

## ÉLABORATION D'UNE MEMBRANE À CARACTÈRE BIPOLAIRE: INFLUENCE DU PROCÉDÉ D'ASSEMBLAGE SUR LES PROPRIÉTÉS MAJUSCULES

### ELABORATION AND CHARACTERISATION OF A MEMBRANE WITH BIPOLAR BEHAVIOUR: INFLUENCE OF THE PROCESS OF JUNCTION

Laurent LEBRUN,\* Eric Da SILVA et Michel MÉTAYER

UMR 6522 CNRS / Université de Rouen – Faculté des Sciences 76821 Mont-Saint-Aignan Cedex –France

Reçu le 31 octobre 2005

Des membranes échangeuses d'ions (MEI) de polarité opposée ont d'abord été préparées par mélange de polymères. Le poly(alcool vinylique) (PVA) a été sélectionné comme polymère matrice. Le poly(styrène sulfonate de sodium) (PSSNa) commercial a été choisi comme polyelectrolyte anionique, le poly(*N*-ethyl-4-vinylpyridinium bromure) (PEVPBr) préalablement synthétisé par nos soins comme polyelectrolyte cationique. Les membranes sont obtenues après mélange des solutions de PVA et de polyelectrolyte (proportions 60/40), évaporation du solvant, et réticulation du film ainsi formé par le 1,2-dibromoéthane gazeux. Deux procédés d'assemblage des MEI ont été testés. Les résultats les plus probants ont été obtenus en collant les deux membranes humides à l'aide d'une solution très concentrée (150 g L<sup>-1</sup>) de PVA/PSSH (forme acide du PSSNa) suivi d'un pressage à chaud. L'introduction d'un catalyseur de la dissociation de l'eau (ions chrome III) à l'intérieur de la membrane s'est avéré nécessaire pour observer le comportement bipolaire. L'influence du procédé d'assemblage est discutée.

Ion-exchange membranes (IEMs) of opposite polarities were first prepared, in order to assemble them and to obtain a membrane with a bipolar behaviour. The IEMs were prepared by using the semi-interpenetrating polymer networks technique. Poly(vinyl alcohol) (PVA) was chosen as the polymer matrix. Commercial Poly(sodium styrenesulfonate) (PSSNa) was used as anionic polyelectrolyte (Pe) and synthesised Poly(*N*-ethyl-4-vinylpyridinium bromide) (PEVPBr) as cationic Pe. Both IEMs were obtained by mixing PVA and polyelectrolyte solutions in the 60/40 mass ratio, solvent evaporation and crosslinking with gaseous 1,2-dibromoethane. Two processes of assembly of the IEMs were study. The best result was obtained by pressing together a wet PVA/PEVPBr membrane on a wet PVA/PSSNa membrane using a PVA/PSSH (acidic form of PSSNa) solution (150 g L<sup>-1</sup>) as glue. Current-voltage experiments were performed on the BMs. Bipolar behaviour was observed only when a water dissociation catalyst (chromium (III) ions) was introduced in the BM. The influence of the process of assembly was discussed.

### INTRODUCTION

Les membranes bipolaires (MB) ont pour caractéristiques de porter des charges fixes de signes opposés, distribuées de telle sorte que la membrane est échangeuse d'anions sur une première demi-épaisseur et échangeuse de cations sur la seconde. Sous l'action d'un champ électrique, elles permettent la dissociation de l'eau, la séparation des ions salins et leur concentration en acide et en base. Depuis la première membrane préparée par Frilette en 1956, de nombreuses

études et applications ont vu le jour.<sup>1</sup> Ainsi, les principales applications industrielles envisagées sont l'extraction des nitrates (dissociation du nitrate de potassium) et leur recyclage en acide et en base concentrés, le recyclage du sulfate de sodium (principal rejet de l'industrie papetière) en soude caustique, la désulfuration des fumées des centrales thermiques (procédé Soxal), la récupération des fluorures dans les effluents issus du traitement de surface des aciers, la régénération d'échangeurs d'ions utilisés dans les stations d'épuration.<sup>2</sup> Cependant, l'efficacité de ces procédés

\* Corresponding author. Tel.: 33 2 35 14 67 02; fax: 33 2 35 14 67 04;  
E-mail address: Laurent.lebrun@univ-rouen.fr

n'est pas maximale et le développement de MB plus performantes et de cellules d'électrodialyse mieux adaptées restent l'objectif de nombreux chercheurs. Le problème majeur rencontré concerne l'élaboration de systèmes optimisés présentant à la fois de bonnes propriétés de sélectivité et de perméabilité aux ions, une tenue mécanique et une stabilité chimique dans le temps et une faible résistance électrique. Cette problématique est complexe dans la mesure où les propriétés d'échange des membranes dépendent à la fois de la nature et de la structure des polymères utilisés, des conditions d'élaboration des membranes ioniques ainsi que de la qualité de leur assemblage.

L'élaboration de membranes par mélanges de polymères, mis sous forme de réseau semi-interpénétré (s-RPI), est une solution originale pour répondre à cette problématique. Cette technique permet d'associer les propriétés d'échange d'ions apportées par un polyelectrolyte (Pe) et à un polymère filmogène matrice. Le Pe est simplement piégé dans le réseau réticulé du polymère matrice.

Nous avons choisi le poly(alcool vinylique) (PVA) comme polymère matrice en raison de ses propriétés filmogènes et sa forte densité en groupes chimiques réticulables. Le poly(styrène sulfonate de sodium) (PSSNa) a été sélectionné dans une précédente étude comme le meilleur polyélectrolyte anionique pour la préparation des membranes échangeuses de cations (MEC) par notre technique.<sup>3</sup> N'ayant pas trouvé de polyélectrolyte cationique commercial répondant à notre cahier des charges, nous nous sommes tournés vers la synthèse du poly(N-éthyl-4-vinylpyridinium bromure) (PEVPBr).<sup>4</sup> Ce Pe possède des groupement ammonium quaternaire que l'on retrouve souvent dans les membranes échangeuses d'anions (MEA).<sup>5</sup> La réticulation du PVA se fera par le dibromoéthane à l'état gazeux (DBE).

L'objectif de ce travail est de préparer puis d'assembler deux membranes de charges opposées présentant des gonflements voisins ( $S_w$  compris entre 0,20 et 0,60<sup>6</sup>) et une capacité d'échange (CEI) la plus élevée possible. La jonction des deux membranes sera réalisée par collage suivi d'un pressage à chaud. Deux modes d'assemblage seront

testés. Le caractère bipolaire des membranes ainsi préparées sera systématiquement vérifié par mesure voltampérométrique. L'influence de la présence d'un catalyseur de la dissociation de l'eau sera envisagée.

## RÉSULTATS ET DISCUSSION

### 1. Caractérisation des MEIs. Homogénéité et morphologie

La proportion pondérale PVA/Pe (60/40) nous permet d'obtenir des membranes homogènes. Cette proportion nous permet à la fois d'immobiliser un maximum d'ionomères dans les membranes pour obtenir de fortes propriétés d'échange d'ions, sans pour autant perdre la filmogénicité des membranes et diminuer leurs propriétés mécaniques. L'excès de polymère matrice favorise également le piégeage du Pe après réticulation.

La stabilité thermique des mélanges à 140°C été vérifiée dans un précédent travail<sup>3</sup>. La réticulation au DBE provoque un brunissement des films. Nous n'avons pas observé d'altération de la surface des films. Les membranes sont homogènes et denses.

#### *Gonflement et capacité d'échange*

Les mesures des CEI et du gonflement ont été faites sur chaque membrane afin de vérifier et d'optimiser l'efficacité de la réaction de réticulation au DBE. Comme nous l'avons annoncé, l'objectif est de préparer des MEI ayant des gonflements compris entre 0,2 et 0,6 et des CEI les plus élevées possible. Nous avons constaté que l'optimum de réticulation apparaissait pour  $t_r = 4$  h et ceci quel que soit la membrane. Les valeurs de gonflement proches pour les deux MEIs de charges opposées (Tableau 1) permettront d'éviter l'effet dit "ballooning" lors de l'élaboration de la MB.<sup>1</sup> La comparaison entre la CEI et la  $CEI_{th}$  théorique des deux membranes montre que le piégeage est plus efficace pour la membrane PVA/PEVPBr (68 %) que pour la membrane PVA/PSSNa (56,7 %).

Tableau 1

Propriétés des MEIs préparées (réticulation au DBE pendant 4h)

Membrane	$\tau_g$	CEI (meq g <sup>-1</sup> )	$CEI_{th}$ (meq g <sup>-1</sup> )	$l$ (μm)
PVA / PSSNa	0,49	1,1	1,94	121
PVA / PEVPBr	0,51	1,0	1,47	117

## 2. Elaboration et caractérisation des MB

### Assemblage

Dans le cas de l'assemblage par simple serrage, seul le traitement thermique nécessaire pour réticuler la jonction PVA/PSSH doit être optimisé. Nous avons logiquement constaté qu'une température trop élevée et/ou un temps de chauffage trop long aboutissaient à une membrane détériorée (fissurée, brûlée...) et donc inutilisable. A l'inverse, une température trop basse et/ou un temps de chauffage trop réduit conduit à un système qui se désolidarise en solution. Nous avons obtenu des compromis satisfaisants pour les conditions intermédiaires suivantes: 60 et 90 min de traitement thermique à 60°C (membranes M1 et M2, respectivement), 30, 60 et 90 min à 80°C (M3, M4 et M5 respectivement), 30 min à 100°C (M6), 10 min à 140°C (M7). La stabilité chimique des membranes a été vérifiée en

présence de base et d'acide fort afin de prévoir le comportement de la jonction durant le processus de la dissociation de l'eau. Nos membranes restent stables jusqu'aux concentrations en HCl et en NaOH de 5 mol L<sup>-1</sup>. Les tests de diffusion avec NaCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> ont permis de comparer les perméabilités des membranes préparées (Tableau 2). Nous observons une légère dispersion dans les flux. Les valeurs les plus grandes sont obtenues pour l'échantillon M4, correspondant aux conditions les plus intermédiaires en temps et température (1h, 80°C). Cette membrane correspond au matériau le moins affecté par un possible effet "ballooning" (comme M1, M2 ou M3) et/ou par la dégradation à l'issue du traitement thermique (comme M5, M6 ou M7). D'autre part, nous observons que tous les échantillons manifestent une très grande asymétrie à la diffusion.

Tableau 2

Diffusion de NaCl 0,1 mol/l à travers les MB obtenues par serrage

Flux de NaCl (mmol cm <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> )					
Membranes	MEC du côté amont	MEA du côté amont	Membranes	MEC du côté amont	MEA du côté amont
M1	1,48.10 <sup>-8</sup>	3,86.10 <sup>-9</sup>	M5	1,67.10 <sup>-8</sup>	5,96.10 <sup>-9</sup>
M2	1,60.10 <sup>-8</sup>	4,25.10 <sup>-9</sup>	M6	1,63.10 <sup>-8</sup>	5,41.10 <sup>-9</sup>
M3	1,51.10 <sup>-8</sup>	4,19.10 <sup>-9</sup>	M7	1,41.10 <sup>-8</sup>	4,00.10 <sup>-9</sup>
M4	1,84.10 <sup>-8</sup>	6,01.10 <sup>-9</sup>			

L'assemblage par pressage à chaud a été optimisé en étudiant l'influence de l'effet conjugué du temps, de la température de chauffage et de la pression appliquée. Il nous est apparu important d'effectuer la montée de pression progressivement sinon la membrane se détériore. Des domaines de température entre 70°C et 130°C, de pression 40 et 200 bars et de temps de chauffage entre 10 et 90 min ont pu être établis. Dans cette gamme, nous avons élaboré 21 échantillons (désignés de M8 à M28) dont la cohésion de l'assemblage est satisfaisante et qui restent stables dans HCl et NaOH (5 mol L<sup>-1</sup>). Cette technique d'assemblage nous semble plus performante que la précédente car les membranes présentent une meilleure cohésion et une meilleure tenue mécanique. De la même manière que précédemment, nous avons testé la diffusion de NaCl (0,1 mol L<sup>-1</sup>) à travers nos 21 assemblages sélectionnés, selon que la face MEC ou MEA sera du côté amont. Les valeurs des flux sont rassemblées dans le Tableau 3. Les flux les plus forts ont été observés pour l'échantillon M16 (100°C, 120 bars, 30 min) qui se situe au

milieu de la gamme de température. Le caractère asymétrique de la diffusion est à nouveau vérifié. En effet, les flux en NaCl observés expérimentalement sont trois fois plus importants lorsque la face MEC est placée du côté du compartiment source. Ceci pourrait être lié à la présence de sites amines tertiaires dans la MEA dont la protonation est favorisée par le contact avec les solutions d'électrolytes. Lorsque la MEA est placée du côté amont, l'assemblage serait alors moins perméable aux électrolytes.

Le mode d'assemblage influe légèrement l'épaisseur, le taux de gonflement et la CEI des membranes préparées. Nous constatons que les CEI sont plus faibles pour les membranes assemblées que pour les membranes séparées. La membrane assemblée par pressage à chaud présente une épaisseur et un gonflement plus faibles, mais une CEI plus élevée. Le pressage à chaud permet donc de réticuler plus fortement la membrane ce qui améliore la rétention du Pe dans le réseau.

Tableau 3

Diffusion de NaCl 0,1 mol/l à travers les membranes obtenues par pressage

Flux de NaCl (mmol/cm <sup>2</sup> .s)					
Membranes	MEC côté amont	MEA côté amont	Membranes	MEC côté amont	MEA côté amont
M8 (10min-200 bar-100°C)	2,15. 10 <sup>-8</sup>	5,07. 10 <sup>-9</sup>	M19(30 min-120bar-130°C)	2,31. 10 <sup>-8</sup>	7,11. 10 <sup>-9</sup>
M9 (10 min-40 bar-130°C)	2,19. 10 <sup>-8</sup>	2,12. 10 <sup>-9</sup>	M20 (60 min-120 bar-40°C)	1,35. 10 <sup>-8</sup>	4,01. 10 <sup>-9</sup>
M10 (10 min-200 bar-130°C)	2,28. 10 <sup>-8</sup>	4,96. 10 <sup>-9</sup>	M21 (60 min-200 bar-40°C)	1,44. 10 <sup>-8</sup>	5,01. 10 <sup>-9</sup>
M11 (10 min-200 bar-100°C)	2,68. 10 <sup>-8</sup>	5,47. 10 <sup>-9</sup>	M22 (60 min-40 bar-70°C)	1,48. 10 <sup>-8</sup>	4,60. 10 <sup>-9</sup>
M12 (30 min-200 bar-40°C)	1,36. 10 <sup>-8</sup>	3,11. 10 <sup>-9</sup>	M23 (60 min-120 bar-70°C)	1,32. 10 <sup>-8</sup>	7,56. 10 <sup>-9</sup>
M13 (30 min-120 bar-70°C)	1,96. 10 <sup>-8</sup>	5,09. 10 <sup>-9</sup>	M24 (60 min-200 bar-70°C)	1,66. 10 <sup>-8</sup>	6,80. 10 <sup>-9</sup>
M14 (30 min-200 bar-70°C)	2,05. 10 <sup>-8</sup>	5,94. 10 <sup>-9</sup>	M25 (60 min-40 bar-100°C)	1,50. 10 <sup>-8</sup>	5,69. 10 <sup>-9</sup>
M15(30 min-40 bar-100°C)	2,18. 10 <sup>-8</sup>	4,19. 10 <sup>-9</sup>	M26 (90 min-120 bar-40°C)	1,06. 10 <sup>-8</sup>	3,48. 10 <sup>-9</sup>
M16 (30 min-120 bar-100°C)	2,63. 10 <sup>-8</sup>	8,54. 10 <sup>-9</sup>	M27 (90 min-200 bar-40°C)	9,46. 10 <sup>-9</sup>	4,00. 10 <sup>-9</sup>
M17 (30 min-200 bar-100°C)	2,05. 10 <sup>-8</sup>	6,30. 10 <sup>-9</sup>	M28 (90 min-40 bar-70°C)	1,20. 10 <sup>-8</sup>	3,18. 10 <sup>-9</sup>
M18 (30 min-40 bar-130°C)	1,95. 10 <sup>-8</sup>	6,18. 10 <sup>-9</sup>			

Tableau 4

Caractéristiques statiques des MB préparées par serrage (M4), par pressage (M16)

Membrane bipolaire	$l$ ( $\mu\text{m}$ )	$\tau_e$ (%)	$CEI_{MEC}$ (meq g <sup>-1</sup> )	$CEI_{MEA}$ (meq g <sup>-1</sup> )
M4	240	45	0,92	0,90
M16	237	44	0,95	0,92

### Caractérisation

Nous avons réalisé l'étude du comportement bipolaire de nos assemblages. Quel que soit le mode d'assemblage des MB, cette étude n'a pas donné les résultats escomptés. En effet, les courbes  $I = f(V)$  de nos membranes n'ont pas montré le caractère bipolaire attendu mais plutôt un caractère dit «ohmique» qui prouve l'absence de dissociation de l'eau. À des fins de comparaison, nous avons également testé dans les mêmes conditions, la MB

commerciale japonaise, BP1 (Tokuyama Soda Co.), souvent désignée comme référence dans la littérature<sup>7</sup>. Cette membrane montre d'abord une densité de courant nulle de 0 à 0,5 V indiquant une augmentation de la résistance due au départ d'ions salins de la jonction. Puis, la densité de courant augmente fortement et linéairement à partir de 0,8 V, ce qui prouve la dissociation de l'eau au sein de la membrane (Fig. 1).

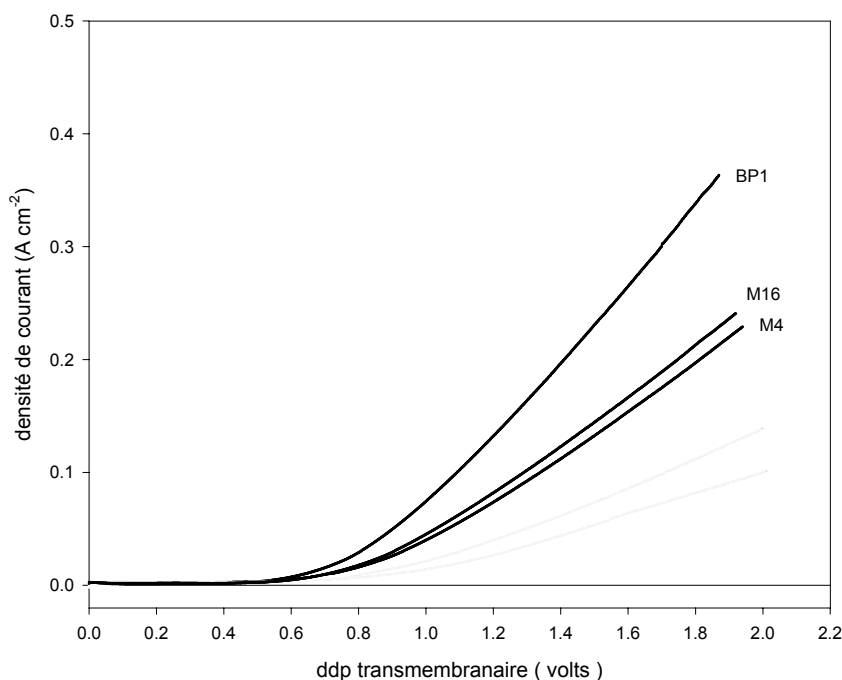


Fig. 1 – Courbes  $I = f(V)$  de la MB commerciale BP1 et des MB préparées (M4 par serrage, M16 par pressage à chaud).

Afin d'amorcer ce phénomène de dissociation de l'eau de nombreux auteurs préconisent l'utilisation de catalyseurs<sup>8-11</sup>. En étudiant le mécanisme de la dissociation de l'eau, Simons<sup>8,10</sup> a observé que la dissociation était favorisée par la présence de cations métalliques. Parmi ceux-ci, Simons a sélectionné les ions chrome (III) car il les considère comme les catalyseurs les plus efficaces pour la dissociation de l'eau.<sup>12</sup> La vitesse d'échange de l'eau d'hydratation du complexe hydraté  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  est très lente ce qui confère au complexe une grande stabilité. Certains auteurs<sup>6,10,13</sup> préconisent d'enduire uniquement la surface de la MEC, par la solution contenant les cations métalliques, avant son accolement avec la MEA. Ainsi, nous avons traité la MEC, avant l'assemblage, par immersion dans une solution aqueuse 0,1 mol L<sup>-1</sup> de nitrate de chrome ( $\text{Cr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) durant 5 min puis dans de la soude (15 % m/V) pendant 30 min à 70°C.

Les courbes  $I = f(V)$  montrent effectivement que la présence d'un catalyseur dans la formulation de la MB favorise la dissociation de l'eau (Figure 1). En effet, pour chacune des MB préparées nous observons bien les deux zones caractéristiques du comportement bipolaire: celle où la membrane est dite «bloquante» jusqu'à 0,6 V et celle dite «surlimitée» (de 0,6 à 2 V) correspondant au phénomène de dissociation de l'eau. D'autre part, nous remarquons que le choix de la technique d'assemblage a une influence notable sur le comportement électrochimique des membranes élaborées. En effet, pour une intensité de courant donnée, la tension transmembranaire à appliquer est plus élevée dans le cas de la membrane M4 élaborée selon le mode serrage. Par contre, l'échantillon M16 préparé par pressage à chaud semble présenter une résistance électrique plus faible. Cette dernière est donc plus intéressante en terme de coût énergétique puisque la tension nécessaire pour dissocier l'eau est moins forte. Cependant, nos membranes présentent une résistance électrique supérieure à celle de la membrane commerciale BP1. Ce comportement pourrait s'expliquer par la présence résiduelle de groupes fonctionnels faibles (amines tertiaires du PEVPBr) qui deviennent neutres lors de la dissociation de l'eau, provoquant une augmentation de la résistance électrique et une chute de la perméabilité en ion. Ce classement est confirmé lorsque nous déterminons la d.d.p.,  $V_0$ , par extrapolation à intensité nulle de la partie linéaire de la courbe  $I = f(V)$  dans la région «surlimitée». Ce potentiel  $V_0$  caractérise l'aptitude de la MB à

dissocier l'eau. La valeur théorique de cette d.d.p. est de 0,83 V à 25°C.<sup>6</sup> Le potentiel  $V_0$  de la MB préparée par serrage (0,92 V) est plus élevé que celui observé pour la MB obtenue par pressage (0,88 V). Ce dernier est plus proche de celui obtenu pour la membrane BP1 de référence (0,85 V).

## PARTIE EXPÉRIMENTALE

### 1. Polymères et réactifs

Le poly(alcool vinylique) (PVA) hydrolysé à 99% de masse  $\overline{M}_w = 124\ 000 - 186\ 000\ \text{g mol}^{-1}$  provient de la société Aldrich Chemicals. Le poly(styrene sulfonate de sodium) (PSSNa) et sa forme acide (PSSH) ( $\overline{M}_w = 70\ 000\ \text{g mol}^{-1}$ ) sont commercialisés Scientific Polymer Products Inc. Le poly(N-ethyl-4-vinylpyridinium bromure) (PEVPBr) a été synthétisé, purifié et caractérisé ( $\overline{M}_w = 190\ 000\ \text{g mol}^{-1}$ ) en utilisant les protocoles mis au point dans un précédent article.<sup>4</sup>

Le 1,2-dibromoéthane (à 99%) (DBE) ainsi que le nitrate de chrome III nonahydrate (99%) ont été achetés chez Aldrich Chemicals.

### 2. Élaboration des membranes

#### *Membranes échangeuses d'ions*

Le PVA est d'abord dissous dans l'eau à reflux à 80°C pendant 4 h (20 g L<sup>-1</sup>). Nous préparons ensuite des solutions de concentration 10 g L<sup>-1</sup> en PVA et en Pe que nous agitions séparément pendant 4 h avant de les mélanger dans les proportions pondérales 60/40.<sup>3</sup> 55 cm<sup>3</sup> de cette solution sont coulés dans une boîte de Pétri ( $\phi = 10\ \text{cm}$ ). Le solvant est laissé évaporé à température ambiante pendant au moins cinq jours jusqu'à obtenir un film d'épaisseur 70-80  $\mu\text{m}$ . Les films obtenus sont réticulés par du DBE à l'état gazeux (140°C) en utilisant le montage expérimental habituel<sup>3</sup>. Ce réactif réagit sur le PVA en créant des liaisons inter chaînes et intra chaînes. Cette réticulation permet d'emprisonner le Pe dans un réseau tridimensionnel de PVA et limite le gonflement du réseau. Différents temps de réticulation  $t_r$  ont été testés pour les films PVA/PSSNa et PVA/PEVPBr.

Les membranes obtenues après réticulation sont lavées dans différents bains (2 cycles: HCl 1 mol L<sup>-1</sup>, eau, NaOH 1 mol L<sup>-1</sup>, eau, puis NaCl 0.1 mol L<sup>-1</sup>).

#### *Membranes bipolaires*

Nous avons assemblé les deux MEIs humides par collage à l'aide d'une solution concentrée d'un mélange PVA/PSSH dans les proportions 85/15 (150 g L<sup>-1</sup> dans l'eau). Cette colle est appliquée au pinceau sur la surface de l'une des deux MEIs et étalée uniformément à l'aide d'un couteau d'épaisseur contrôlée (1  $\mu\text{m}$ ). La seconde MEI, de polarité opposée, est ensuite soigneusement superposée. Après séchage à température ambiante, la jonction de la MB doit être réticulée. La présence du PSSH permet d'envisager la réticulation thermique du PVA car catalyse acide.

Nous avons réalisé nos assemblages à l'aide d'un système de serrage par pinces mis au point au laboratoire (Fig. 2a). Les plaques de Téflon favorisent le décollement de la MB une fois assemblée. Le traitement thermique s'effectue alors dans une étuve. Nous avons également réalisé l'assemblage par pressage à chaud à l'aide d'une presse chauffante de marque Carver<sup>®</sup> qui permet d'appliquer des pressions jusqu'à 300 bars (Fig. 2b).

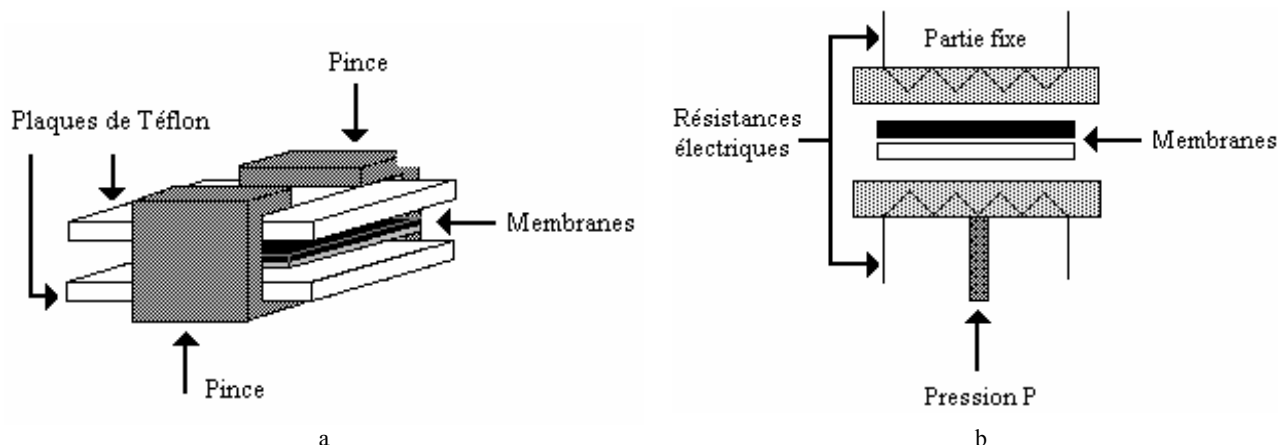


Fig. 2 – Système de serrage (a) et presse thermique (b) utilisés pour l'assemblage des MB.

### 3. Caractérisation des membranes

Les protocoles de mesure du taux de gonflement des membranes dans l'eau ( $\tau_g$  en %), de mesure de la capacité d'échange (CEI en meq g<sup>-1</sup>), de mesure de la diffusion d'électrolyte (flux  $J$  de NaCl exprimé en mmol cm<sup>-2</sup>s<sup>-1</sup>) et de mesure du caractère bipolaire par voltampérométrie (courbes  $I = f(V)$ ), ont été préalablement décrits.<sup>3,4,14</sup>

## CONCLUSION

L'objectif de ce travail était de préparer des membranes à caractère bipolaire. Deux procédés ont été étudiés pour assembler MEC et MEA afin d'élaborer la membrane à comportement bipolaire. Les membranes les plus stables ont été obtenues en collant les deux MEIs humides à l'aide d'une solution très concentrée de PVA/PSSH et en réticulant la jonction par pressage à chaud. Le comportement bipolaire, vérifié par mesures voltampérométriques, a uniquement été observé quand un catalyseur de la dissociation de l'eau est introduit au sein de l'assemblage. Les résultats les plus probants ont été obtenus en traitant la MEC avec des cations Cr (III) avant son assemblage.

Ces résultats montrent clairement que des membranes à caractère bipolaire peuvent être préparées par la technique des s-RPI. Cependant celles-ci restent à optimiser car elles n'atteignent pas le rendement de la membrane commerciale BP1.

Dans une prochaine étude nous optimiserons sous champ électrique l'épaisseur des MEIs. Des expériences de chronopotentiométrie et mesures

d'impédance sont également envisagées. La membrane optimisée pourra être testée à plus large échelle dans un électrodialyseur.

**REMERCIEMENTS :** Les auteurs remercient le Professeur G. Pourcelly et Docteur P. Siatat (Institut Européen des Membranes, CNRS UMR 5635, Montpellier – France) pour leurs conseils et l'utilisation du montage expérimental  $I=f(V)$ .

## RÉFÉRENCES

1. V. J. Frilette, *J. Phys. Chem.*, **1956**, 60, 435.
2. H. Strathmann, H. -J. Rapp, B. Bauer et C.M. Bell, *Desalination*, **1993**, 90, 303.
3. L. Lebrun, E. Da Silva et M. Métayer, *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, 84, 1572.
4. E. Da Silva, L. Lebrun et M. Métayer, *Polymer*, **2002**, 43, 5311.
5. T. Sata, K. Kawamura et K. Matsusaki, *J. Membr. Sci.* **2001**, 181, 167.
6. F. Wilhelm, N. Van der Vegt, M. Wessling et H. Strathmann, "Bipolar preparation, in Handbook on bipolar technology", Twente: A. J. B. Kemperman, Twente, 2001.
7. F. Hanada, K. Kiraya, N. Ohmura et S. Tanaka, *Eur. Pat.* 0459820, **2001**.
8. R. Simons, *Electrochim Acta*, **1986**, 31, 1175.
9. K. N. Mani, F. P. Chandla et C. H. Byszewski, *Desalination*, **1988**, 68, 149.
10. R. Simons, *J. Membr. Sci.*, **1993**, 78, 13.
11. S. Mafé, P. Ramirez et A. Alcaraz, *Chem. Phys. Lett.*, **1998**, 294, 406.
12. R. Simons, *Desalination*, **1979**, 28, 41.
13. V. I. Zabolotsky, N. V. Sheldeshof et N. P. Gnusin, *Rus. Chem. Rev.*, **1988**, 57, 801.
14. L. Lebrun, E. Da Silva, G. Pourcelly et M. Métayer, *J. Membr. Sci.*, **2003**, 227, 95.