

GUILLAUME GABORIT
Elève ingénieur 3ème année

**CARACTÉRISATION DE MEMBRANES
PERFLUOROSULFONIQUES**

Groupe de recherche Wamibox

Chef de projet: André Rahier
Maitre de stage: Eric Cantrel

Mars – Août 2001

BLG - 895

Remerciements

Je remercie le SCK-CEN de m'avoir permis d'effectuer mon stage de fin d'étude au sein de son centre de recherche de Mol.

Je tiens à remercier Eric Cantrel, mon maître de stage, pour sa disponibilité et pour l'autonomie qu'il m'a laissé prendre. J'adresse également mes remerciements à André Rahier pour m'avoir accueilli dans son laboratoire ainsi que pour ses conseils.

Enfin je n'oublie pas de remercier tout le personnel du laboratoire pour sa sympathie, et tout particulièrement Alfons Fonteyne pour l'aide qu'il m'a apporté tout au long de mon stage.

Caractérisation de membranes perfluorosulfoniques

Sommaire

Résumé

1. Introduction.....	1
2. Expérimental.....	2
2.1. Préparation des membranes.....	2
2.2. Epaisseur.....	3
2.3. Variation dimensionnelle.....	3
2.4. Teneur en eau.....	3
2.5. Capacité d'échange.....	3
2.6. Flux électroosmotique.....	3
2.7. Courbe intensité-potentiel.....	3
2.8. Nombre de transport.....	5
2.9. Perte de selectivité.....	5
3. Résultats Discussion.....	5
3.1. Epaisseur.....	5
3.2. Variation dimensionnelle.....	5
3.3. Teneur en eau.....	5
3.4. Capacité d'échange.....	6
3.5. Flux électroosmotique.....	6
3.5.1. Réactions aux électrodes	
3.5.1.1. Conditions d'obtention des Nox	
3.5.1.2. Influence de la présence d'argent(I)	
3.5.1.3. Nature des électrodes	
3.5.2. l'Osmose	
3.5.3. l'Electroosmose	
3.5.3.1. Influence de l'intensité	
3.5.3.2. Influence de la concentration d'acide	
3.5.3.3. Résultats pour les autres membranes	
3.6. Courbes Intensité-Potentiel.....	8
3.6.1. Résultats	
3.6.2. Interprétation	
3.7. Nombre de transport.....	10
3.7.1. Diffusion Ag(I)	
3.7.1.1. Diffusion à travers les quatre membranes	
3.7.1.2. Influence de la concentration d'Ag(I)	
3.7.1.3. Influence de la concentration d'acide	
3.7.2. L'intensité	
3.7.3. La concentration d'acide nitrique	
3.7.4. La concentration d'Ag(I)	
3.7.5. Résultat pour les autres membranes	
3.8. Perte de sélectivité.....	12
4. Poursuite d'étude.....	12
5. Conclusion.....	12
Bibliographie.....	13

Caractérisation de membranes perfluorosulfoniques

Résumé

Le procédé de dégradation par le médiateur argent(II) est un procédé de destruction de déchets particulièrement adapté pour le domaine du nucléaire. Ce dispositif électrochimique se révèle être une alternative séduisante à la classique incinération. La cellule d'électrolyse, véritable cœur de l'installation, nécessite l'emploi d'une membrane séparatrice entre l'anode et la cathode résistant aux conditions très agressives du milieu afin d'éviter que les espèces réduites à la cathode n'aillent réagir avec l'argent(II) produit à l'anode, réduisant l'efficacité du process. Dans ce cadre les membranes perfluorosulfoniques apparaissent dès lors très intéressantes.

Afin d'optimiser le fonctionnement du procédé, la caractérisation de la membrane perfluorosulfonique actuellement en place, Nafion® 324 de Dupont de Nemours™ a été réalisée en fonction de divers paramètres tels que la densité de courant, les concentrations d'acide nitrique et d'argent(I) du milieu. Une étude comparative a également été menée avec trois autres membranes Nafion.

Mots clés: caractérisation, membranes perfluorosulfoniques, médiateur électrochimique, Nafion

1. Introduction

Le principe de base du procédé de dégradation par l'argent(II) est l'utilisation d'un médiateur électrochimique, l'argent(II), pour transporter les électrons des composés à oxyder vers une anode. (cf. Fig. 1).

Historiquement, ce mode de dégradation était destiné aux oxydes de plutonium, mais face aux problèmes rencontrés par les rejets dans l'atmosphère de composés toxiques issus de la destruction par combustion des matières organiques (dioxine, PCB, ...), le procédé pourrait à terme devenir une alternative intéressante car plus propre au niveau du lieu de retraitement. L'utilisation du couple Ag(II)/Ag(I), avec un potentiel standard de +1,98V/ESH [1], permet en effet de transformer la quasi totalité des composés organiques sous forme solide ou liquide en gaz carbonique. Les résines époxy, les hydrocarbures, le phénol, les composés organophosphorés ou organosoufrés et les hydrocarbures chlorés font entre autres parties des produits totalement dégradés par l'oxydation [2]. D'autre part, le procédé fonctionnant à une température inférieure à 100°C, les risques de

volatilisation de produits de dégradation intermédiaires sont d'autant diminués [3].

Les limites actuelles de cette méthode sont à rechercher dans deux directions. La première est liée à l'emploi d'un milieu réactionnel d'acide nitrique concentré (6N). L'argent (II) formé dans la couche de diffusion de l'anode est une espèce oxydante extrêmement réactive. En milieu aqueux, la seule réaction à laquelle il est possible d'assister est la réaction avec l'eau reformant l'argent(I). L'emploi d'acide nitrique concentré permet de remédier à ce problème. Dans un tel environnement l'argent(II) n'existe plus sous forme nue Ag^{2+} , mais sous forme de complexe $AgNO_3^+$. La cinétique de réaction avec l'eau étant alors fortement ralentie, la minéralisation des composés organiques est possible. En revanche si ce milieu permet de résoudre le problème rencontré à l'anode, il en fait naître un autre à la cathode. Le catholyte devient le lieu de la réduction des nitrates en acide nitreux. L'acide nitreux, instable, se décompose ensuite en NO_x . Une boucle de concentration cathodique est nécessaire pour régénérer l'acide consommé et un dispositif pour piéger et retraiter les effluents gazeux pollués par les NO_x est également requis. Ceci rend l'installation encombrante et génère un

afin de les conditionner. Le protocole suivi consiste à plonger l'échantillon dans de l'eau déminéralisée bouillante pendant au moins 45 minutes. De façon à éviter un déchirement ou un froissement de la membrane, le refroidissement est réalisé à température ambiante. Au final la membrane est mise à l'équilibre dans une solution identique à celle de travail (HNO_3 6N) pendant au minimum 12 heures.

2.2. Epaisseur

La mesure d'épaisseur a été réalisée sur les membranes avant conditionnement à l'aide d'un pied à coulisse digital. Les mesures sont répétées 3 fois.

2.3. Variation dimensionnelle

Le mode opératoire appliqué pour cette détermination diffère de celui préconisé par la norme française NF X 45-200 [6] de façon à correspondre plus exactement aux conditions d'utilisation des membranes. Ainsi la manipulation a consisté à mesurer la déformation d'un échantillon de membrane de $5,0 \times 5,0$ cm (au moment de la coupe) après le cycle de préparation/stabilisation. Les mesures sont effectuées au moyen d'une règle graduée au demi-millimètre.

2.4. Teneur en eau (swelling)

Cette mesure consiste à effectuer deux pesées: une dans le cas où la membrane est déshydratée et une dans le cas où elle est imprégnée de solution. La procédure normalisée NF X 45-200 [6] a été suivie pour cette détermination.

2.5. Capacité d'échange.

La capacité d'échange représente le nombre de sites

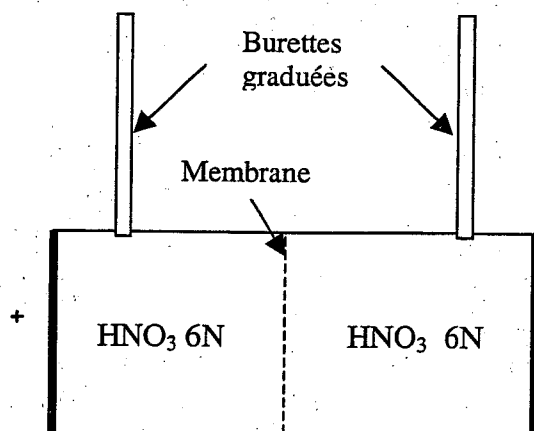


Fig. 2: montage de mesure des flux électroosmotiques

ioniques fixes de la membrane dans un gramme d'échantillon sec.

Le test consiste à forcer le transfert dans une solution donnée de la totalité des ions que contient un échantillon de membrane pour pouvoir les doser. Dans ce cas également la manipulation a été effectuée telle que suggérée dans la norme.

2.6. Flux électroosmotique

Sous l'influence d'un champ électrique, l'eau bien que neutre, est soumise à un mouvement au travers de la membrane. La connaissance des flux osmotique et électroosmotique présente un grand intérêt puisque ces flux provoquent des variations de la concentration en acide dans chacun des compartiments de l'électrolyseur.

La mesure de ces flux est réalisée dans une cellule à deux compartiments de 250 mL, équipée de burettes graduées permettant de suivre les variations de volume du catholyte et de l'anolyte (cf. Fig. 2).

L'homogénéisation de la solution de chaque côté est assurée par recirculation à l'aide de deux pompes Masterflex® à engrenages, ces pompes limitant les à-coups. Le débit est fixé à $300 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. Les deux électrodes de la cellule sont des feuilles de platine de très grande pureté (>99,99%) de surface utile $28,3 \text{ cm}^2$.

La durée de chaque expérience en électroosmose a été fixée à 3 heures, avec des relevés de niveau toutes les heures. Cette durée suffisamment longue permet de négliger l'effet de la présence d'éventuelles petites bulles dans la cellule et est raisonnablement courte pour éviter que la différence de concentration en acide nitrique de part et d'autre de la membrane ne soit trop élevée.

Pour réaliser les expériences de mesure de flux osmotique, le même dispositif a été utilisé. La durée de chaque manipulation a été fixée à 5 heures, avec des contrôles de volume toutes les demi-heures, afin de s'assurer que les variations de concentration induites par l'osmose n'avaient pas un effet trop marqué sur la valeur du flux au cours de la manipulation.

2.7. Courbes intensité-potentiel

Pour obtenir ces courbes un montage à 6 compartiments a été utilisé (cf. fig. 3). Cette configuration évite que la mesure du potentiel ne soit perturbée par les produits de réaction aux

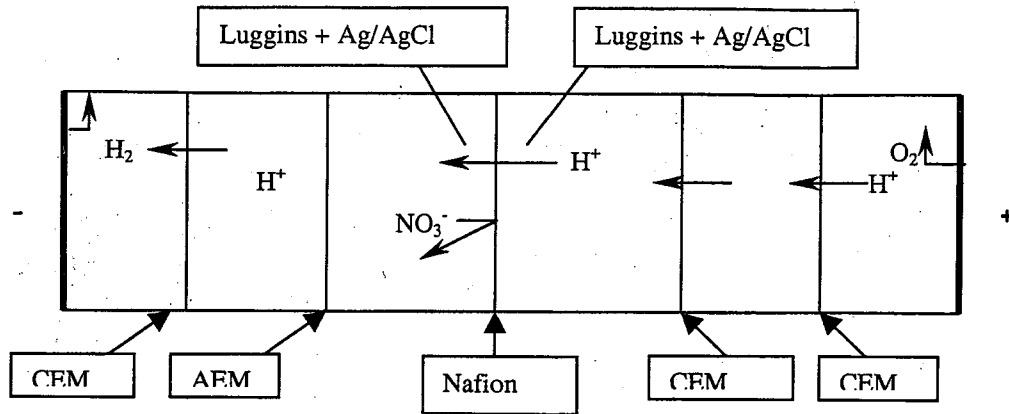


Fig. 3: montage pour le tracé des courbes intensité potentiel

électrodes ou par un gradient de concentration d'acide dû à ces mêmes réactions.

Le débit de la pompe péristaltique 4 voies et des pompes à engrenage est fixé à 300 mL.min⁻¹.

La ddp de la membrane d'étude est relevée grâce à deux capillaires de Luggins placés à proximité des faces de la membranes dans lesquels plongent deux électrodes de référence Ag/AgCl. Pour éviter de fausser les résultats par des fuites de courant au niveau de l'appareil de mesure, les potentiels sont relevés via un pH-mètre/conductimètre qui présente une forte impédance d'entrée.

Note sur le principe de la mesure par les 2 électrodes de référence

Il peut paraître surprenant de mesurer une différence de potentiel en utilisant deux électrodes de référence, puisque ces électrodes devraient, de part leur fonction d'électrodes de références, garder une valeur de potentiel constante.

Le phénomène s'explique en considérant la suite d'équations suivante:

On note pour $i = 1$ ou 2 :

- V_i , le potentiel du fil Ag/AgCl
- V_{ref_i} , le potentiel de la solution d'électrode

CEM: membrane échangeuse de cations
 AEM: membrane échangeuse d'anions

V_{s_i} , le potentiel de la solution de part et d'autre de la membrane

E_{ref_i} , le potentiel de l'électrode

$$V_1 - V_2 = (V_1 + V_{ref1} - V_{ref1}) - (V_2 + V_{ref2} - V_{ref2})$$

$$\text{Or } V_i - V_{ref_i} = E_{ref_i}$$

$$\begin{aligned} V_1 - V_2 &= E_{ref1} + V_{ref1} - (E_{ref2} + V_{ref2}) \\ &= E_{ref1} + V_{ref1} + (V_{s1} - V_{s1}) - (E_{ref2} + V_{ref2}) \\ &\quad - (V_{s2} - V_{s2}) \end{aligned}$$

Soit en regroupant les termes:

$$\begin{aligned} V_1 - V_2 &= (E_{ref1} - E_{ref2}) + (V_{ref1} - V_{s1}) - (V_{ref2} - V_{s2}) \\ &\quad + V_{s1} - V_{s2} \end{aligned}$$

$$(E_{ref1} - E_{ref2}) = \text{constante, idéalement nulle}$$

De même la différence des $(V_{ref_i} - V_{s_i})$ correspondant à la différence des sauts de potentiel

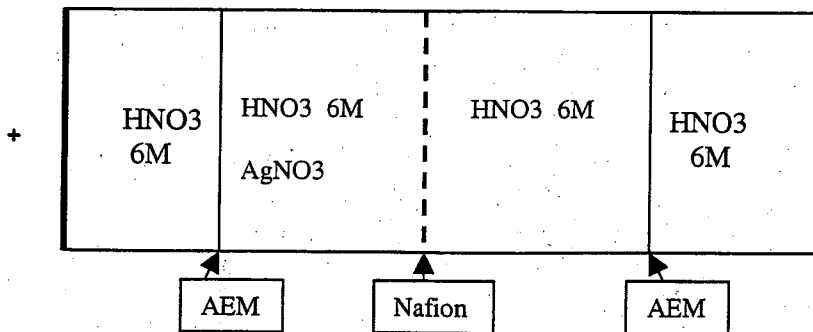


Fig. 4: cellule de Hittorf: détermination du nombre de transport de Ag⁺

au niveau du fritté des électrodes est considérée comme négligeable.

D'où au final:

$$\boxed{V_1 - V_2 = V_{s1} - V_{s2}} \quad (1)$$

Sous réserves des deux hypothèses émises ci-dessus, la différence de potentiel mesurée par les électrodes de référence est donc une bonne approximation de celle existant de part et d'autre de la membrane.

2.8. Nombre de transport de l'argent (I)

Le nombre de transport d'une espèce ionique correspond à la part que prend cette entité dans le transport du courant. Il peut être défini comme suit pour l'entité X:

$$\boxed{t_X = \frac{z_X J_X F}{j}}$$

avec z: charge de X, J: flux de X ($\text{mol.s}^{-1}.\text{m}^{-2}$), F=96500 C et j (A.m^{-2}): densité de courant.

La mesure du nombre de transport de l'argent (I) est effectuée en utilisant un dispositif à 4 compartiments (cf. fig. 4). Une pompe péristaltique Cole Parmer Masterflex® L/S à 4 voies permet d'assurer l'homogénéité des solutions. Le rôle des compartiments extérieurs est d'éviter que la membrane d'étude ne soit mise en contact avec les produits de réaction aux électrodes. Chaque cellule a une contenance de 250 mL ce qui permet de négliger la variation de concentration d'argent dans le compartiment donneur. Les membranes échangeuses d'anions mises en œuvre sont des ACM de Neosepta, membranes présentant une faible fuite de protons.

La durée des expériences est fixée à 30 minutes. Cette durée relativement courte permet de négliger l'électroosmose pour le calcul des concentrations. Les solutions d'acide nitrique sont identiques dans tous les compartiments pour éviter les phénomènes d'osmose. Seul un compartiment contient du nitrate d'argent (compartiment donneur). La valeur des concentrations en argent(I) dans le compartiment receveur est mesurée par ICP/AES.

2.9. Perte de sélectivité

La perte de sélectivité d'une membrane est due au passage à travers cette membrane des co-ions. Il correspond donc au nombre de transport de ces co-

ions. Pour effectuer cette mesure, la cellule à deux compartiments (similaire à celui pour la mesure de l'électroosmose) est utilisée. Une densité de courant de 50 mA.cm^{-2} est appliquée pendant 3 heures. Le dosage acido-basique de la solution de l'anolyte permet d'accéder à la valeur de perte de sélectivité via [7]:

$$\boxed{t_{NO_3^-} = \frac{([H^+]_{final} - [H^+]_{initial}) \times F \times V}{I \times t}}$$

avec I: intensité (A)

t: durée de l'expérience (s)

F=96500 C

V: volume de l'anolyte (L)

$[H^+]$: concentration de l'anolyte (mol.L^{-1})

3. Résultats - Discussion

Note préliminaire: les résultats du présent document sont fournis en supposant un bon état de conservation des membranes.

3.1. Epaisseur

Les résultats sont exprimés en millimètre (cf. tableau 1):

Nafion 117	Nafion 324	Nafion 417	Nafion 450
0,18	0,27	0,44	0,41

Tableau 1

La Nafion 117 apparaît comme la plus fine de toutes les membranes étudiées. Elle est également la plus fragile. En effet, elle ne bénéficie d'aucun renforcement contrairement aux Nafion 324 et 450 renforcées Téflon® ou 417 renforcée en Téflon® et Dacron®. Elle est donc beaucoup plus sensible aux tensions mécaniques

3.2. Variation dimensionnelle

Pour chaque échantillon la variation est illustrée par la taille des cotés de l'échantillon en cm, et par le pourcentage de déformation par rapport à la taille originelle ($5,0 \times 5,0 \text{ cm}^2$) cf. Tableau 2

Nafion 117	Nafion 324	Nafion 417	Nafion 450
5,3×5,9	5,2×5,4	5,4×5,6	5,3×5,5
106×118%	104×108%	108×112%	106×110%

Tableau 2

On note dans tous les cas une déformation anisotropique relativement importante des échantillons, la plus grande étant subie par la

Nafion 117, certainement du fait de l'absence de renforcement.

3.3. Teneur en eau

Nafion 117	Nafion 324	Nafion 417	Nafion 450
21%	18%	21%	23%

Tableau 3

Les teneurs en eau sont très proches les unes des autres.

3.4. Capacité d'échange

Les valeurs sont exprimées en milliéquivalents par gramme (meq.g⁻¹) de membrane sèche (cf. Tableau 4).

Nafion 117	Nafion 324	Nafion 417	Nafion 450
0,93	0,65	0,62	0,80

Tableau 4

Deux groupes de membranes se détachent à ce niveau. Les Nafion 117 et 450 présentent une capacité d'échange nettement plus élevée (au moins 30% supérieure) que les Nafion 324 et 417.

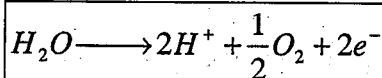
3.5. Flux électroosmotique

3.5.1. Réactions aux électrodes

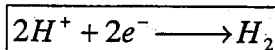
Deux situations différentes existent à la cathode:

- Production d'H₂
- Production d'acide nitreux/NOx

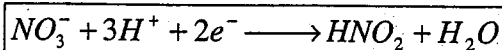
Ces deux cas amènent à des mesures différentes pour le flux électroosmotique. La réaction à l'anode reste la même:



qui est une réaction à deux électrons. En revanche la réaction à la cathode varie:

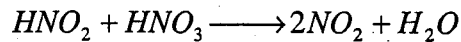
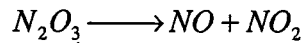
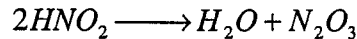


auquel cas il n'y a pas de production/consommation d'eau, ou:



ce qui produit une demi mole d'eau par faraday. Il faut également ajouter l'eau produite lors de la

décomposition/recombinaison d'une partie de l'acide nitreux en NOx, comme l'illustrent les réactions suivantes [8]:



3.5.1.1. Condition d'obtention des NOx

Lors de la mise sous tension immédiate à une intensité non nulle, ou par montée rapide, la production d'hydrogène est exclusive.

Les NOx sont obtenus dans HNO₃ 6N en effectuant un palier à faible intensité (pour observer un dégagement à l'anode mais aucune bulle à la cathode), puis une augmentation à vitesse modérée du courant. Lorsque la concentration en nitrites est visible (teinte), il n'est plus possible d'obtenir uniquement H₂ même après coupure du courant et remise sous tension. Deux explications peuvent être avancées au vu de ces constatations:

- Il peut être nécessaire de conditionner l'électrode de platine (éviter les liaisons Pt-H)
- Des espèces intermédiaires sont nécessaires pour amorcer la réaction de formation des nitrites.

Cependant, il existe toujours un léger dégagement gazeux à la cathode, c'est pourquoi ce mode d'électrolyse (présence de HNO₂) au final paraît inadéquat pour effectuer des mesures de flux, la quantité d'eau créée à la cathode n'étant pas calculable avec précision.

3.5.1.2. Influence de la présence d'argent(I) dans le catholyte

La présence d'argent dans le catholyte tient une part importante dans l'obtention des nitrites. En effet, il appert que l'argent(I) agit comme un catalyseur pour la formation de NOx. Pour HNO₃ 6N + AgNO₃ 0,1 mol.L⁻¹, lors de la mise sous tension à 1,5 A, la tension de cellule se fixe tout d'abord pendant quelques secondes à 3,5 V, comme pour le cas de l'hydrogène, pour tomber très rapidement à 2,3 V, potentiel habituellement obtenu dans la cellule pour l'obtention des NOx à 1,5 A. Il y a toutefois toujours formation de quelques bulles à la cathode.

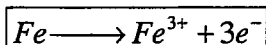
D'autre part il n'est pas possible d'étudier le phénomène d'électroosmose à plus faible

concentration puisque à 4N, on assiste à l'électrodéposition de l'argent.

L'action de l'argent n'a pas fait l'objet d'une investigation poussée mais il semble que des quantités très faibles d'argent(I) sont nécessaires pour produire des Nox à des concentrations d'acide élevées (8N).

3.5.1.3. Nature des électrodes

Si le choix du matériau pour l'anode n'est pas très vaste, a priori celui pour la cathode laisse plus de liberté. En effet une électrode d'acier à l'anode entraînerait immédiatement une corrosion du fer:



En revanche à la cathode, une telle électrode aurait été envisageable. Les premières expériences se sont donc déroulées avec une cathode d'acier inoxydable (acier 304: 0,08% C, 1% Si, 18% Cr, 10% Ni, <2% Mn). Dans ces conditions les NOx ne sont pas produits et l'hydrogène ne se dégage que très peu. En contrepartie une coloration rosée de la solution se manifeste traduisant une attaque de la surface de l'électrode (confirmée par une analyse ICP). Les causes de cette corrosion sont encore sujettes à discussion. Une étude de corrosion par impédancemétrie sur différents aciers est en prévision, et devrait apporter des éléments de réponse. Il semblerait toutefois que cette attaque soit accélérée par la présence de l'acide nitreux en milieu nitrique [9].

Cette électrode n'est donc pas utilisable pour ce genre de manipulations, la quantité d'eau produite/consommée n'étant pas connue puisqu'on ne maîtrise pas les réactions à la cathode. Si l'acier 304 est à éliminer l'acier 316 (0,08% C, 1% Si, 17% Cr, 12% Ni, <2% Mn, 2% Mo) devrait pouvoir constituer une électrode convenable et bon marché. Des tests ont montré effectivement que cet acier résiste très bien aux conditions d'emploi dans le procédé.

Un essai avec une cathode de tantale a également été effectué. Une coloration est apparue dans le catholyte, associée à un dégagement d'hydrogène modéré. Il apparaît que ce métal ne convient pas car l'hydrogène s'adsorbant à la surface du tantale finit par le rendre cassant. D'autre part la tension de cellule est plus élevée qu'avec l'acier entraînant une consommation énergétique supérieure.

Le platine, bien qu'onéreux, s'est avéré être un des seuls matériaux utilisables pour ces manipulations.

3.5.2. L'osmose

Les valeurs de flux pour la Nafion 324 sont fournies en $dm^3 \cdot jour^{-1} \cdot m^2$ de membrane (cf. Tableau 5).

		Concentration "catholyte" (mol.L ⁻¹)		
		4	5	6
Conc. "anolyte"	6	12,6	6,4	-
	8	21,7	16,2	8,5

Tableau 5

3.5.3. L'électroosmose

La valeur du flux électroosmotique est obtenue via la formule:

$$E.O. = \frac{((V_c^1 - V_c^2) \times F \times \rho)}{M_{H_2O} I t \rho_0} = \frac{((V_a^2 - V_a^1) \times F \times \rho)}{M_{H_2O} I t \rho_0} - \frac{1}{2}$$

Avec: V_c^1 : volume initial du catholyte (m³)

V_c^2 : volume final du catholyte (m³)

I: intensité (A)

t: durée de l'expérience (s)

F: constante de Faraday (96500 C)

ρ : densité de la solution d'acide [10]

ρ_0 : densité de l'eau

E.O.: moles d'eau par Faraday (mol.F⁻¹)

Le terme $\frac{1}{2}$ traduit la consommation d'eau dans l'anolyte (une demi mole par faraday).

Le sens du flux électroosmotique (donc le sens de variation du volume de chaque compartiment) est en relation directe avec le signe du potentiel zêta via [11]:

$$\frac{dV}{dt} = \frac{\varepsilon \times I \times \zeta}{\eta \times \kappa}$$

Où ε : permittivité de la solution (C².Nm⁻²)

ζ : valeur du potentiel zêta (V)

η : viscosité de la solution (Pa.s⁻¹)

κ : conductivité de la solution ($\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$)

Pour toutes les membranes cationiques étudiées, le flux est dirigé de l'anode vers la cathode.

3.5.3.1. Influence de l'intensité

Production de H₂

Trois valeurs d'intensité ont été utilisées: 1,5 A; 3,0 A et 4,5 A, correspondant aux densités de courant 50 mA.cm⁻², 100 mA.cm⁻² et 150 mA.cm⁻².

D'après la théorie une augmentation d'intensité devrait conduire à une diminution du flux électroosmotique [12]. Cette évolution n'a cependant pas été constatée avec la membrane Nafion.

La valeur du flux électroosmotique mesurée est de $0,96 \pm 0,03 \text{ mol.F}^{-1}$ pour la membrane Nafion 324.

Production de NOx

Une augmentation apparente de flux osmotique a été observée. A 1,5 A le flux est de $0,6 \text{ mol.F}^{-1}$ pour atteindre $0,9 \text{ mol.F}^{-1}$ à 4,5 A. Cependant cette variation est vraisemblablement due au fait que la réaction n'est pas exclusive vis à vis de la production d'acide nitreux, mais que l'on considère lors du calcul qu'une demi mole d'eau est formée par faraday comme pour une réaction seule alors que la proportion NO_x/H_2 varie en fonction de l'intensité.

3.5.3.2. Effet de la concentration d'acide

L'étude a porté sur 3 valeurs différentes de concentration: 4N, 6N et 8N. Il ressort ainsi des expériences que la concentration d'acide n'influe pas de façon significative sur la valeur du flux.

On notera qu'à ce niveau, seules les manipulations avec production d'hydrogène ont pu être réalisées, puisque pour des concentrations d'acide inférieures ou égales à 4N la production de NOx n'a pas été observée.

3.5.3.3. Résultats pour les autres membranes

Pour les 3 autres membranes Nafion étudiées, seul un point a été mesuré, étant donné la non-dépendance du flux par rapport aux paramètres étudiés. Les conditions choisies sont HNO_3 6N, $I=1,5 \text{ A}$. Il ressort de ces expériences que la valeur de

$0,9 \text{ mol.F}^{-1}$ semble convenir à toutes ces membranes avec une légère tendance à la baisse toutefois pour la Nafion 117 (0,8-0,9).

On notera par ailleurs qu'un temps d'équilibrage relativement long des membranes vis-à-vis des manipulations sous courant est requis. En effet, la valeur du flux augmente au cours des premières heures de fonctionnement partant de $0,5 \text{ mol.F}^{-1}$ pour atteindre la valeur d'équilibre de $0,9 \text{ mol.F}^{-1}$ au bout de 10h de fonctionnement. La procédure de préparation des membranes est peut-être en cause et pourrait être éventuellement revue, telle que pratiquée dans certaines publications [7, 13, 14, 15].

3.6. Courbes intensité-potentiel

3.6.1. Résultats

Les courbes ont été enregistrées pour les quatre membranes à la fois dans le sens de l'augmentation de courant et dans le sens de diminution. Comme on peut le constater sur la figure 5 une différence notable existe entre les deux passages, ce qui justifie ce type de procédure.

Les courbes comparées pour l'ensemble des échantillons sont représentées sur la figure 6. Les courbes illustrées sont les courbes obtenues lors du balayage croissant en courant (courbe "aller").

3.6.2. Interprétations

Il apparait que l'on n'obtient pas la courbe classique avec un plateau à l'intensité limite. (cf. Fig. 7)

Seule la première partie, linéaire, a été accessible lors des manipulations. Dans la littérature [16], la densité de courant limite a été trouvée pour la Nafion® 117 aux alentours de 600 mA.cm^{-2} . Il n'a pas été possible d'atteindre une telle densité de

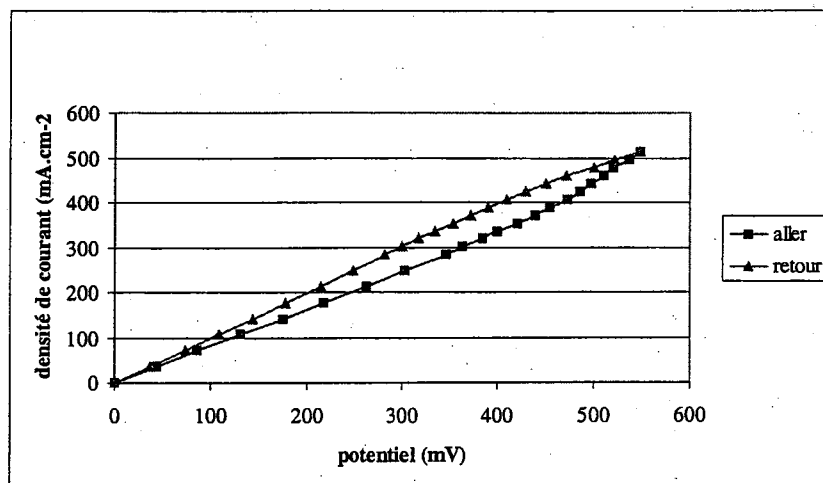


Fig. 5: Courbe aller-retour pour la Nafion 324

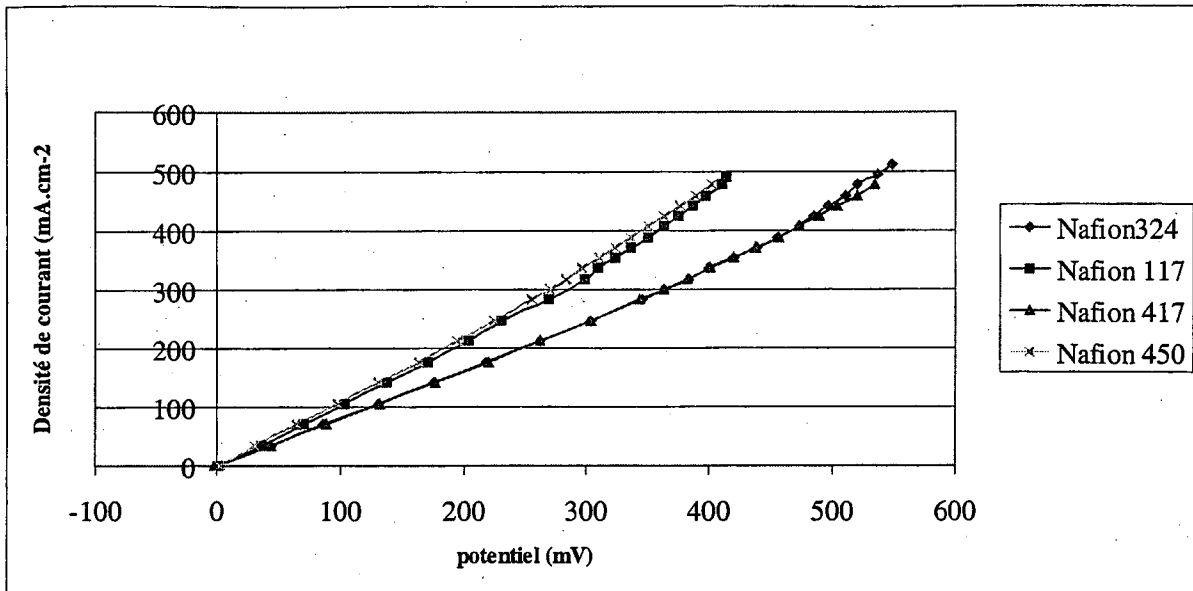


Fig. 6: Courbes intensité-potential comparées des quatre membranes dans l'acide nitrique 6N

courant avec le générateur utilisé, du fait de la tension de cellule trop élevée.

On dénote d'autre part sur toutes les courbes

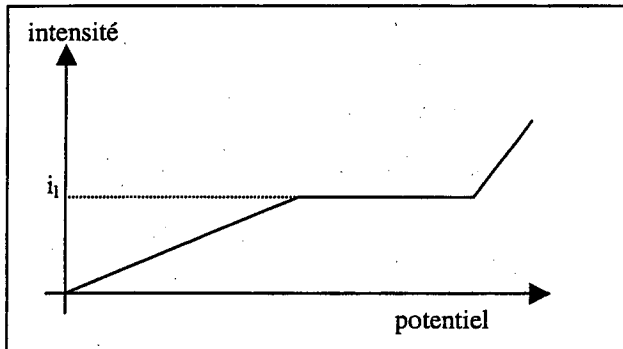


Fig. 7: courbe intensité potential théorique

"allers" un changement de pente aux environs de 11 A ($j = 400 \text{ mA.cm}^{-2}$). Il est probable que ce

phénomène soit dû à l'échauffement de la solution. C'est également l'échauffement de la solution qui est probablement à l'origine de l'allure différente des courbes de retour. En effet, une température supérieure assure une meilleure conductivité électrique et abaisse ainsi le potentiel à intensité fixée.

Les équations de droite pour la partie linéaire des courbes intensité potential des membranes sont reportées dans le Tableau 6.

Nafion 117	Nafion 324	Nafion 417	Nafion 450
$y = 33 x$	$y = 26 x$	$y = 26 x$	$y = 33 x$

Tableau 6

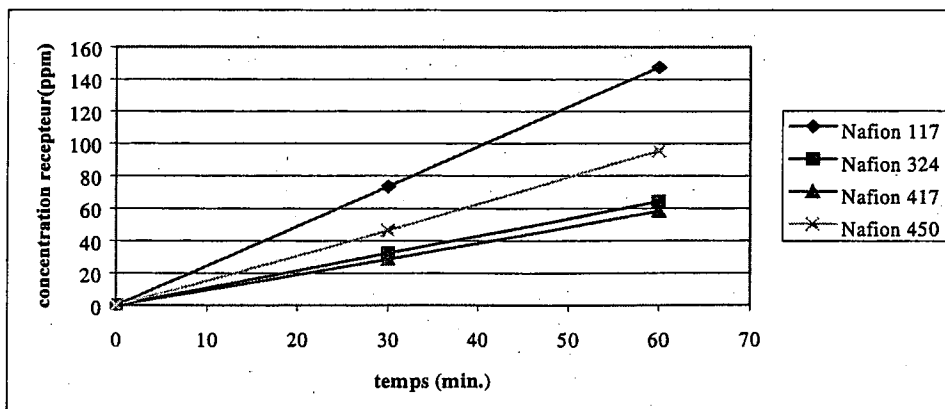


Fig. 8: Diffusion d'Ag⁺. Concentration en Ag⁺ dans le compartiment récepteur en fonction du temps.

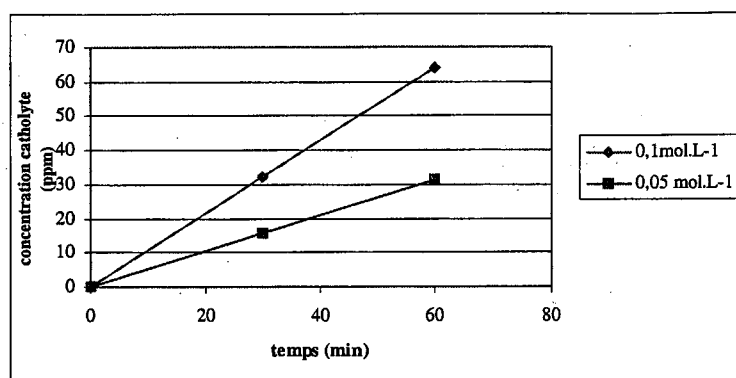


Fig. 9: Influence de [Ag⁺] sur la diffusion

3.7. Nombre de transport

3.7.1 Diffusion d'argent(I)

Le montage utilisé pour la détermination du nombre de transport de l'argent étant asymétrique (0,1 mol.L⁻¹ d'AgNO₃ dans le compartiment coté anode seulement), la diffusion a une contribution non négligeable dans le flux de cette espèce à travers la membrane.

3.7.1.1. Diffusion à travers les quatre membranes Nafion

Les expériences ont révélé des différences importantes dans les comportements des membranes vis à vis de la diffusion de l'argent (I). Il est aisé de les visualiser en se reportant à la figure 8.

Dans le tableau 7 sont répertoriées les valeurs des flux de diffusion mesurés de l'argent (I) à travers chacune des membranes étudiées.

Nafion 117	Nafion 324	Nafion 417	Nafion 450
0,37	0,16	0,14	0,24

Tableau 7: résultats exprimés en mmol.cm⁻².s⁻¹.

Il apparaît très clairement que la membrane Nafion 117 présente la plus forte diffusion d'argent. Les Nafion 324 et 417, quant à elles, ont un comportement qui minimise la diffusion d'argent.

3.7.1.2. Influence de la concentration en Ag(I)

Sans surprise, comme on peut le constater sur la figure 9 la diffusion d'argent est nettement supérieure (d'un facteur 2) avec une concentration de 0,1 mol.L⁻¹ qu'avec 0,05 mol.L⁻¹.

Les valeurs des flux de diffusion, exprimés en mmol.cm⁻².s⁻¹, pour la membrane Nafion 324 sont reportées dans le tableau 8.

AgNO ₃ 0,1M	AgNO ₃ 0,05M
0,16	0,08

Tableau 8

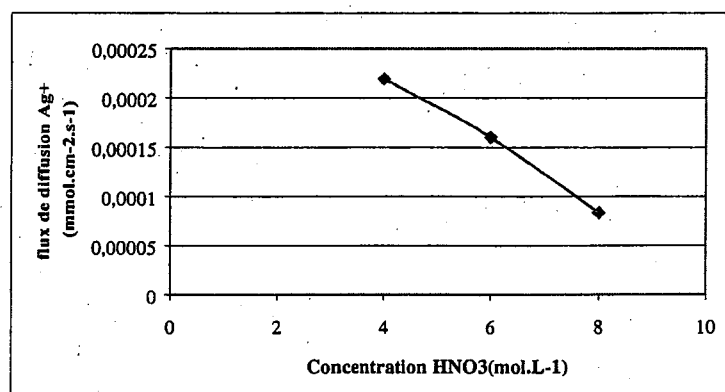


Fig. 10: diffusion Ag⁺: influence de la concentration d'acide nitrique.

3.7.1.3. Influence de la concentration d'acide

Comme l'illustre la figure 10, le flux de diffusion de l'argent (I) évolue à l'inverse de la concentration d'acide. Ce phénomène peut être dû à une modification de l'environnement de l'ion Ag^+ , ou à l'augmentation de la viscosité de la solution d'acide. Les valeurs de flux obtenues sont les suivantes tableau 9.

HNO ₃ 4N	6N	8N
0,22	0,16	0,09

Tableau 9 : résultats exprimés en $mmol.cm^{-2}.s^{-1}$

Dans la suite, pour calculer les nombres de transport, la contribution de la diffusion a été soustraite.

3.7.2. L'intensité

On note une augmentation du nombre de transport de l'argent avec des densités de courant plus élevées.

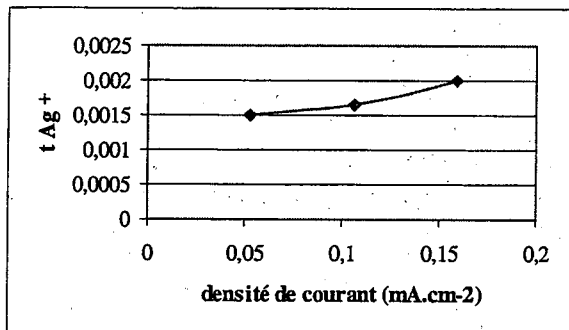


Fig. 11: Nombre de transport d' Ag^+ en fonction de l'intensité

Les valeurs obtenues sont répertoriées dans le tableau 10:

50 $mA.cm^{-2}$	100 $mA.cm^{-2}$	150 $mA.cm^{-2}$
$1,5.10^{-3}$	$1,65.10^{-3}$	$1,99.10^{-3}$

Tableau 10

Une diminution de la taille du nuage ionique entourant l'ion Ag^+ pourrait être à l'origine de l'augmentation de t_{Ag} avec l'intensité. Cette amincissement du nuage étant dû à une augmentation du nombre de collisions des entités ioniques.

3.7.3. La concentration d'acide nitrique

L'évolution est surprenante (cf. Fig. 12). Il était possible de s'attendre à ce que la courbe soit une droite décroissante en fonction de la concentration d'acide. En effet, l'ion H^+ est plus mobile que Ag^+ donc transportera préférentiellement le courant.

L'hypothèse que l'on peut avancer pour expliquer la tendance observée est que l'augmentation de t_{Ag^+} au delà de $[HNO_3]$ 6N est liée à une diminution de la conductivité de l'acide nitrique pour ces concentrations. L'argent pourrait ainsi prendre une part plus importante dans le transport du courant au dépend de H^+ .

Les nombres de transports ont toutefois des valeurs très proches les unes des autres. (cf. Tableau 11)

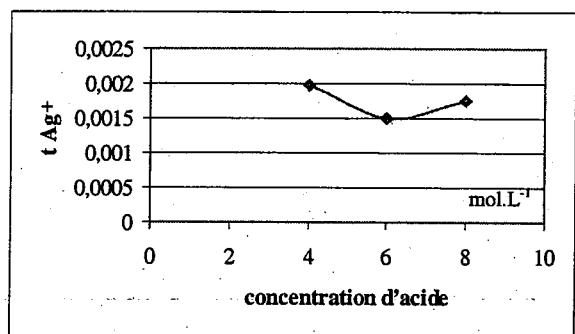


Fig. 12: Nombre de transport d' Ag^+ en fonction de la concentration d'acide nitrique.

HNO ₃ 4N	6N	8N
$1,9.10^{-3}$	$1,5.10^{-3}$	$1,7.10^{-3}$

Tableau 11: Valeurs de t_{Ag^+}

3.7.4. La concentration d'argent (I)

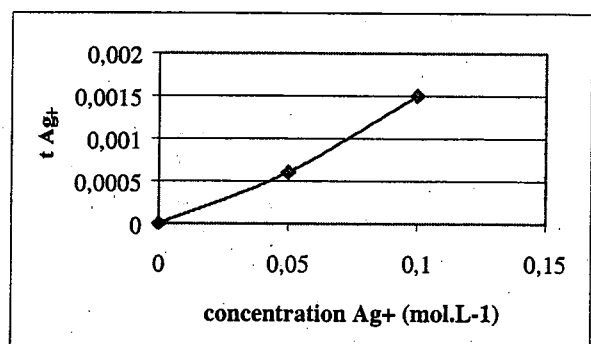


Fig. 13: Nombre de transport d' Ag^+ en fonction de la concentration d'argent(I) dans le compartiment donneur.

AgNO ₃ 0,05 M	AgNO ₃ 0,10 M
$0,60.10^{-3}$	$1,5.10^{-3}$

Tableau 12

Les résultats sont conformes aux attentes: plus la concentration en argent (I) est élevée plus ce

dernier prendra une part importante dans le transport du courant.

3.7.5. Comparaison des 4 membranes

Dans le tableau 13 sont répertoriés les nombres de transport de l'argent à travers les membranes étudiées dans les conditions acide nitrique 6N, AgNO_3 0,1 mol.L⁻¹ et une densité de courant de 50 mA.cm⁻².

Nafion 117	Nafion 324	Nafion 417	Nafion 450
$3,9 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$4,2 \cdot 10^{-3}$

Tableau 13

En accord avec les résultats obtenus précédemment, deux groupes se distinguent: les Nafion 117 et 450 d'une part avec un nombre de transport plus élevé que la moyenne et de l'autre les Nafion 324 et 417.

Dans tous les cas, il apparaît clairement que l'ion Ag^+ n'apporte qu'une contribution mineure au transport du courant.

Remarque: l'étude n'a pas porté sur le nombre de transport de l'argent (II). En effet, cet ion formant un complexe AgNO_3^+ en milieu nitrique concentré, il est trop volumineux pour traverser la membrane échangeuse d'ions et prend un part infinitésimale dans le transport des charges [4]. C'est pourquoi, il a été négligé ici.

3.8. Perte de sélectivité

Peu de points expérimentaux ont été relevés mais tous corroborent l'idée qu'une perte importante de sélectivité se manifeste à haute concentration. Les valeurs de perte de sélectivité des quatre membranes sont répertoriées dans le tableau ci-dessous.

[H ⁺]	Nafion 117	Nafion 324	Nafion 417	Nafion 450
4N	0,11	-	0,18	0,12
6N	0,19	0,20	-	-

Ces résultats semblent quelque peu surprenant tant la valeur de t_{NO_3} est élevée, dans la mesure où les membranes perfluorosulfoniques sont connues pour leur très bonne sélectivité : pour $[\text{H}^+] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, $t_{\text{NO}_3} = 0,004$! [7]. De même il apparaît qu'une différence importante existe entre les expériences à 4N et 6N.

La théorie de l'équilibre de Donnan suggère, en accord avec les observations, que plus la concentration de la solution augmentera plus la concentration de co-ion sera importante:

$$\frac{[C_{X^-}] \times \gamma_{\pm}}{[C_{X^-}]^m \times \gamma_{\pm}^m} = \sqrt{\frac{[C_{R^-}]^m}{[C_{X^-}]^m} + 1}$$

Où X⁻ est le co-ion

γ_{\pm} le coefficient d'activité ionique moyen

R⁻ site ionique de la membrane

et l'indice m pour les valeurs relatives à la membrane.

Dans notre cas, le phénomène peut être amplifié du fait de la présence d'acide nitrique moléculaire au sein de la membrane (hors du cadre de l'équilibre de Donnan) [4].

4. POURSUITE D'ETUDE

Deux caractérisations manquent pour compléter l'étude. Tout d'abord un test de résistance chimique est nécessaire pour estimer la durée de vie de la membrane dans les conditions agressives imposées pour son emploi (présence d'argent (II)).

D'autre part, le procédé de dégradation étant destiné à des composés radioactifs, un test de résistance aux radiations semble indispensable (principalement émissions α).

Il serait également intéressant de compléter les expériences de perte de sélectivité, pour avoir une idée plus précise du phénomène.

5. CONCLUSION

L'étude réalisée avait pour but une meilleure connaissance de l'influence des paramètres tels que la densité de courant, la concentration d'acide ou la concentration d'argent (I) sur les performances des membranes perfluorosulfoniques. Il est ainsi apparu que le flux électroosmotique est invariant dans les conditions envisagées et est le même pour toutes les membranes. A l'opposé, le nombre de transport de l'argent est dépendant par rapport à tous les paramètres étudiés mais conserve toujours une très faible valeur.

Parmi les quatre membranes analysées, deux groupes peuvent être formés. Un premier offre une résistance accrue aux transports de l'argent (I), et comprend les Nafion 324 et 417. Le deuxième, regroupant les Nafion 117 et 450, offre une moindre résistance au courant et présente une capacité d'échange supérieure.

Au vu de ces résultats, il apparaît que la membrane actuellement en place pour le procédé de dégradation à l'argent (II), la Nafion 324, n'est pas la mieux adaptée. Des 4 membranes testées, la Nafion 450 ressort comme la plus adéquate: capacité d'échange élevée, faible résistance électrique et bonne perméabilité. Elle sera préférée à la Nafion 117 pourtant tout aussi performante. La Nafion 450, bénéficiant d'un renforcement, est en effet beaucoup plus robuste.

Bibliographie

- [1] D.R. Lide, CRC Handbook of chemistry and physics, 78th edition, 1997.
- [2] D.F. Steele, Electrochemical destruction of toxic organic industrial waste, Platinum metal rev., 34(1), 10-14.
- [3] E. Cantrel, Electrodestruction des déchets organiques par l'Ag(II) en milieu nitrique, modélisation et amélioration du procédé, rapport interne SCK-CEN (1998).
- [4] S. Logette, C. Eysseric, P. Huguet, Oxidation by electrogenerated mediator: influence of perfluorosulfonic separator on process performance, J. Applied Electrochemistry 29 (1999) 371-381.
- [5] C. Heitner-Wirguin, Recent advances in perfluorinated membranes: structure, properties, and applications, J. Membrane Science 120 (1996) 1-33.
- [6] Membrane polymère échangeuse d'ions, caractérisation et méthode d'essais des membranes homopolaires, Norme française NF X 45-200.
- [7] S. Logette, C. Eysseric, G. Pourcelly, Selective permeability of a perfluorosulfonic membrane to different valency cations. Ion exchange isotherms and kinetics aspects, J. Membrane Science 144 (1998), 259-274.
- [8] United states patent application, 4938838, 1990.
- [9] J.P. Polar, A guide to corrosion resistance, Climax Molybdenum Company, Division of Metal Climac Inc., 1961
- [10] W. Davis, Jr, H.J. De Bruin, new activity coefficients of 0-100 per cent aqueous nitric acid, J. Inorg. Nucl. Chem. 26 (1964), 1069-1083.
- [11] M. Mulder, Basic principles of membranes technology, 2nd edition, Kluwer academic publisher, 1996
- [12] C. Gavach, Characterization of charged membranes.
- [13] J. Halim, F.N. Bechi, characterization of perfluorosulfonic acid membranes by conductivity and small angle X ray scattering, Electrochim. Acta, 1994, 39(8-9), 1303-1307.
- [14] T. Nguyen, J. Guante, Ion transport through polyperfluorosulfonic acid membranes, Mater. Res. Soc. Symp. Proc, 1989, 135(solid state ionics), 367-375.
- [15] S. Koter, C.H. Hamann, Characteristics of ion exchange membranes for electrodialysis on the basis of irreversible thermodynamics, J. Non-Equilib. Thermodyn., 1990, 15(4), 315-333.
- [16] D.F. Steele, Electrochemistry and waste disposal, Chemistry in Britain, 1991, 27(10), 915-918.

