, Abdenbi H, Andreadis GM. Total polarization effect on the location of maximum temperature value in planar SOFC. *Int J Hydrogen Energy* 2011;36:4236–43.
- [31] Zitouni B, Ben Moussa H, Oulmi K. Studing on the increasing temperature in IT-SOFC: effect of heat sources, 8. *J Zhejiang University Sci. A*. Zhejiang University Press, co-published with Springer-Verlag GmbH; 2007. 1500–1505.
- [32] Suryanarayana Raju Pakalapati. A new reduced order model for solid oxide fuel cells. PhD thesis West Virginia; 2006.
- [33] Kang Ying-Wei, Li Jun, Cao Guang-Yi, Tu Heng-Yong, Li Jian, Yang Jie. Dynamic temperature modeling of an SOFC using least squares support vector machines. *J Power Sources* 2008;179:683–92.
- [34] Burt AC, Celik IB, Gemmen RS, Smirnov AV. A numerical study of cell-to-cell variations in a SOFC stack. *J Power Sources* 2003;126:76–87.

## ÉTUDE DES MÉCANISMES DE DISSOCIATION DE L'EAU DANS LES MEMBRANES ECHANGEUSES D'IONS.

### RÉSUMÉ.

Le but de ce travail est de déterminer les phénomènes qui sont à la base du courant supracritique (dissociation de l'eau, bruit électrique, électro convection, thermoconvection..).

Le tracé de la courbe courant-potentiel transmembranaire et les courbes potentiel –temps des M.E.I dans une solution d'électrolyte (fort, tampon et faible) a été effectué avec une cellule à quatre électrodes et à l'aide de l'équipement Autolab PGSTAT 30 .

Le procédé expérimental est basé sur la comparaison des courbes i-V du même contre-ion avec et sans coions tampons ( $H_2PO_4^- + HPO_4^{2-}$ ) ou d'un électrolyte faible  $NH_3$ .

L'évaluation de la contribution des ions  $H^+$  dans le transport du courant supracritique montre que cette contribution est de (34%)  $NH_4^+$  et de (7%) pour le contre ions  $K^+$ . Les résultats chronopotentiométriques traduisent la présence d'une réaction chimique pour l'ion  $NH_4^+$ .

Le spectre de puissance du bruit électrique montre que la densité de puissance spectrale est plus importante pour les ions alcalins ( $Li^+, Na^+, K^+$ ) que pour l'ion ( $NH_4^+$ ).

L'application du model théorique basé sur les équations de transport NERNST-PLANCK aux systèmes électrode MEI électrode ; Electrode/Electrolyte solide/Electrode montre l'effet des paramètres; épaisseur de la membrane, densité de courant et la présence d'un gradient de température localisé dans l'électrolyte ionique aux densités de courant élevées.

**Motsclés:** Membrane Exchange de Cation, polarisation de concentration, méthodes électrochimique, transfert supracritique; dissociation de l'eau.

### Abstract

The electrochemical methods; **linear sweep voltammetry** and **chronopotentiometry** were carried out using **Autolab PGSTAT30** instrument and the **four electrodes cell**.

The evaluation of the  $i_{H^+}$  shows that this contribution is (34%) for  $NH_4^+$  and (7%) for  $K^+$ .

The power spectrum of electrical noise, obtained by the analysis of the chronopotentiometric results shows that the spectral density is more important for alkalis ions ( $Li^+, Na^+, K^+$ ) than for the ions  $NH_4^+$ .

The application of the theoretical model based on the transport equations **NERNST-PLANCK** to the systems electrode / MEI electrolyte / electrode and electrode/solid electrolyte / electrode are realized. The effect of parameters, membrane thickness, current density and the mode of transport, in the first system, and the presence of a significant gradient temperature located in the ionic electrolyte to high current densities are obtained.

**KeyWords :** membrane exchange Cation , polarization concentration, electrochemical methods, Over limiting transfer, water dissociation.

### المخلص

إن دراسة انتقال المادة عبر الأغشية الأيونية ، وآليات انقسام جزيئات الماء إلى أيونات و استقطاب التركيز بجوار هذه الأغشية هي موضوع الكثير من البحوث العلمية الحديثة.

يتعلق البحث المقدم باستعمال الطرق الكهروكيميائية كوسيلة لدراسة الأنظمة التي تحتوي على هذه الأغشية. الطرق الأساسية المطبقة هي رسم المنحنيات: تيار – جهد وجهد – زمن عند تيار ثابت ومستمر. تبين المنحنيات المتحصل عليها تجريبيا باستعمال خلية ذات أربع أقطاب تأثير كل من: التركيز ، طبيعة الأيون وإضافة محلول إلكتروليت ضعيف على انتقال المادة عبر هذه الأغشية و طبيعة التيار المعتبر.

الكلمات الإفتتاحية: الأغشية الأيونية. استقطاب التركيز. آليات انقسام جزيئات الماء. الطرق الكهروكيميائي.