

République Algérienne Démocratique et populaire  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Université des Sciences et de la Technologie d'Oran (USTO-MB)



**Faculté de Physique**

**Département de Physique énergétique**

Spécialité : physique

Option: physique médicale

**MEMOIRE**

**Présenté par**

**Mr: Charef Mustapha Abdeldjabar**

**Pour l'obtention du diplôme de DoctoratLMD**

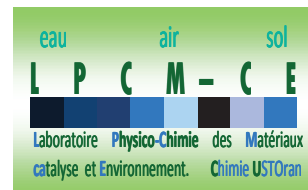
**Thème :**

**Spectroscopie d'impédance appliquée à la caractérisation des membranes utilisées dans la pile à combustible microbienne**

**Soutenu le.....Devant la commission composée de :**

Qualité	Nom et Prénoms	Grade	Etablissement
Président	M. BELASRI Ahmed	Professeur	USTO- MB
Rapporteur	M. KAMECHE Mostefa	Professeur	USTO-MB
Examineur	M.AKRETCHE Djamal	Professeur	USTHB- Alger
Examineur	Mme. HAMDACHE Fatima	Professeur	USTO- MB
Examineur	M. HOUARI Ahmed	Professeur	Univ .Tlemcen
Invité	M. INNOCENT Christophe	Chargé Recherche (HDR)	IEM-Université Montpellier 2

**Année universitaire : 2015-2016**



# *Dédicaces*

# *Dédicace*

*A mes parents,....*

*A ma femme, A mes frères, mes sœurs,...*

*A toutes ma famille,....*

*A tous mes amis,....*

*A ceux qui ont suivi ce travail avec grand intérêt et qui l'ont enrichi avec leurs conseils et leurs critiques constructives.*

*Je tiens à remercier tous les membres des laboratoires : chercheurs, techniciens et étudiants, que je ne peux pas malheureusement les citer individuellement, pour leurs bonnes humeurs, pour leurs esprits d'équipe.*

*Enfin, je voudrais remercier tous ceux et toutes celles qui, de près ou de loin, d'une manière ou d'une autre, ont participé à l'aboutissement de ce travail.*

# *Remerciements*

# Remerciements

En préambule à ce mémoire, nous remercions ALLAH qui nous aide et nous donne la patience et le courage durant ces longues années d'étude.

Ce travail a été effectué au laboratoire Physico-Chimie des Matériaux, Catalyse et Environnement de l'U.S.T.O dirigé par professeur Z. BOUBERKA que je remercie vivement pour avoir largement contribué, par la qualité de ses conseils et encouragements, à l'aboutissement de ce travail.

Ce travail de thèse a été encadré par Mr KAMECHE à qui j'exprime également ma profonde reconnaissance pour l'attention avec laquelle il a dirigé ce travail et pour les conseils judicieux qu'il m'a prodigués tout au long de l'élaboration de ce travail.

Je remercie Messieurs AKRETCHÉ Djamel Eddine, Professeur à l'USTHB-Alger et HOUARI Ahmed Professeur à l'UABB-Tlemcen, pour avoir bien voulu se détacher, pour quelque temps, de leurs activités très prenantes afin d'examiner ce travail et siéger dans ce jury.

J'exprime toute ma reconnaissance à madame HAMDACHE Fatima, Professeur à l'université des sciences et de la technologie (USTO-MB) d'Oran, pour l'honneur qui m'a fait pour examiner cette thèse.

Je remercie aussi monsieur BELASRI Ahmed, Professeur à l'université des sciences et de la technologie (USTO-MB) d'Oran d'avoir accepté la présidence du jury de cette soutenance.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Monsieur INNOCENT Christophe, chercheur permanent à l'Institut Européen des Membranes-Montpellier, de l'accueil au sein de son équipe bioénergie, pour le complément des expériences réalisées.

Je remercie aussi Monsieur H.HAMANI Maître de Conférence à l'université de SAIDA, pour avoir bien voulu se détacher, pour quelque temps, pour aider à la réalisation de ce travail ainsi que à la rédaction du manuscrit.

Ce projet a bénéficié du soutien financier des deux ministères des affaires étrangères Algérien et Français à travers le projet de coopération Tassili 2013-2017.

Je salue aussi très chaleureusement mes collègues chercheurs du laboratoire ainsi que le personnel technique pour l'ambiance familiale et l'aide.

Aussi, je n'oublie pas de remercier de tout mon coeur, ma femme et compagnon de vie sur son soutien à accomplir ce modeste travail.

Enfin j'adresse mes sincères remerciements à tous ceux qui ont contribué de pré ou de loin à l'élaboration de ce mémoire.

# *Résumé*

## Résumé :

La demande de sources d'énergie moins polluantes ont conduit la recherche à s'orienter vers le développement de nouveaux moyens de production d'énergie; les piles à combustibles microbiennes. Elles représentent aujourd'hui un enjeu considérable dans le cadre du développement des nouvelles énergies renouvelables. Dans ce contexte, le remplacement de catalyseurs métalliques par des catalyseurs biologiques est une voie prometteuse. Un système microbien à base de terreau de jardin a été appliqué à la production d'électricité. Les éléments les plus importants de cette biopile microbienne sont les électrodes et la membrane séparatrice. Dans le cadre de notre étude initiant la nouvelle thématique de recherche sur les piles à combustible microbiennes (PCM), nous nous sommes engagés sur deux voies : la membrane échangeuse d'ion et la biopile. Dans un premier temps, nous abordons la caractérisation de la membrane échangeuse de cations Nafion 117<sup>®</sup> par différentes voies en se basant sur une technique intéressante c'est la spectroscopie d'impédance à deux électrodes bloquantes. Dans un second temps, nous présentons la modification de la membrane Nafion 117<sup>®</sup> avec la poudre de carbone graphite afin d'étudier sa performance dans la biopile. Autrement dit, cette membrane modifiée peut être utilisée comme séparateur d'un côté, et comme électrode, d'un autre côté. Ensuite, nous l'avons comparée à une membrane Nafion 117<sup>®</sup> non modifiée. Les performances électriques obtenues avec la Nafion 117<sup>®</sup> modifiée sont quasiment deux fois plus élevée comparées à celles de la Nafion 117<sup>®</sup> vierge sans modification préalable. Ceci a été confirmé avec les techniques de caractérisation électrochimiques à savoir la voltamétrie cyclique et la spectroscopie d'impédance à trois électrodes. Par contre, malgré les faibles performances enregistrées avec la Nafion 117<sup>®</sup> modifiée comme électrode, cette dernière peut être utilisée comme bioanode dans la pile à combustible microbienne. A cet effet, quatre configurations de biopiles à base de terreau de jardin ont été proposées dans cette étude. La plus performante est celle où le maximum graphite est utilisé (soit dans la bioanode ou sur la membrane).

**Mots clés :** membrane Nafion 117<sup>®</sup>, pile à combustible microbienne, lixiviat de terreau, spectroscopie d'impédance à deux électrodes bloquantes



# *Table des matières*

# Tables des matières

**TABLES DES MATIÈRES :**

**INTRODUCTION GÉNÉRALE :**

## **PARTIE THÉORIQUE**

### **CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES MEMBRANES ECHANGEUSE D'IONS**

<b>I. INTRODUCTION :</b> .....	4
<b>II. LES MEMBRANES ECHANCHEUSE D'IONS : (MEI) :</b> .....	4
<b>II.1. GENERALITES :</b> .....	4
<b>II.2. LES MEMBRANES MONOFONCTIONNELLES (HOMOPOLAIRES) :</b> .....	4
<b>II.3. LES MEMBRANES BIFONCTIONNELLES:</b> .....	6
<b>III. PROPRIETES DES MEMBRANES ECHANGEUSE D'IONS :</b> ....	7
<b>III.1. EXCLUSION IONIQUE ET POTENTIEL DE DONNAN :</b> .....	8
<b>III.2. RESISTANCE ELECTRIQUE :</b> .....	10
<b>III.3. GONFLEMENT DES MEMBRANES :</b> .....	11
<b>III.4. CAPACITE D'ECHANGE :</b> .....	11
<b>III.5. PERMSELECTIVITE :</b> .....	11
<b>III.6. DIFFUSION ET AUTODIFFUSION :</b> .....	12
<b>IV. LES PROCEDES ELECTROMEMBRANAIRES:</b> .....	12
<b>IV.1.ELECTRODIALYSE CONVENTIONNELLE :</b> .....	12
<b>IV.2.ELECTRODIALYSE A MEMBRANE BIPOLAIRE :</b> .....	14
<b>IV.3. ELECTRODIALYSE A MEMBRANE: ELECTRO-ELECTRODIALYSE :</b>	15
<b>IV.4. ELECTRODEIONISATION :</b> .....	16
<b>V. APPLICATION DE L'ELECTRODIALYSE :</b> .....	16
<b>V.1. APPLICATION AU DESSALEMENT :</b> .....	17
<b>V.2. APPLICATION AGROALIMENTAIRE « TRAITEMENT DES JUS DE FRUITS : DESACIDIFICATION DE JUS DE FRUITS PAR ELECTRODIALYSE CONVENTIONNELLE ET BIPOLAIRE :</b> .....	18

<b>V.3. APPLICATION MEDICALE : ELIMINATION DE L'UREE :</b> .....	20
<b>V.4. APPLICATION ENERGETIQUE : PILES A COMBUSTIBLES :</b> .....	21
<b>VI. MEMBRANE ELECTROLYTE POLYMERE NAFION® POUR LA PILE A COMBUSTIBLE :</b> .....	22
<b>VI.1. IDENTIFICATION DE LA MEMBRANE NAFION®:</b> .....	22
<b>VI.2. ETUDE STRUCTURALE DE LA NAFION®:</b> .....	23
<i>VI.2.1. En milieu aqueux :</i> .....	23
<i>VI.2.2. En milieu solvant :</i> .....	25
<b>VI.3. COMPORTEMENT DE LA NAFION 117 EN MILIEU HYDRO-ORGANIQUE :</b> .....	27
<b>VII. LES LIMITES DU PROCEDE D'ELECTRODIALYSE:</b> .....	27
<b>VII.1. LA COURBE (I –V) ET LE PHENOMENE DE POLARISATION EN ELECTRODIALYSE :</b> .....	28
<b>VII.2. THEORIE CLASSIQUE DE LA POLARISATION DE CONCENTRATION :</b> .....	29
<i>VII.2.1. Principes de base :</i> .....	30
<i>VII.2.2. Dissociation de l'eau par les membranes échangeuses d'ions et la théorie de la dissociation :</i> .....	31
<i>VII.2.3. Réaction de dissociation de l'eau dans la couche de dissociation :</i> .....	32
<b>VIII. THEORIE DU TRANSPORT MEMBRANAIRE :</b> .....	33
<b>VIII.1. FORCE MOTRICE DU TRANSPORT :</b> .....	33
<b>VIII.2. DIFFUSION, LOI DE FICK :</b> .....	34
<b>VIII.3. EQUATION DE NERNST-PLANCK :</b> .....	35
<b>VIII.4. FLUX DE MIGRATION :</b> .....	35
<b>VIII.5.FLUX DE DIFFUSION :</b> .....	36
<b>IX. PHENOMENE DE LA POLARISATION DE CONCENTRATION :</b> .....	37
<b>X. DENSITE DE COURANT LIMITE :</b> .....	40
<b>XI. CONCLUSION :</b> .....	41

## CHAPITRE II : PRESENTATION GENERALE DE LA PILE A COMBUSTIBLE

<b>I.INTRODUCTION</b> :.....	42
<b>II. DIFFERENTS TYPES DE PILE A COMBUSTIBLE</b> :.....	44
<b>II.1. PILES A COMBUSTIBLE « HAUTE TEMPERATURE »</b> :.....	44
<i>II.1.1. Pile à combustible à oxyde électrolyte solide</i> :.....	44
<i>II.1.2. Pile à combustible à carbonate fondu (Molten Carbonate Fuel CellouMCFC)</i> :	45
<b>II.2. PILES A COMBUSTIBLE « BASSE TEMPERATURE »</b> :.....	46
<i>II.2.1. Pile à combustible alcaline ou AFC (Alkaline Fuel cell)</i> :.....	46
<i>II.2.2. Pile à combustible à acide phosphorique (PAFC)</i> :.....	47
<i>II.2.3. Pile à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC)</i> :.....	47
<b>III. PILE A COMBUSTIBLE A MEMBRANE ECHANGEUSE DE PROTONS (PEMFC)</b> :.....	48
<b>IV. PILES A COMBUSTIBLE BIOLOGIQUE</b> :.....	51
<b>IV.1. GENERALITES</b> :.....	51
<b>IV.2. CLASSIFICATION DES BIOPILES</b> :.....	51
<i>IV.2.1. Biopiles microbiennes</i> :.....	52
<i>IV.2.2. Biopiles à mitochondrie</i> :.....	53
<i>IV.2.3. Biopiles enzymatiques</i> :.....	53
<i>IV.2.4. Biopiles hybrides</i> :.....	56
<b>V. PRINCIPES ELECTROCHIMIQUE DE LA PILE A COMBUSTIBLE</b> : .....	57
<b>VI. TECHNOLOGIE DE LE PILE A COMBUSTIBLE MICROBIENNE</b> :.....	61
<b>VI.1.CATALYSEURS: BIOFILMS ELECTRO-ACTIFS (EA)</b> :.....	62
<i>VI.1.1. Notions de biofilms</i> :.....	62
<b>VI.2.TRANSFERT EXTRA-CELLULAIRE D'ELECTRONS (TEE)</b> :.....	64
<b>VI.3. CONSTITUANTS DES PILES MICROBIENNES</b> :.....	67
<b>VI.4.BIOCONVERSIONS LORS LA PRODUCTION D'ELECTRICITE</b> :.....	68
<b>VII. CONCLUSION</b> :.....	70

## **PARTIE EXPERIMENTALE**

### **CHAPITRE III : TECHNIQUES DE CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE ET D'ANALYSE**

<b>I. INTRODUCTION :</b> .....	71
<b>II. TECHNIQUE DE CARACTERISATION DE LE MEMBRANE ECHANGEUSE D'ION :</b> .....	73
<b>II.1. CAPACITE D'ECHANGE :</b> .....	73
<b>II.2. NOMBRE DE TRANSPORT DE CONTRE-IONS :</b> .....	73
<i>II.2.1. Détermination du nombre de transport par la méthode de HITTORF :</i> .....	74
<i>II.2.2. Mesure du nombre de transport du contre-ion :</i> .....	75
<b>II.3. ETUDE VOLTAMPEROMETRIQUE DE LA MEMBRANE ET DISPOSITIF EXPERIMENTAL DE L'ANALYSE :</b> .....	76
<b>II.4. SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE A ELECTRODES BLOQUANTES :</b> ...	77
<i>II.4.1. Montage expérimental :</i> .....	79
<b>III. TECHNIQUES DE CARACTERISATION ELECTROCHIMIQUES DE SUIVI DES PILES :</b> .....	83
<b>III .1. EVOLUTION DE LA TENSION DE LA PILE, DU POTENTIEL DE L'ANODE ET DU POTENTIEL DE LA CATHODE DANS LE TEMPS :</b> .....	83
<i>III.1.1. Courbes de puissance et courbes de polarisation :</i> .....	84
<b>III.2. VOLTAMETRIE CYCLIQUE :</b> .....	85
<b>III.3. SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE ELECTROCHIMIQUE A TROIS ELECTRODES:</b> .....	87
<b>IV.CONCLUSION :</b> .....	89

## CHAPITRE IV : MATERIEL ET METHODES

<b>I. INTRODUCTION :</b> .....	90
<b>II. MEMBRANE NAFION 117<sup>®</sup> :</b> .....	90
<b>II.1. STRUCTURE, NATURE ET SYNTHESE :</b> .....	90
<b>II.2. MESURE DE LA CAPACITE D'ECHANGE CATIONIQUE MEMBRANAIRE :</b> .....	92
<b>II.3.MESURE DU NOMBRE DE TRANSPORT :</b> .....	92
<i>II.3.1.Description de la cellule de Hittorf et du dispositif expérimental :</i> .....	92
<b>II.4. ANALYSES :</b> .....	94
<i>II.4.1. Electrode spécifique du cuivre :</i> .....	94
<i>II.4.2.Electrode de référence Ag/AgCl:</i> .....	95
<i>II.4.3.Mise en route de l'électrode :</i> .....	95
<i>II.4.4.Procédure de mesure :</i> .....	96
<i>II.4.5.Equation de Nernst : détermination de la concentration du cuivre :</i> .....	96
<i>II.4.6.Dispositif expérimental et mode opératoire :</i> .....	98
<i>II.4.7.Préparation des solutions étalons :</i> .....	99
<i>II.4.8.Calibration et mesures :</i> .....	99
<b>II.5.ETUDE VOLTAMPEROMETRIQUE:</b> .....	99
<i>II.5.1. Description de la cellule symétrique :</i> .....	99
<i>II.5.2. Mode opératoire :</i> .....	101
<i>II.5.3. Préparation des électrodes d'Ag/AgCl :</i> .....	101
<b>II.6.SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE AVEC ELECTRODES BLOQUANTES :</b> .....	102
<b>III. Pile à combustible microbienne:</b> .....	104
<b>III.1.SOURCES DE BIOCATALYSEURS DES BIOPILES:</b> .....	104
<i>III.1.1.Lixiviat du terreau de jardin:</i> .....	104
<b>III.2.MONTAGE EXPERIMENTAL DE LA CELLULE DE LA PACM :</b> .....	105
<i>III.2.1.Design :</i> .....	105
<b>III.3.MATERIAUX D'ELECTRODES :</b> .....	108
<i>III.3.1.Anode:</i> .....	108
<i>III.3.2.Cathode :</i> .....	109
<b>III.4.MEMBRANE:</b> .....	110

<b>III.5.COMBUSTIBLE (SUBSTRAT) ACETATE DE SODIUM:</b> .....	110
<b>III.6. ELECTROLYTE (ANOLYTE ET CATHOLYTE) :</b> .....	110
<b>III.7. CIRCUIT EXTERNE :</b> .....	111
<b>III.8. REACTION :</b> .....	111
<b>III.9.PROTOCOLES DE CARACTERISATION ET TECHNIQUES</b>	
<b>ELECTROCHIMIQUES:</b> .....	112
<i>III.9.1.Voltammétrie cyclique :</i> .....	112
<i>III.9.2.Spectroscopie d'impédance électrochimique à trois électrodes (SIE) :</i> .....	115
<b>IV. PROTOCOLE DE MODIFICATION DE LA MEMBRANE PAR</b>	
<b>UN DEPOT DE POUDRE DE CARBONE :</b> .....	119
<b>IV.1. MODIFICATION CHIMIQUE :</b> .....	119
<b>V. COMPARAISON ENTRE PLUSIEURS BIOPILES</b>	
<b>MICROBIENNES:</b> .....	121
<b>V.1. PREMIERE BIOPILE:</b> .....	121
<b>V.2. DEUXIEME BIOPILE:</b> .....	121
<b>V.3. TROISIEME BIOPILE: :</b> .....	121
<b>V.4.QUATRIEME BIOPILE: :</b> .....	121
<b>VI. CONCLUSION:</b> .....	122

## **CHAPITRE V : RESULTATS ET DISCUSSION**

<b>I. INTRODUCTION :</b> .....	123
<b>II. CAPACITE D'ECHANGE :</b> .....	123
<b>II.1.METHODE DE CALCUL :</b> .....	123
<b>II.2. SOLUTIONS INDIVIDUELLES (H<sup>+</sup>), (NA<sup>+</sup>), (K<sup>+</sup>) :</b> .....	123
<b>II.3. SOLUTION MIXTE (H<sup>+</sup>, NA<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>) :</b> .....	124
<b>II.4. SOLUTION MIXTE (H<sup>+</sup>, NA<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, LIXIVIAT+ ACETATE DE SODIUM) :</b>	124
<b>III. CARACTERISATION VOLTAMPEROMETRIQUE DE LA</b>	
<b>MEMBRANE ECHANGEUSE DE CATION NAFION 117<sup>®</sup> DANS</b>	
<b>UN MILIEU AQUEUX :</b> .....	125

<b>III.1. CONFIGURATION DE LA CELLULE D'ETUDE :</b> .....	125
<b>III.2. CARACTERISATION DE LA NAFION 117<sup>®</sup> DANS UN MILIEU SULFATES :</b> .....	125
<i>III.2.1. En présence de l'électrolyte H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> :</i> .....	125
<i>III.2.2. En présence de l'électrolyte CuSO<sub>4</sub> :</i> .....	126
<i>III.2.3. En présence de l'électrolyte K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> :</i> .....	126
<i>III.2.4. En présence de l'électrolyte Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> :</i> .....	127
<i>III.2.5. Les méthodes graphiques pour la détermination de la densité de courant limite :</i> .....	128
<i>III.2.6. Récapitulatif des résultats obtenus à partir des courbes I-V avec la membrane Nafion 117<sup>®</sup> :</i> .....	130
<b>III.3. ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA MASSE MOLAIRES DU CONTRE-ION :</b> .....	134
<b>IV. MESURE DU NOMBRE DE TRANSPORT DU CONTRE -ION :</b>	136
<b>IV.1. CARACTERISATION DE LA MEMBRANE NAFION 117<sup>®</sup>DANS LE MILIEU AQUEUX :</b> .....	136
<b>V. SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE A ELECTRODES BLOQUANTES APPLIQUE POUR LA CARACTERISATION DE LA MEMBRANE NAFION 117<sup>®</sup> :</b> .....	137
<b>V.1.ANALYSE CONDUCTIMETRIQUE :</b> .....	142
<b>V.2.FONCTION DIELECTRIQUE COMPLEXE :</b> .....	143
<b>VI. CARACTERISATION VOLTAMPEROMETRIQUE DE LA MEMBRANE NAFION 117<sup>®</sup> INTEGREE DANS UNE PILE A COMBUSTIBLE MICROBIENNE :</b> .....	145
<b>VI.1.EN PRESENCE DE L'ELECTROLYTE KCL :</b> .....	145
<b>VI.2.EN PRESENCE DE L'ELECTROLYTE ACETATE DE SODIUM :</b> .....	146
<b>VI.3.EN PRESENCE D'ACETATE DE SODIUM + LIXIVIAT DE TERREAUX DE JARDIN :</b> .....	146
<b>VI.4.EN PRESENCE DE LIXIVIAT DE TERREAUX DE JARDIN :</b> .....	147
<b>VI.5.RECAPITULATIF DES RESULTATS OBTENUS A PARTIR DES</b>	



<b>COURBES I-V DE LANAFION 117<sup>®</sup> :.....</b>	<b>148</b>
<b>VII.CARACTERISATION DES PILES A COMBUSTIBLE MICROBIENNE :.....</b>	<b>151</b>
<b>VII.1.LES COURBES DE POLARISATION DES PILES A COMBUSTIBLE MICROBIENNE PCM1 ET PCM2 :.....</b>	<b>153</b>
<b>VII.2.COURBE DE SUIVI DE LA STABILITE DES PILES A COMBUSTIBLE MICROBIENNE PCM1 ET PCM2 :.....</b>	<b>154</b>
<b>VII.3.CARACTERISATION VOLTAMPEROMETRIQUE DE LA MEMBRANE NAFION 117<sup>®</sup> VIERGE ET LA MODIFIEE AVEC DU CARBONE :.....</b>	<b>155</b>
<b>VII.4.LA VOLTAMETRICYCLIQUE DE LA MEMBRANE NAFION<sup>®</sup> :.....</b>	<b>157</b>
<b>VII.5.SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE A TROIS ELECTRODES DE LA MEMBRANE NAFION 117 VIERGE ET LA MODIFIEE AVEC DU CARBONE :.....</b>	<b>158</b>
<b>VII.6.UTILISATION DE LA MEMBRANE NAFION 117<sup>®</sup> MODIFIEE AVEC DU CARBONE COMME BIOANODE DANS LES BIOPILE :.....</b>	<b>160</b>
<b>VII.7.COURBE DE SUIVI DE LA STABILITE DES PILES A COMBUSTIBLE MICROBIENNE PCM3 ET PCM4 :.....</b>	<b>161</b>
<b>VII.8.LES COURBES DE POLARISATION DES PILES A COMBUSTIBLE MICROBIENNE PCM1 ET PCM2 :.....</b>	<b>162</b>
<b>VIII. CONCLUSION :.....</b>	<b>163</b>
<b>CONCLUSION GENERALE :.....</b>	<b>166</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES :.....</b>	<b>167</b>

# *Introduction générale*

## **Introduction générale**

Depuis une quarantaine d'années, les procédés à membranes échangeuses d'ions (MEI), prennent de plus en plus d'importance dans divers domaines tels que l'industrie chimique, l'industrie pharmaceutique, la médecine, la dépollution et la protection de l'environnement, l'industrie agroalimentaire, la production et le stockage de l'énergie, le traitement d'effluents liquides, le recyclage des eaux résiduaires, la production d'eau potable à partir de sources naturelles, l'électrosynthèse organique ou minérale... L'intérêt majeur de l'utilisation de ces procédés est dû essentiellement à des avantages par rapport aux procédés conventionnels, tels que la précipitation, la distillation, la déshydratation de mélanges azéotropiques... En général, les procédés électromembranaires sont plus efficaces, plus économiques, et écologiquement plus propres. Néanmoins, les techniques membranaires restent parfois plus onéreuses en investissement et/ou en entretien que certaines techniques conventionnelles, ce qui a sans doute limité la généralisation de leurs applications.

Parmi les procédés électromembranaires qui utilisent ces membranes à échange ionique MEI, nous citons : l'électrodialyse (ED) et l'électro-électrodialyse (EED), qui représentent des solutions innovatrices pour plusieurs applications telles que : le traitement d'effluents avec des possibilités de valorisation des produits et obtention des rejets finaux, dont les compositions sont conformes aux normes officielles ; la désacidification des jus de fruits pour améliorer leur goût ; ...etc.

En utilisant ces procédés, il est souhaitable de travailler à une densité de courant élevée afin de réaliser une séparation ou concentration rapide avec la plus faible surface effective possible de la membrane. Cependant, dans la pratique, l'augmentation du courant de fonctionnement du procédé est limitée par l'apparition du phénomène de polarisation de concentration (polarisation primaire) et /ou de colmatage (polarisation secondaire).

Donc, la principale limite de ces procédés est liée aux phénomènes de polarisation : primaire avec une augmentation de la résistance électrique du système ou secondaire avec un colmatage, qui cause une modification quasi-totale de la membrane. Toute polarisation entraîne une augmentation de la résistivité du système (chute de courant  $I$  électrique), une diminution de la capacité d'échange ionique (rendement de migration) et altération de la membrane, soit de façon réversible ou irréversible. Dans certaines conditions, le colmatage risque de se former irréversiblement à l'intérieur de la membrane. Dans ce cas, la membrane ne peut plus être utilisée et doit être remplacée. Le colmatage peut, par conséquent, occasionner l'arrêt du procédé pour faire des rinçages et le démontage éventuel de

l'empilement membranaire et, dans le pire des cas, le remplacement de certaines des membranes. Étant donné les coûts induits par ces problèmes, l'intérêt de caractériser le phénomène de colmatage afin de le prévenir ou même l'éviter, constitue une priorité.

Afin d'étudier ces deux types de polarisation, la voltampérométrie est couramment utilisée pour caractériser le transport ionique à travers une membrane échangeuse d'ions.

En effet, cette méthode consiste à étudier des courbes courant – potentiel qui permettent d'évaluer les résistances ioniques de la membrane équilibrée avec un électrolyte, et par conséquent, déterminer la densité du courant limite.

L'objectif de ce travail se divise en deux parties :

D'une part, de fournir quelques informations supplémentaires sur le phénomène de polarisation de concentration, par la méthode voltampérométrique. Pour cela, la membrane commerciale échangeuses d'ions, notamment Nafon117<sup>®</sup> (cationique) a été utilisée. Les courbes de courant - voltage obtenues dans cette expérience, ont été déterminées en présence de différentes solutions électrolytiques et à différentes concentrations. Les résultats obtenus conduisent à visualiser l'influence de différents paramètres tels que nombre de charges du contre-ion, sa masse, ainsi que sa concentration, sur la résistance transmembranaire et sur la valeur de la densité de courant limite.

D'autre part la modification de la membrane Nafion<sup>®</sup> et utilisation de cette membrane dans des piles à combustibles microbiennes pour augmenter l'énergie de ces dernières et une brève description des techniques électrochimiques couramment utilisées pour la caractérisation des piles à combustible.

Le présent manuscrit est constitué de deux parties : théorique et expérimentale, comme suit :  
pleine

La partie théorique est constituée de deux chapitres. Le premier chapitre est entièrement consacré à une synthèse bibliographique dans laquelle nous passons en revue quelques généralités sur les membranes échangeuses d'ions, leurs principales caractéristiques et propriétés physico-chimiques, ainsi que leurs applications industrielles, et nous décrivons la théorie du transport ionique à travers une membrane échangeuse d'ions et le phénomène de polarisation de concentration. Dans le deuxième chapitre nous avons fait une présentation générale de la technologie des piles à combustible avec une brève description des techniques électrochimiques couramment utilisées pour la caractérisation des piles à combustible.

La partie expérimentale est constituée à son tour de trois chapitres. Dans le premier chapitre, nous entamons les techniques expérimentales de caractérisation physico-chimique des membranes échangeuses d'ions et les piles à combustible, Dans le deuxième chapitre, nous décrivons le dispositif expérimental et les méthodes pour étudier les membranes et les biopiles. Dans le dernier chapitre, nous présentons les résultats des courbes courant – tension qui ont été obtenus avec toutes les membranes étudiées. et les courbes de puissance et les courbes de polarisation

# *Partie théorique*

# *CHAPITRE I*

## *Généralités sur les membranes échangeuses d'ions*

## **I. Introduction :**

La pollution et le réchauffement climatique sont deux sujets de préoccupation importants dans les pays industrialisés. La chute des réserves mondiales de pétrole rend le climat économique international incertain. Plusieurs solutions peuvent être envisagées pour minimiser ces problèmes. À cet effet, l'utilisation de systèmes électrochimiques comprenant des membranes échangeuses d'ions peuvent contribuer à trouver des solutions alternatives pour réduire l'émission de CO<sub>2</sub> et le réchauffement climatique. Par exemple, une membrane échangeuse d'ions est une composante essentielle des piles à combustible qui est une sérieuse candidate au remplacement des moteurs à combustion interne conventionnels.

La membrane Nafion<sup>®</sup> est une membrane échangeuse de cations très largement utilisée. Cette membrane, aussi appelée électrolyte polymère, est couramment appliquée pour la récupération des ions métalliques dans l'eau, l'électrolyse de l'eau et de solutions de chlorure de sodium ainsi que dans les batteries en raison de sa bonne sélectivité ionique, sa stabilité chimique et son excellente conductivité ionique.

## **II. Les membranes échangeuses d'ions (MEI) :**

### **II.1. Généralités :**

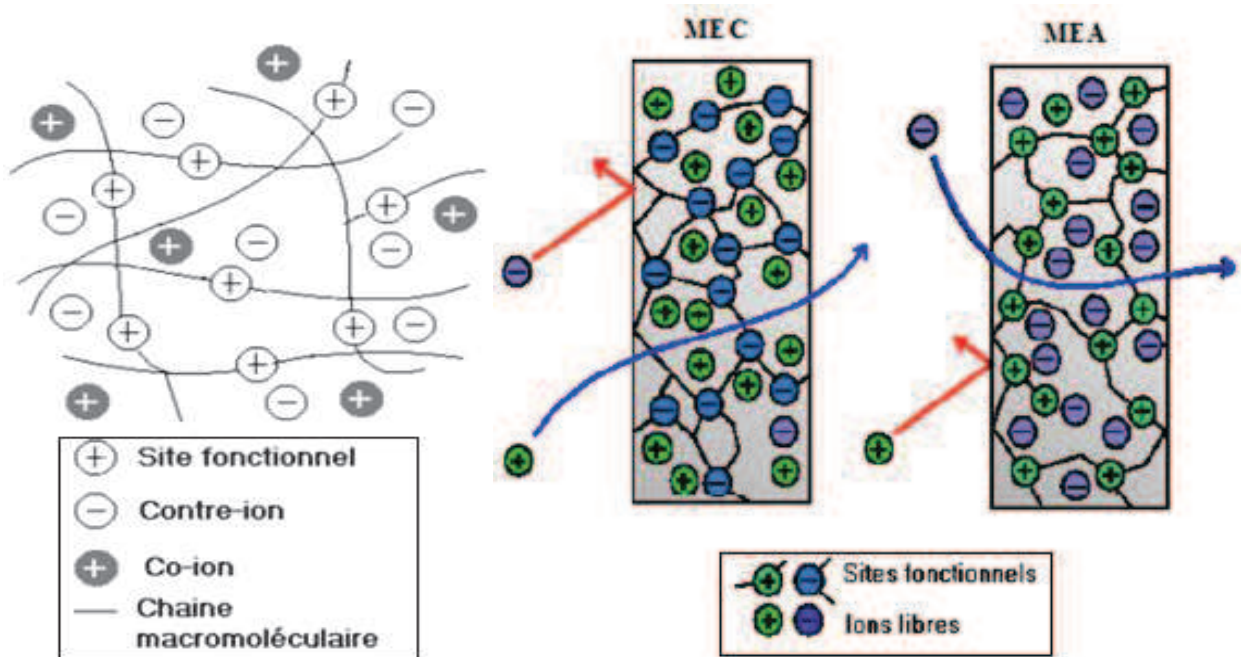
Les membranes échangeuses d'ions sont constituées d'une matrice polymère fonctionnalisée par des entités ioniques. Elles peuvent être obtenues à partir de résines échangeuses d'ions de très fine granulométries mélangées à un liant pour former un gel qui enduit sur une trame et un réseau tridimensionnel insoluble : ces membranes sont dites hétérogènes [1,2]. Les membranes non poreuses, faites de gels denses ayant une charge positive (échangeuses d'anions) ou négative (échangeuses de cations). Elles sont classées en deux catégories: homopolaires et bipolaires.

### **II.2. Les membranes monofonctionnelles (homopolaires):**

Les membranes homopolaires ne contiennent qu'un seul site échangeur d'ions ; elles peuvent être cationiques ou anioniques. Les membranes échangeuses de cations ou cationiques (MEC) contiennent des groupes fonctionnels chargés négativement tels que SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, PO<sub>3</sub><sup>-</sup>, COO<sup>-</sup>. Tandis que les membranes échangeuses d'anions ou anioniques (MEA), ne portent que des sites chargés positivement tels que NH<sub>3</sub><sup>+</sup>, RNH<sub>2</sub><sup>+</sup>, R<sub>3</sub>N<sup>+</sup>.



- Les ions échangeables, appelés contre ions, sont de signe opposé aux groupes fonctionnels fixés sur le matériau et peuvent circuler de site en site.
- Les groupes fonctionnels sont appelés ions fixés, les ions de même signe ; appelés co-ion sont rejetés de la membrane par répulsion électrostatique. Mais, une forte concentration de la solution au contact de la membrane amène parfois certains d'entre eux à tout de même y pénétrer figure I.1.



**Figure I.1:** Structure d'une membrane échangeuse d'ions : Exemples de MEA et MEC.

Les groupements échangeurs les plus utilisés dans les MEI sont répertoriés dans le tableau I.1.

**Tableau I.1** : Groupements fonctionnels les plus couramment dans les MEI.

Type de membrane	Nature de groupement ionique	Caractère conféré à la membrane
MEC	Sulfonique : $-\text{SO}_3^-$	Acide fort
	Carboxylique : $-\text{CO}_2^-$	Acide faible
	Arsonique : $-\text{AsO}_3^{2-}$	Acide faible
MEA	Alkyl ammonium : $-\text{NR}_3^+$	Base forte
	Vinylpyridinium : $-\text{C}_5\text{H}_4\text{NH}^+$	Base faible
	Alkyl phosphonium : $-\text{PR}_3^+$	Base faible

Les membranes homopolaires appartiennent à deux grandes catégories, selon le procédé de leur synthèse : les membranes hétérogènes et homogènes.

### **I1.3. Les membranes bifonctionnelles:**

Ce sont des échangeurs hétérogènes qui portent à la fois des sites échangeurs chargés positivement et négativement. On distingue trois types:

#### **a. Membranes mosaïque:**

Ce sont des échangeurs hétérogènes constitués d'une juxtaposition de sites chargés positivement et négativement perpendiculaire au plan de la membrane.

#### **b. Membranes amphotères:**

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

#### **c. Les membranes bipolaires:**

Elles sont constituées de deux matériaux échangeurs d'ions de polarités différentes. Une des faces est perméable aux anions, alors que l'autre est perméable aux cations. Sous l'effet d'un champ électrique, l'eau pénètre dans la zone interfaciale de la membrane et se dissocie en ion  $\text{H}^+$  et  $\text{OH}^-$ . Ceux-ci sont alors respectivement extraits par les faces échangeuses de cations et d'anions figure I.2.

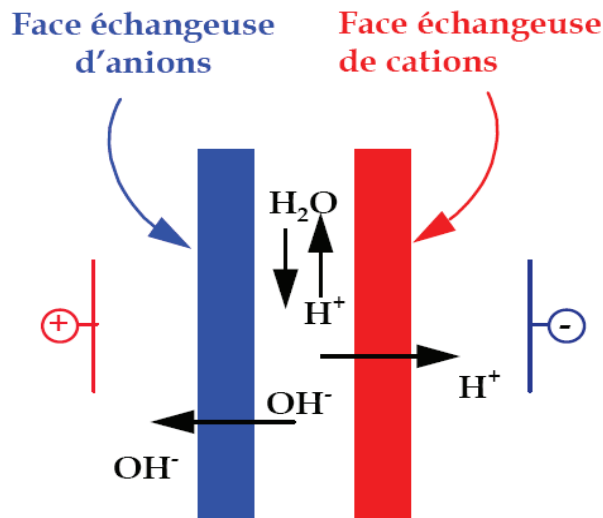


Figure I.2 : Schéma d'une Membrane bipolaire [3].

### III. Propriétés des membranes échangeuses d'ions :

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

❖ Les propriétés structurales comprennent :

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

❖ Les propriétés mécaniques

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

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

### III.1. Exclusion ionique et potentiel de DONNAN :

Prenons l'exemple d'une membrane échangeuse de cations pour expliquer le phénomène de répulsion électrostatique. En effet, pour une membrane cationique, les anions fixés sur la matrice polymère sont en équilibre (pour assurer l'électro neutralité obligatoire de la membrane) avec les cations mobiles (contre-ions). De ce fait, les anions libres contenus dans l'électrolyte (co-ions) sont presque totalement rejetés de la membrane. Ce rejet est appelé exclusion de DONNAN [4]. L'exclusion ionique crée une différence de potentiel électrique entre la membrane et la solution diluée adjacente: le potentiel de DONNAN. Du fait de la concentration des charges fixes négatives, comparativement plus grande dans la membrane, les cations ont une concentration plus élevée dans la membrane que dans la solution adjacente. Par contre, la concentration des co-ions est supérieure dans la solution par rapport à la membrane (exclusion de DONNAN). Il apparaît donc une différence de concentration des anions et des cations entre la membrane (riche en cations) et la solution (riche en anions).

Puisque l'électro-neutralité est requise en tout point de la membrane et de la solution, la diffusion des ions entraîne la création d'un espace de charges qui vient empêcher le gradient de concentration. Un équilibre s'établit ainsi entre la tentative de diffusion d'un côté et l'établissement d'une différence de potentiel de l'autre figure I.3.

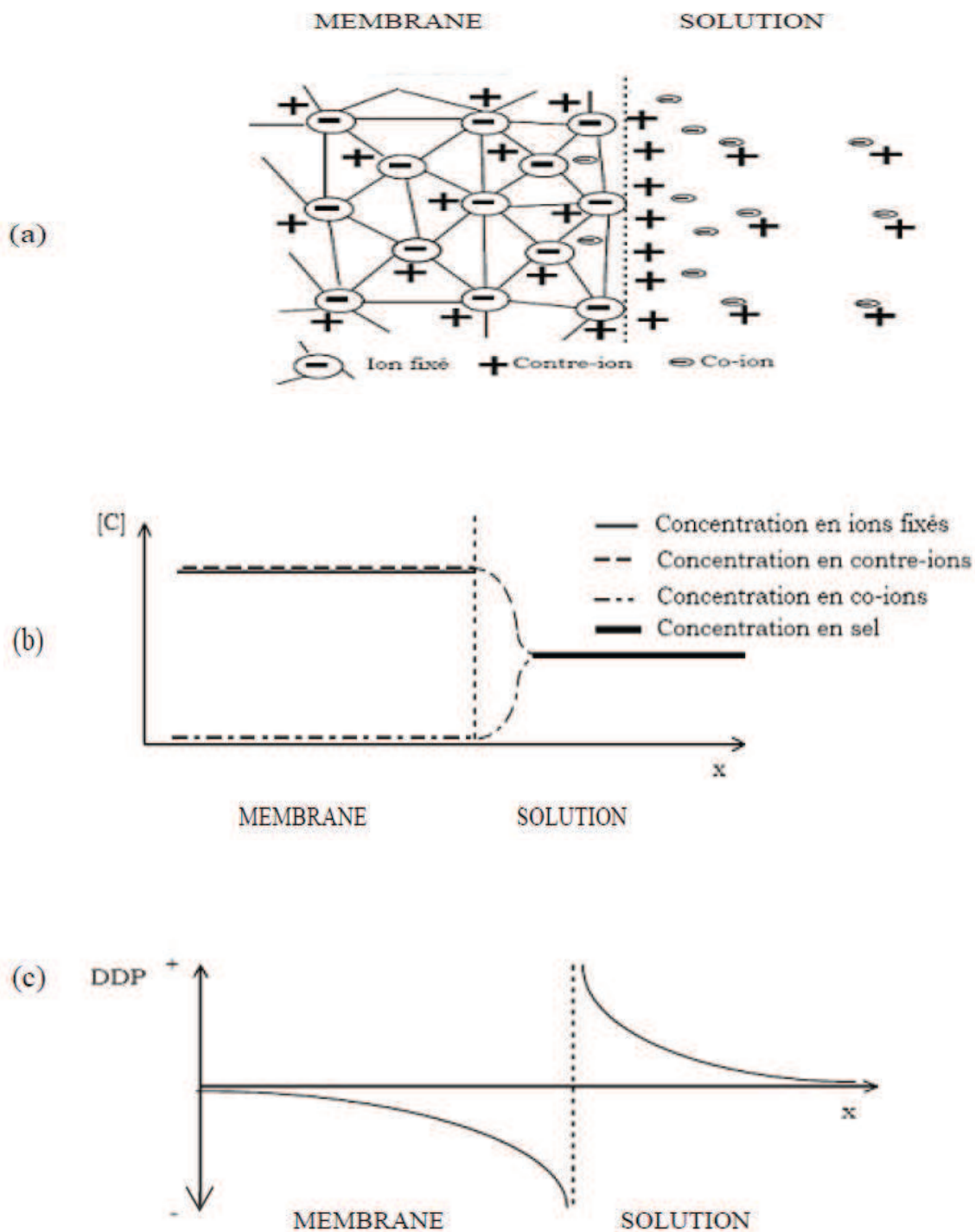


Figure I.3 : Schéma illustrant :

- (a) la distribution des ions entre la solution et la membrane échangeuse de cations ;
- (b) le profil de concentration; (c) le potentiel de Donnan à l'interface membrane-solution.

### III.2. Résistance électrique :

La résistance électrique de la membrane doit être la plus faible possible pour ne pas entraîner une trop grande consommation d'énergie électrique. En effet, dans les procédés électromembranaires, une trop forte résistance électrique des membranes entraîne des chutes ohmiques élevées et constitue un obstacle économiquement rédhibitoire.

Dans les MEI, la conductivité est assurée par le déplacement des ions mobiles : celui des contre-ions lorsqu'on travaille à faible concentration, auquel s'ajoute celui des co-ions lorsqu'on travaille à plus forte concentration.

La conductivité de la MEI dépend de trois paramètres [5]:

- Sa structure (taux de réticulation, taux de greffage).
- La concentration de la solution dans laquelle la membrane est équilibrée.
- La nature de l'électrolyte (valence et taille des contre ions) [6].
- La température (la mobilité des contre ions et par conséquent la conductivité de la membrane augmente avec la température).

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

$$K = \frac{d}{R_m \cdot S} \quad (I.1)$$

où  $d$  est l'épaisseur de la membrane en cm,  $S$  sa surface en  $\text{cm}^2$  et  $R_m$  sa résistance électrique en  $\Omega$ .  $K$  a donc pour unité  $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ .

Si l'on assimile la membrane à un polyélectrolyte, la conductivité d'une MEI contenant un électrolyte  $M^+A^-$  totalement dissocié s'exprime par la relation suivante [7] :

$$K = F [\bar{u}_+ \bar{c}_+ + \bar{u}_- \bar{c}_-] \quad (I.2)$$

Où  $\bar{u}_+$  et  $\bar{u}_-$  ( $\text{m}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ ) représentent les mobilités des ions  $M^+$  et  $A^-$ .

### **III.3. Gonflement des membranes :**

Les MEI sont des matériaux insolubles, mais comme leur réseau macromoléculaire est lacunaire et contient des fonctions hydrophiles (sites échangeurs d'ions), les ions mobiles et le solvant peuvent pénétrer à l'intérieur et provoquer un gonflement. Ce phénomène de gonflement des échangeurs d'ions s'explique par la tendance des ions fixes et mobiles. En phase aqueuse, les principaux paramètres qui favorisent le gonflement sont : un faible taux de réticulation, un fort caractère hydrophile du site échangeur d'ion, une forte capacité d'échange, une solvatation importante, une faible valence des contre-ions et une faible concentration de la solution externe. La teneur en eau (le taux de gonflement) peut être exprimée en nombre de molécules d'eau par site ionique ou en masse d'eau par gramme de membrane sèche. Expérimentalement la masse de l'eau dans la membrane est obtenue par la différence entre la masse de la membrane humide et sa masse après séchage à l'étuve jusqu'à l'invariance de sa masse [7].

### **III.4. Capacité d'échange :**

La capacité d'échange représente le nombre de groupements fonctionnels que contient un échangeur d'ions par unité de masse de l'échangeur déshydraté. La valeur de la capacité d'échange est théoriquement en relation avec le nombre de sites greffés au sein de la membrane. En réalité, la valeur de cette capacité d'échange peut varier selon l'électrolyte en fonction de paramètres d'ordre stérique contrôlant l'accessibilité des sites fonctionnels de l'ion échangeable. Ces paramètres sont par exemple le taux de gonflement et de réticulation du faisceau macromoléculaire de la membrane ainsi que la taille des contre-ions échangés [8].

### **III.5. Permselectivité :**

La permselectivité d'une membrane est l'une de ses propriétés les plus importantes. Une MEI séparant deux solutions électrolytiques est dite permsélective : elle favorise le passage des contre ions d'un compartiment à l'autre par rapport aux co-ions. La permselectivité n'est pas une constante caractéristique de la membrane, mais dépend de la nature des électrolytes, de la différence de concentration entre les solutions et de la force motrice de transfert [9].

**III.6. Diffusion et autodiffusion :**

En l'absence de champ électrique, une MEI séparant deux solutions de concentrations différentes de part et d'autre de la membrane, le transfert ionique qui s'effectue du compartiment le plus concentré vers le compartiment le moins concentré s'appelle la diffusion ionique. Lorsque les concentrations des solutions sont identiques de part et d'autre de la membrane, il subsiste un flux d'autodiffusion des espèces ioniques qui s'effectue tout en respectant un bilan de transfert de matière nul à travers la membrane.

**IV. Les procédés électromembranaires :**

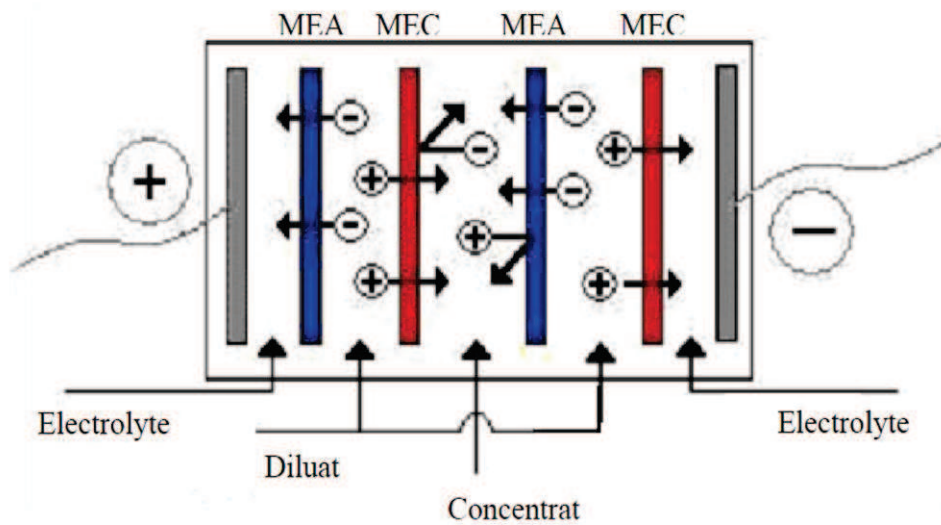
Les techniques électro-membranaires voient depuis quelques années leurs champs d'applications potentielles s'élargir de façon importante. Ceci s'explique par l'apparition sur le marché de nouvelles générations de membranes présentant une résistance chimique améliorée. La force motrice dans un procédé électro-membranaire est le gradient du potentiel électrique qui provoque un courant électrique et la séparation des espèces ioniques. Ces techniques électro-membranaires sont aujourd'hui au nombre de quatre :

- Electro-Dialyse (ED) dite conventionnelle.
- Electro-Dialyse à Membrane Pipolaire (EDMP).
- Electro-Dialyse à membrane (EM).
- Electro-Déionisation.

**IV.1. Electrodialyse conventionnelle :**

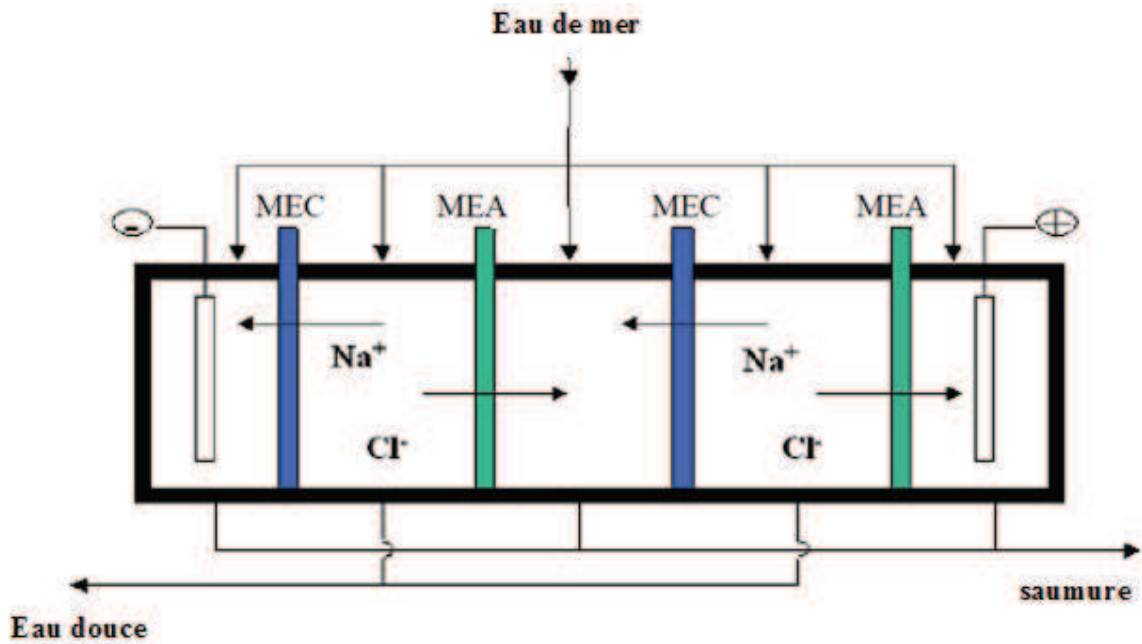
L'électrodialyse est le procédé le plus largement appliqué parmi les procédés électromembranaires. Les espèces ionisées, minérales ou inorganiques, dissoutes, telles que sels, acides ou bases, sont transportées à travers des membranes ioniques sous l'action d'un courant électrique. Le principe de l'électrodialyse conventionnelle est illustré sur la figure I.4.





**Figure I.4 :** Principe de l'électrodialyse conventionnelle.  
(MEC et MEA sont des membranes cationiques et anioniques respectivement).

Dans une unité d'électrodialyse, les membranes cationiques (perméables aux cations) MEC et les membranes anioniques (perméables aux anions) MEA sont disposées parallèlement et de manière alternée. Sous l'action du champ électrique appliqué à l'aide d'une anode et d'une cathode, les MEC bloquent les anions et laissent passer les cations, tandis que les MEA bloquent les cations et laissent passer des anions. Il se crée alors, des compartiments de concentration (concentrat) et d'autres de dilution (diluat). Les solutions sont renouvelées dans les compartiments par une circulation dans les compartiments. L'injection du courant dans le système est assurée par deux électrodes parallèles au plan des membranes et placées aux extrémités de l'électrodialyseur. Dans les installations industrielles, les empilements peuvent atteindre plusieurs centaines de cellules élémentaires dans des assemblages de type filtre-presses. La figure I.5 montre l'exemple d'application de l'électrodialyse pour le dessalement des eaux saumâtres et la production de la saumure.



**Figure I.5 :** Production de l'eau douce et de saumure à partir de l'eau de mer en utilisant l'électrodialyse (MEC et MEA sont des membranes cationiques et anioniques) [10].

#### IV.2. Electrolyse à membrane bipolaire :

Quand une membrane bipolaire (MBP) se trouve intercalée entre deux solutions d'un même électrolyte  $\text{M}^+\text{X}^-$  (face échangeuse d'anions côté anode et face échangeuse de cations côté cathode), elle génère sous l'effet d'un champ électrique des ions  $\text{H}^+$  et  $\text{OH}^-$  provenant de l'électrolyse de l'eau contenue dans l'interstice inter-membranaire. L'acide et la base peuvent être ainsi simultanément formés à partir du sel en intercalant une membrane échangeuse de cations (MEC) et une membrane échangeuse d'anions (MEA) entre chaque membrane bipolaire. La figure I.6 décrit le schéma de base d'une unité cellulaire à trois compartiments. Ce type d'arrangement membranaire peut être utilisé pour la production de soude et d'acide à partir d'un sel.

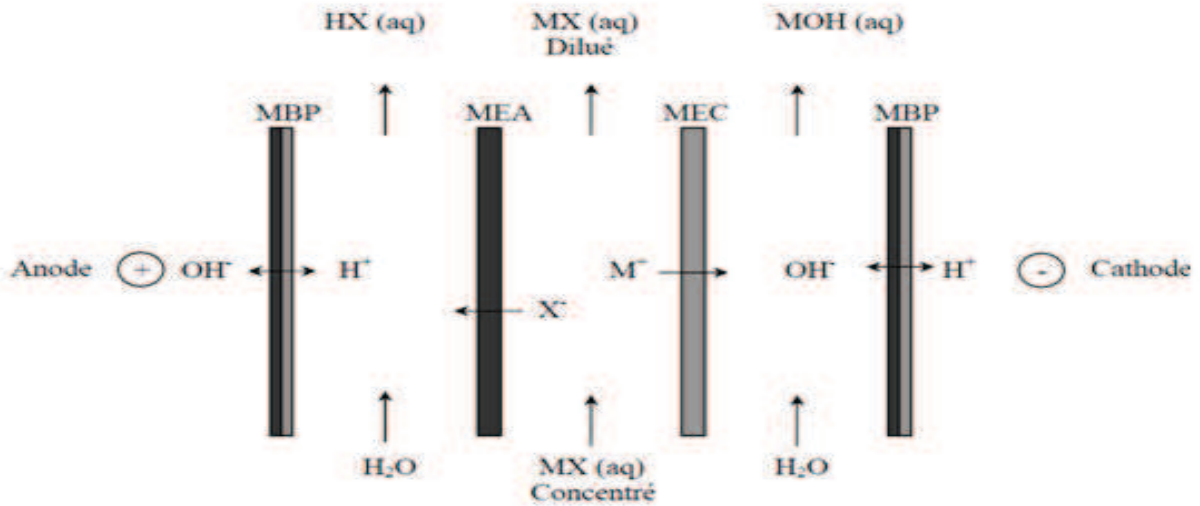


Figure I.6 : Arrangement membranaire pour l'électrodialyse à membranes bipolaires [11].

IV.3. Electrodialyse à membrane: électro-électrodialyse:

L'électrolyse à membrane est la technique électro-membranaire dans laquelle on couple les effets d'une électrodialyse à ceux d'une électrolyse (réactions aux électrodes). L'un des exemples d'application est le procédé chlore/soude à partir de solutions de NaCl concentrées comme le montre le schéma de principe de la figure I.7.

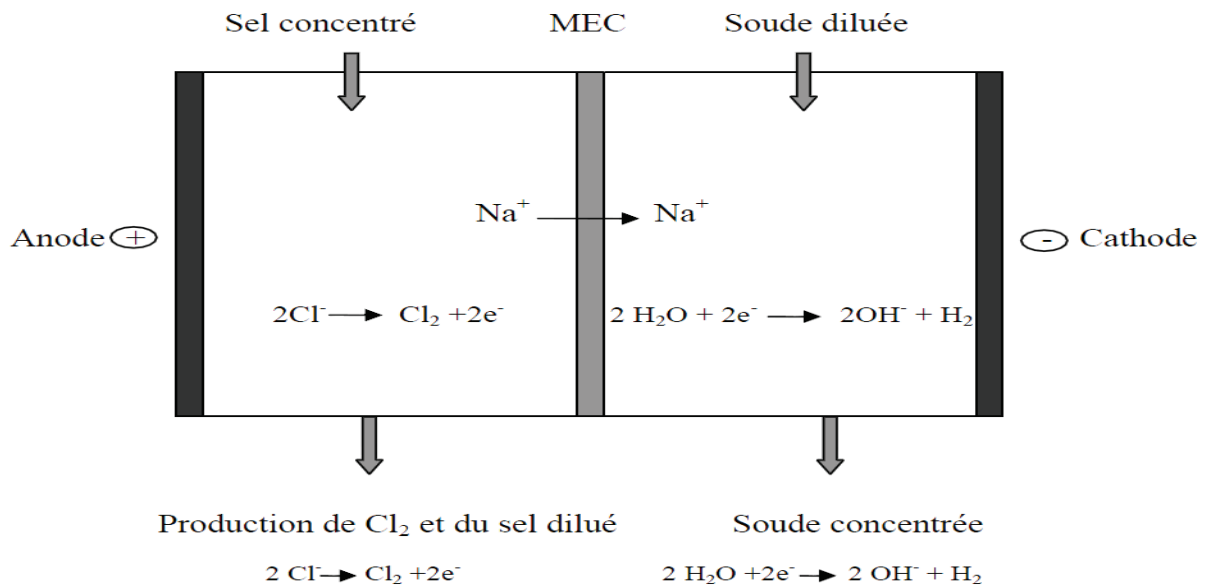


Figure I.7 : Production de la soude et du chlore par l'électrodialyse à membrane [11].

#### IV.4. Electro-déionisation :

L'électrodialyse possède certaines limites intrinsèques, comme la polarisation de concentration. On peut améliorer ce procédé en ajoutant dans les compartiments de dilution un matériau poreux échangeur d'ions qui augmentera la conductivité du milieu. L'efficacité du procédé pour le traitement des solutions diluées est alors améliorée. Cette technique est souvent utilisée pour obtenir de l'eau ultra pure. Mais elle est également utilisée pour la désalinisation des jus de fruits. Le principe de l'électro-déionisation pour la production de l'eau pure est schématisé sur la figure I.8.

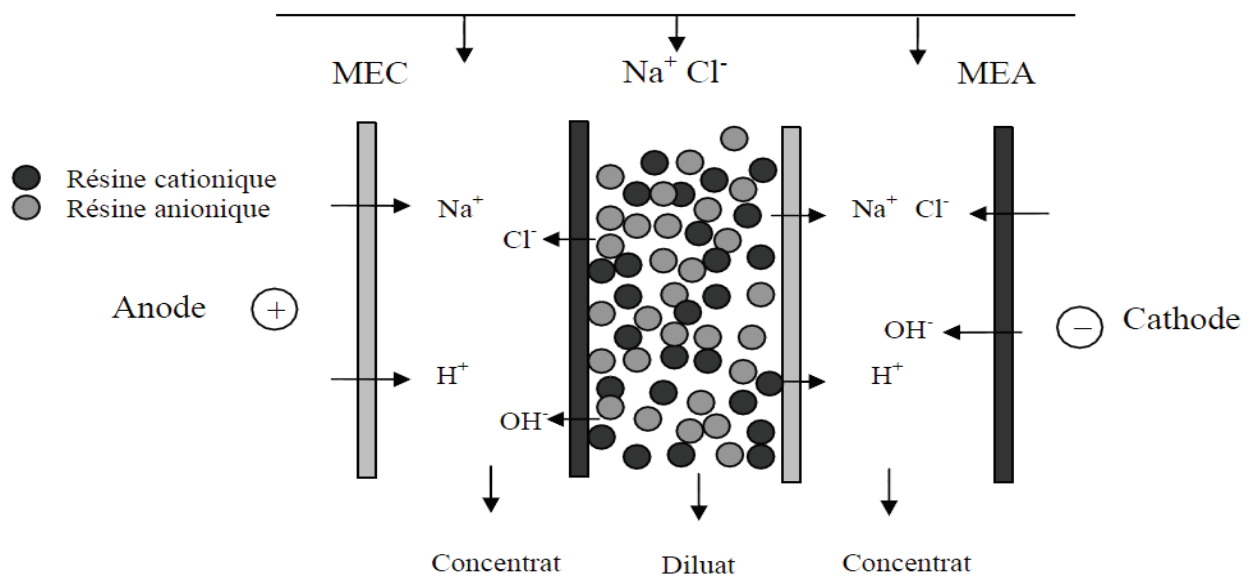


Figure I.8 : Production de l'eau ultra pure en utilisant l'électro-déionisation [11].

#### V. Applications de l'électrodialyse :

L'électrodialyse permet de transporter des composés ioniques d'une solution à une autre. Ceci permet une application directe pour le transfert de sels et d'acides d'une solution à une autre. Un exemple type est la désalinisation de l'eau de mer. Non seulement des solutions salines peuvent être dessalées ou concentrées mais aussi des acides. Un exemple important pour ce champ d'application est donné dans la récupération de l'acide dans les solutions de mordantage ainsi que le recyclage des eaux de rinçage des bains chauds de galvanisation.

L'électrodialyse a des applications en déminéralisation partielle (70 %) et à un adoucissement de l'eau ou en minéralisation (augmentation de la teneur en ions de solutions) [12].

### V.1. Application au dessalement :

L'électrodialyse est utilisée pour le dessalement d'eau de mer. Sur le schéma ci-dessous figure I.9 est représenté le fonctionnement d'une unité en parallèle de dessalement. En fin de chaîne de traitement, on récupère à la fois de l'eau douce et de la saumure.

#### Principe de fonctionnement :

Sous l'effet d'un courant appliqué dans les bacs externes, les ions  $\text{Na}^+$  sont attirés vers l'électrode négative et les ions  $\text{Cl}^-$  vers l'électrode positive. En raison de la sélectivité des membranes; les ions  $\text{Na}^+$  peuvent uniquement traverser les membranes cathodiques et les ions  $\text{Cl}^-$  les membranes anioniques : on obtient de l'eau douce dans deux des quatre compartiments.

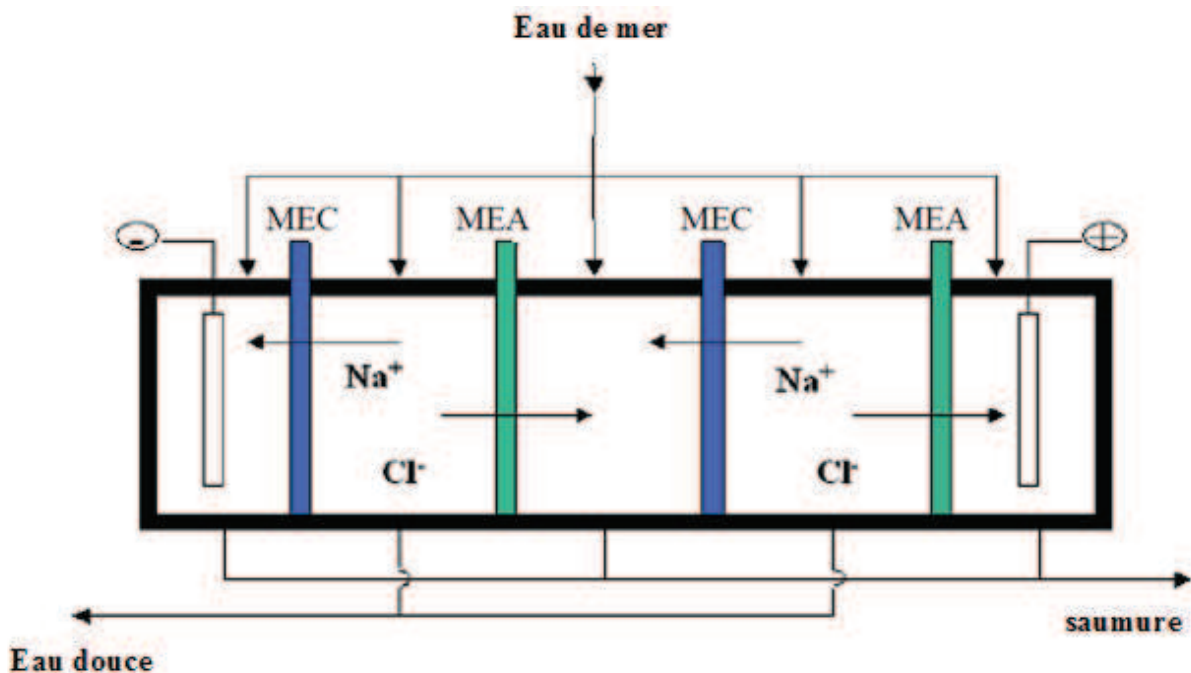


Figure I.9 : Principe de fonctionnement de dessalement de l'eau de mer [13].

## V.2. Application agroalimentaire « Traitement de jus de fruits : Désacidification de jus de fruits par électrodialyse conventionnelle et bipolaire » :

Le but est la valorisation de jus de fruits tropicaux trop acides pour être consommés directement ou même pour être introduits de façon conséquente dans diverses préparations alimentaires. Parmi plusieurs méthodes de désacidification testées, telles que la précipitation du citrate de calcium et l'échange d'ions sur résines, l'électrodialyse s'est avérée être un procédé particulièrement efficace qui évite l'ajout de réactifs chimiques directement dans le produit à traiter et qui engendre une faible production d'effluents.

Deux types d'électrodialyse ont été mis en œuvre : une électrodialyse conventionnelle à trois compartiments (ED3C, (a)) et une électrodialyse à membrane bipolaire à deux compartiments (EDMB2C, (b)).

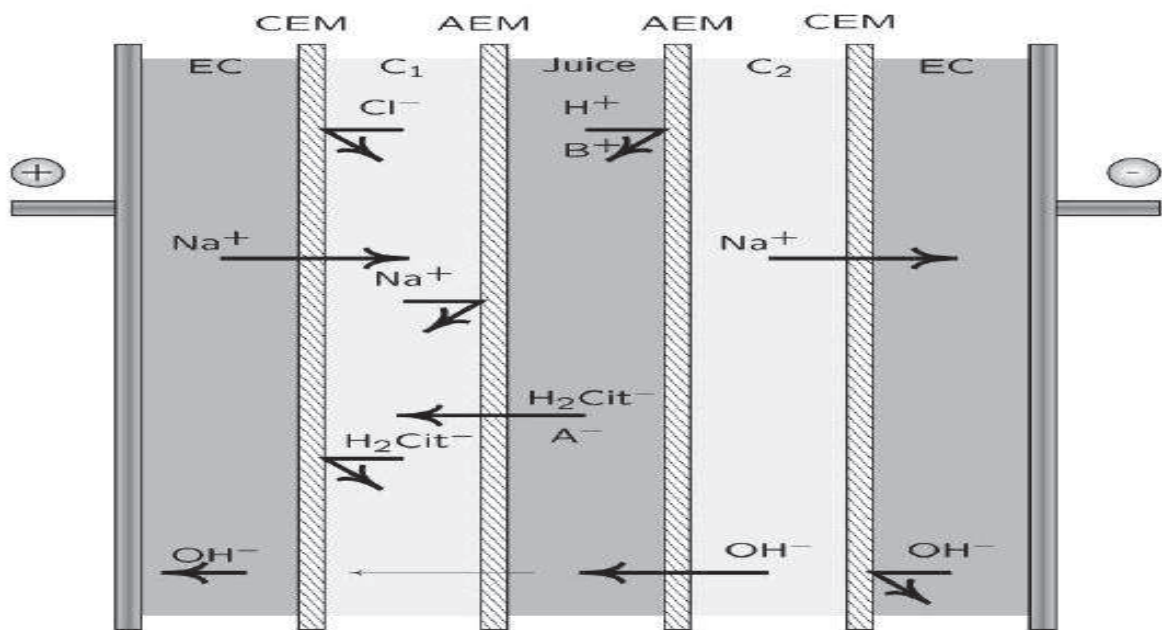
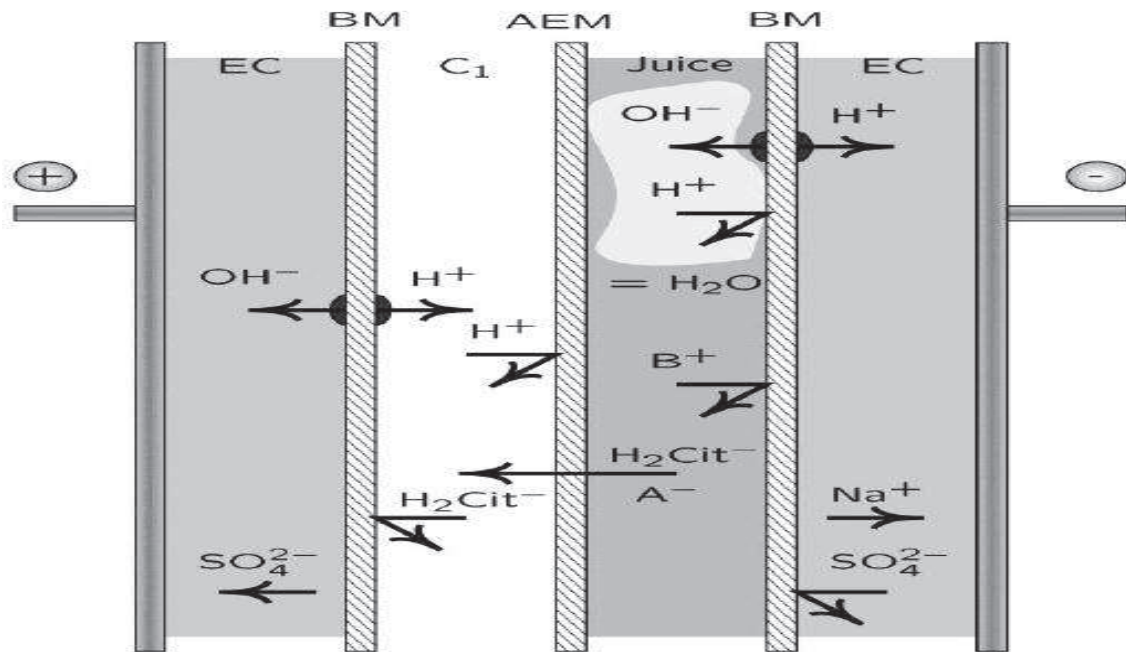


Figure I.10 : Schéma de la cellule d'électrodialyse conventionnelle ED3C.



**Figure I.11** : Schéma de la cellule d'électrodialyse bipolaire EDMB2C.

Le principe de la désacidification repose sur la réduction de la concentration en acides citrique et malique, principaux acides organiques responsables de l'acidité des jus de fruit traités (fruit de la passion, mûre de Castille, naranjille et araza). Deux phénomènes contribuent à cette réduction : (i) un transfert d'une partie des anions organiques, à travers une membrane échangeuse d'anions, qui s'effectue du compartiment jus vers le compartiment receveur C1; (ii) une neutralisation partielle des formes les plus acides présentes dans les jus dont le pH initial est voisin de 3, qui est réalisée dans le cas de l'ED3C, grâce à un transfert d'ions  $\text{OH}^-$  fournis par une solution de soude circulant dans le compartiment donneur C2, et dans le cas de l'EDMB2C, grâce à la production d'ions  $\text{OH}^-$  par une membrane bipolaire. Entre les deux configurations d'électrodialyse testées, c'est l'ED3C qui donne les meilleurs résultats concernant la vitesse de désacidification, le rendement faradique et la consommation énergétique.

### V.3. Application médicale : Elimination de l'urée :

Il a été montré que l'urée peut être efficacement éliminée du milieu aqueux initial par passage du liquide contenant l'urée à travers un textile échangeur d'ions modifié par immobilisation d'enzyme type uréase, en combinant la réaction catalytique et la séparation ionique par deux membranes échangeuses d'ions (MEA et MEC) dans une cellule d'électrodialyse. La modification de textile par immobilisation d'enzymes a permis d'intégrer ce type de matériau fonctionnalisé à la manière d'une membrane dans un procédé séparatif. Un textile à uréase a ainsi été introduit dans une cellule d'électrodialyse. C'est une enzyme qui catalyse la réaction d'hydrolyse de l'urée.

Cette transformation résulte de l'activité de l'uréase qui hydrolyse l'urée, en produisant des ions ammonium et carbonate ; ces cations et anions produits étant tous deux séparés par électrodialyse au moyen des deux membranes échangeuses d'ions.

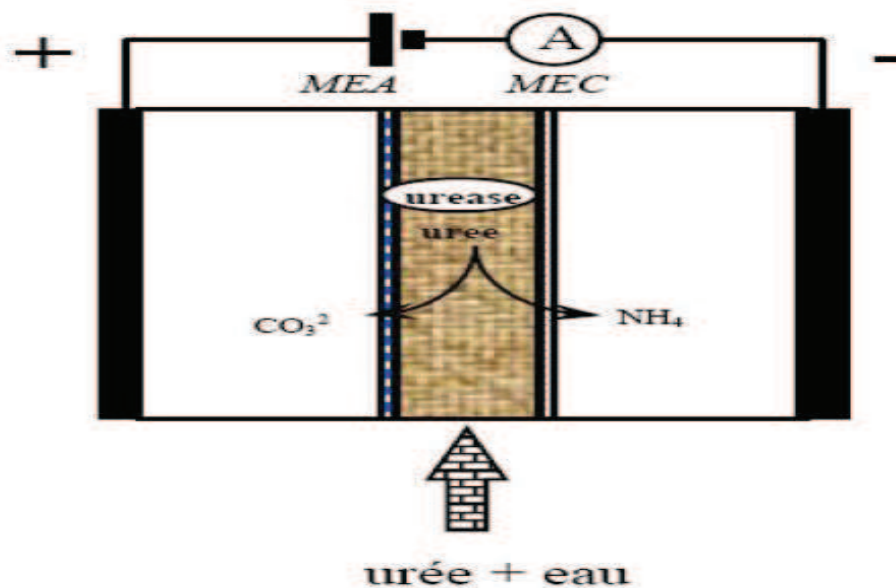


Figure I.12 : Couplage électrodialyse et textile à enzymes pour l'élimination d'urée [14].



#### V.4. Application énergétique : Piles à combustibles :

Les piles à combustible à membrane d'échange de protons, connues aussi sous le nom de piles à combustible à membrane électrolyte polymère (ou PEMFC selon l'acronyme des expressions anglaises proton exchange membrane fuel cells ou polymère électrolyte membrane fuel cells) sont un type de piles à combustible développées pour des applications dans les transports ou pour des applications portables. Leurs caractéristiques propres incluent un fonctionnement des gammes de basses pressions et températures et une membrane électrolyte polymère spécifique.

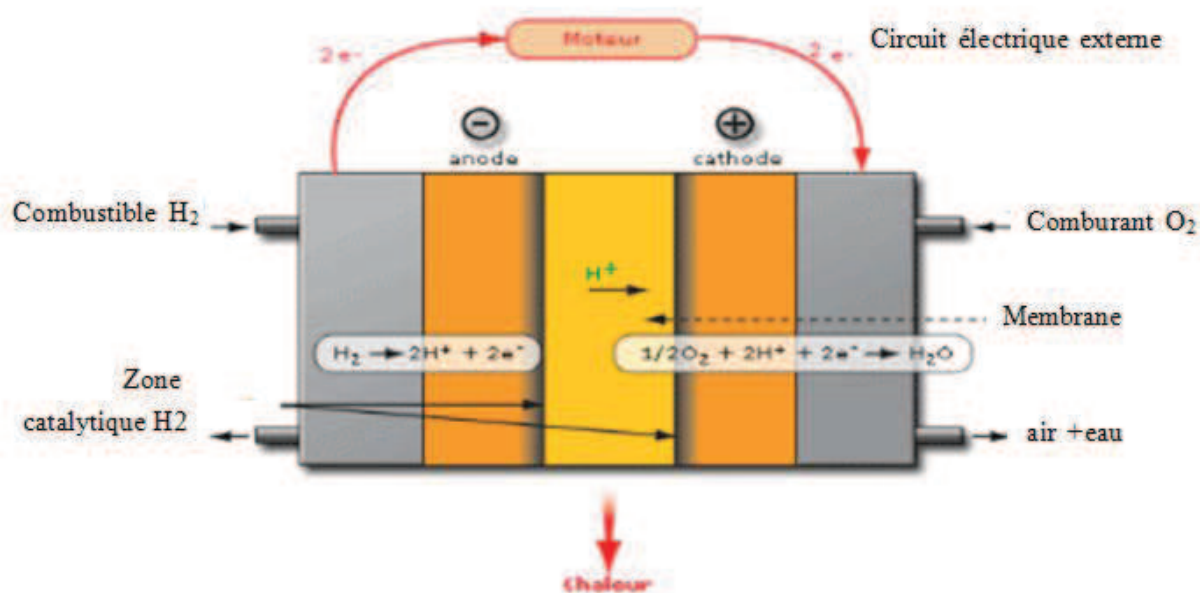


Figure I.13 : Pile à combustible à Membrane Echangeuse d'Ions.

## VI. Membrane électrolyte polymère Nafion<sup>®</sup> pour la pile à combustible :

Le fonctionnement de la pile à combustible fait appel à l'utilisation d'une membrane (le séparateur de la pile) qui représente le cœur de la pile.

### VI.1. Identification de la membrane Nafion<sup>®</sup> :

Le matériau Nafion<sup>®</sup> est une membrane échangeuse de cations, introduite par la société Dupont de Nemours en 1966. Chimiquement, la Nafion<sup>®</sup> est un ionomère composé d'un squelette hydrophobe de type poly (tetrafluoroéthylène) (PTFE) sur lequel sont greffées des chaînes pendantes perfluorées (perfluorovinylether) terminées par des groupes sulfoniques figure I.14. Ces groupes terminaux ioniques confèrent au polymère ses propriétés hydrophiles.

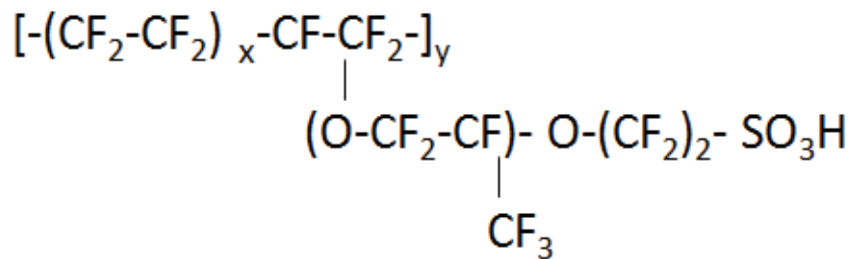


Figure I.14 : Formule semi développée de la membrane Nafion<sup>®</sup>.

La membrane est synthétisée en quatre étapes selon le procédé de Dupont de Nemours [15]:

- Réaction de tétrafluoroéthylène avec SO<sub>3</sub> pour former le cycle sulfone.
- Condensation de ces produits avec des carbonates de sodium suivie d'une copolymérisation avec tétrafluoroéthylène pour former une résine insoluble.
- Hydrolyse de résine pour former un polymère perfluorosulfonique.
- Echange chimique du contre-ion Na<sup>+</sup> avec le proton dans un électrolyte approprié.

La Nafion<sup>®</sup> couramment utilisée est la Nafion 117<sup>®</sup>. Dans le nom commercial de DUPONT de NEMOURS, les deux premiers chiffres caractérisent la masse molaire (1100g.mol<sup>-1</sup>) et le chiffre 7 désigne l'épaisseur de la membrane sèche (7 millièmes de pouce).

## VI.2. Etude structurale de la Nafion® :

Les MEI perfluorées de type Nafion® ont suscité l'intérêt de nombreux industriels par leurs exceptionnelles qualités chimiques et physiques, et la curiosité de nombreux chercheurs par leurs propriétés physico-chimiques à l'état sec ou humide [15]. Différents modèles ont été élaborés afin d'expliquer les propriétés de conduction et de sélectivité de cette membrane en milieu aqueux ou solvant organique.

### VI.2.1. En milieu aqueux :

#### a. Modèle de Gierke :

La structure de la membrane de Nafion® est constituée de canaux de 1 à 1,5 nm de diamètres qui établissent des connections entre les domaines ioniques sphériques appelés « clusters », il est représenté par la figure I.15 et fait intervenir un réseau de « clusters » séparés les uns des autres d'environ 5 nm de distance [16].

Trois régions distinctes sont présentes. Il y a le squelette perfluoré constituant la masse de la membrane, les régions hydrophiles contenant en moyenne 1000 molécules d'eau et environ 70 sites d'échange ionique, et enfin une zone intermédiaire possédant des caractéristiques intermédiaires de ces deux zones. Les « clusters » ioniques peuvent avoir une dimension de 5 à 30 nm de diamètre suivant le degré d'hydratation de la membrane [17]. Pour une masse équivalente donnée, le diamètre des « clusters » et le nombre de molécules d'eau par « cluster » augmenteraient linéairement selon la teneur en eau dans le polymère [17]. La croissance de ces domaines ioniques, selon la teneur en eau, serait influencée par l'expansion des « clusters » et la redistribution des groupements sulfonates [18].

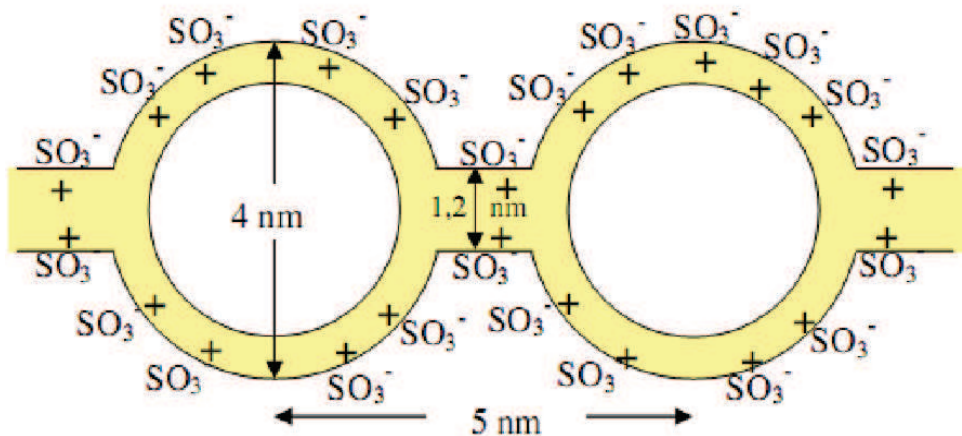
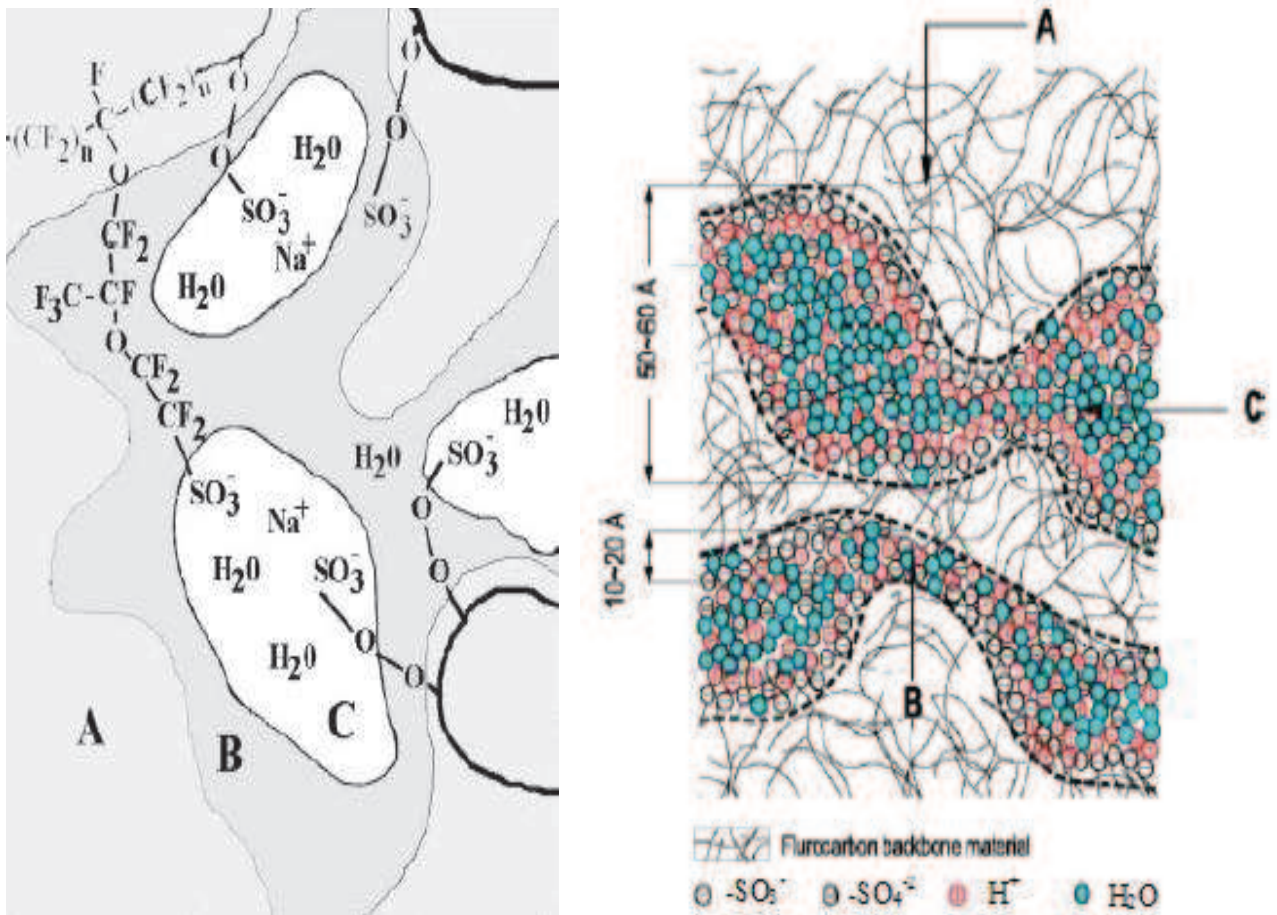


Figure I.15 : Modèle des « clusters » [19].

**b. Modèle de Yeager et steck :**

Le modèle de Yeager et Steck [20-21] est composé de trois zones figure I.16 :

- Une phase hydrophobe partiellement semi-cristalline composée de squelette de poly (tetrafluoroéthylène) (PTFE) (région A).
- Une région interfaciale contenant les chaînes pendantes, (région B).
- Une phase hydrophile composée des agrégats ioniques dans lesquels se trouvent les groupes sulfonates, les contre-ions et les molécules d'eau sorbée (région C).



**Figure I.16 :** Structure de la Nafion<sup>®</sup> proposée par Yeager et Steck [22].

## VI.2.2. En milieu solvant :

Plusieurs modèles de la structure de la Nafion<sup>®</sup> en milieu solvant ont été proposées par différents auteurs dont M. Zhou [23] et M. Fujima [24]. Geble [25] propose plusieurs structures de la membrane Nafion<sup>®</sup> en fonction de sa teneur en eau.

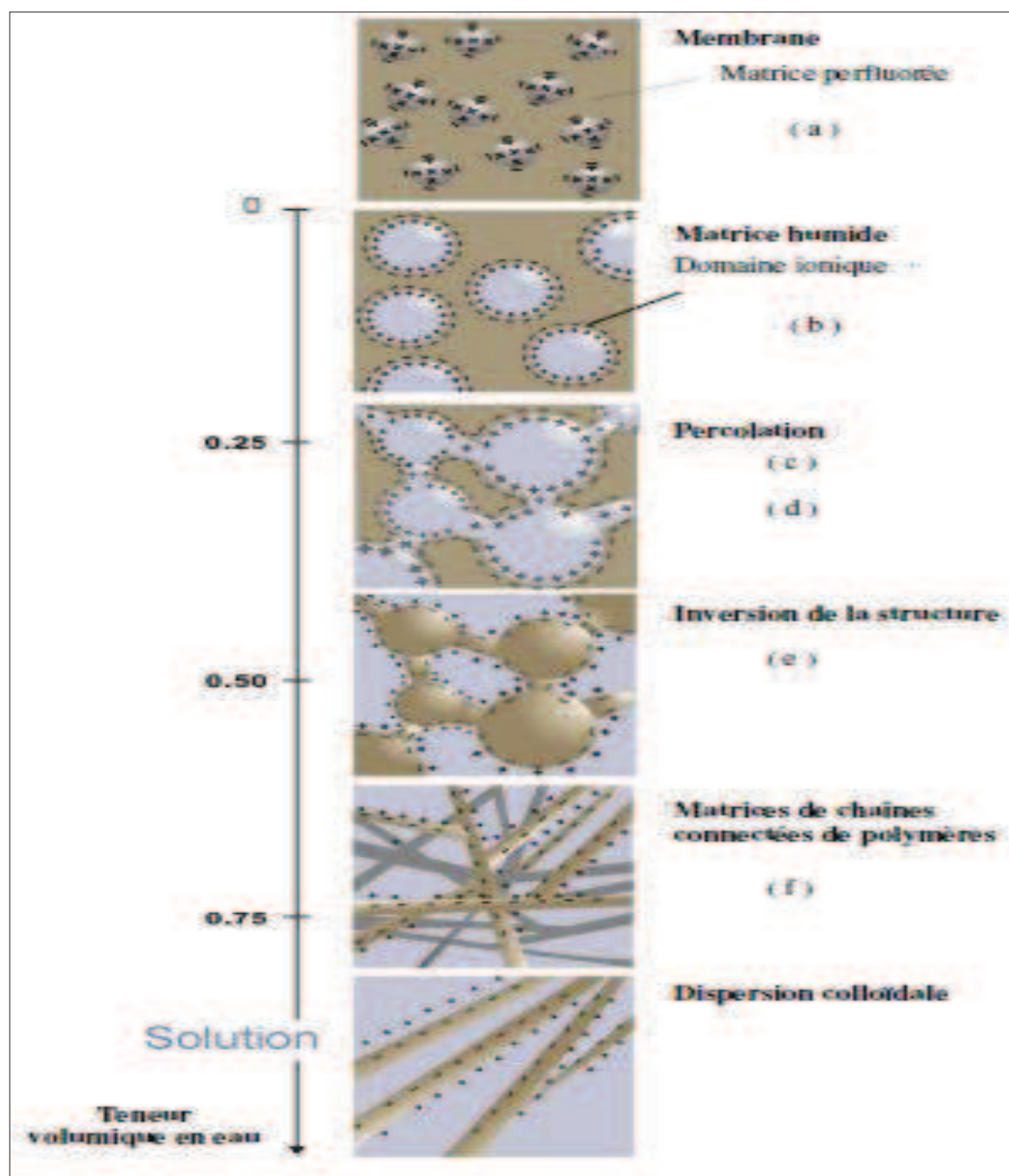


Figure I.17 : Représentation schématique de l'évolution de la microstructure d'une membrane échangeuse de cations perfluorée en fonction de la teneur en eau [25].

La membrane sèche est caractérisée par la présence de clusters ioniques sphériques isolés avec un diamètre de  $15\text{Å}$  et des inter-clusters avec un diamètre proche de  $27\text{Å}$ . Le gonflement induit une modification de structure des clusters. L'eau gonfle les clusters en regroupant les sites ioniques du polymère. L'augmentation de la teneur en eau dans la membrane entraîne le gonflement des clusters. La distance inter-cluster diminue et conduit à un réseau interconnecté de clusters avec une augmentation du nombre de groupes ioniques par cluster et une diminution du nombre de clusters. Cette réorganisation est favorisée par la présence de l'eau qui joue le rôle de plastifiant. A forte teneur en eau dans la membrane, nous trouvons un réseau connecté de bâtonnets comme un agrégat de polymères facilitant la conduction ionique. Ainsi, en milieu solvant et aqueux, la structure interne de la Nafion<sup>®</sup> se comporte différemment. Cela suggère qu'en milieu solvant, la conduction ionique est mauvaise à cause de la distance inter-clusters. M. Zhou [23] a étudié la structure de la Nafion<sup>®</sup> en présence de la solution eau-méthanol par SAXS (Small Angle X-Ray Scattering = rayon X aux petits angles). Le modèle de la nanostructure de la Nafion<sup>®</sup> a été illustré dans la figure I.18 suivante où nous avons une région hydrophobe contenant des chaîne fluoro-carbonées et une région interfaciale contenant des sites échangeuse. En 3D un modèle type sandwich a été proposé [26] où une zone appelée noyau est encastrée entre des chaînes fluoro-carbonées. La région du noyau peut être remplie de molécules d'eau, de méthanol ou d'autre type de solvant.

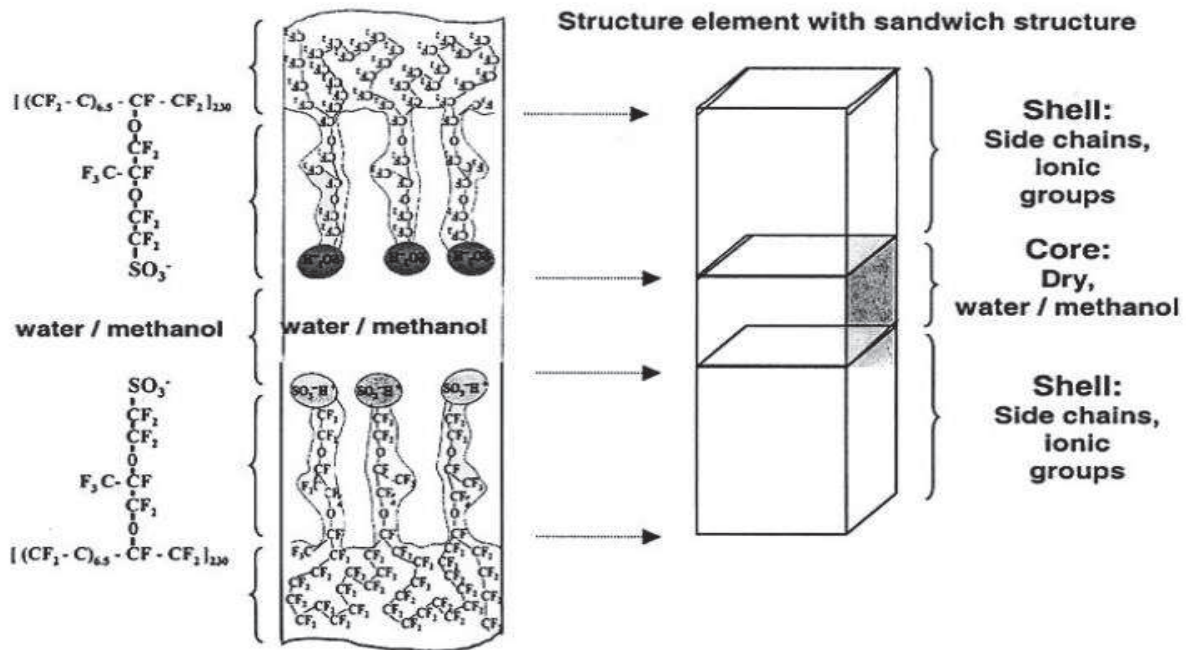


Figure I.18: Membrane Nafion<sup>®</sup> en équilibre avec un solvant mixte eau – méthanol [26].

### VI.3. Comportement de la Nafion 117 en milieu hydro-organique :

Kuver [27] a caractérisé cette membrane en étudiant plusieurs paramètres dont le gonflement ainsi que la résistance membranaire. En présence de solutions eau-solvant organique a des teneurs comprises entre 0 et 80% et avec NaCl 0,1 M comme électrolyte. L'étude a été effectuée avec EG. Le THF et le NMF. Il a été montré que cette membrane gonfle plus en présence de solvant mixte que de solvant pur. Cependant le gonflement est plus important avec eau-THF qu'avec les 2 solvants employés. F Endres - T.Sata [28, 29] ont observé le même comportement de la membrane Nafion 117<sup>®</sup> en présence de solutions eau-éthanol. Le comportement de la Nafion<sup>®</sup> en milieu solvant ou hydro-organique est dû à sa structure non réticulée. Le gonflement de la membrane par une solution eau-solvant n'augmente pas sa conductivité membranaire. Il a été montré par les études précédentes que la conductivité de la membrane Nafion diminue avec l'augmentation de la teneur en solvant en solution.

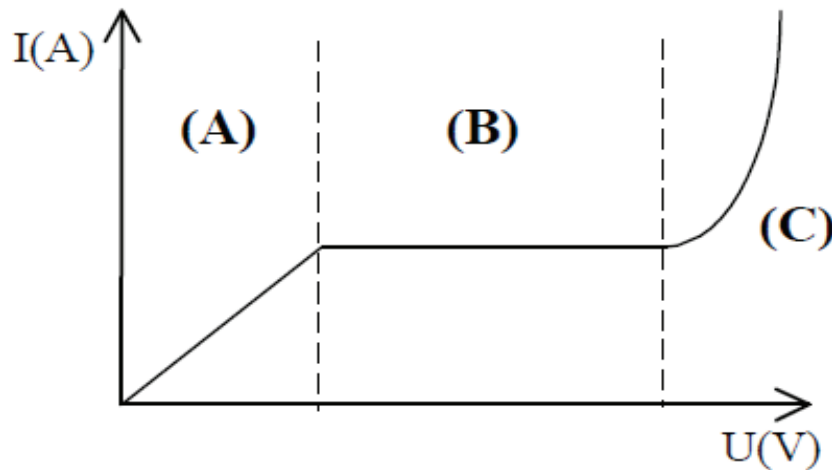
### VII. Les limites du procédé d'électrodialyse :

La capacité de séparation de certains ions d'un mélange ions/molécules neutres est non seulement déterminée par les propriétés des membranes échangeuses d'ions mais aussi par des paramètres opératoires directement liés au module membranaire : ce sont la densité de courant et la densité de courant limite. Donc, l'efficacité du procédé d'électrodialyse est limitée car le transport des ions à travers les MEI s'accompagne de phénomènes secondaires dûs à la polarisation de concentration dite polarisation primaire, aux imperfections de MEI et aux fuites électriques au travers de l'empilement. Ces imperfections sont le colmatage appelé aussi polarisation secondaire, et à la fuite en protons à travers les MEA.

Dans le cas de l'électrodialyse, la polarisation de concentration est déterminée essentiellement par la densité de courant et les vitesses d'écoulement des flux du dilué et du concentré. Le colmatage, difficile à contrôler et aux conséquences quasi irréversibles, est souvent dû à l'adsorption de polyélectrolytes ioniques souvent contenus dans les solutions à traiter: ces composés pénètrent partiellement ou totalement dans la membrane entraînant une baisse définitive de la perméabilité sélective par occupation des sites échangeurs d'ions.

### VII.1. La courbe (I – V) et le phénomène de polarisation en électrodialyse :

Le transfert des ions du compartiment de dilution vers le compartiment de concentration peut être suivi en mesurant l'évolution de l'intensité I en fonction de la tension appliquée V aux bornes du module. La courbe obtenue présente l'allure montrée à la figure I.19.



**Figure I.19 :** Forme caractéristique des courbes intensité-ddp transmembranaire relative aux membranes échangeuses d'ions.

La courbe courant-tension se compose de trois parties :

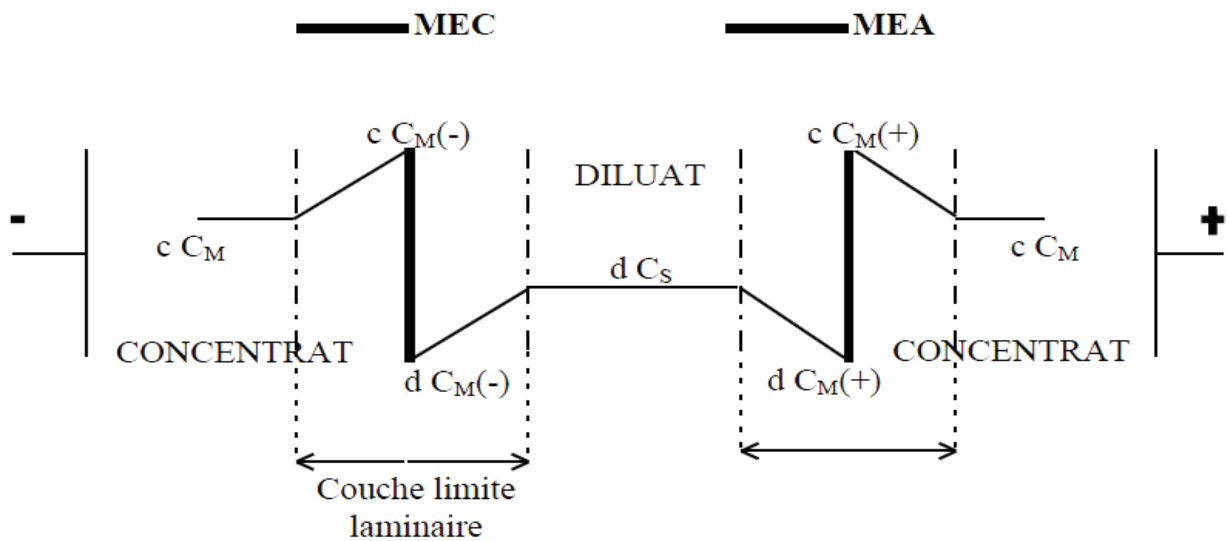
- Une région pratiquement linéaire, notée (A), rend compte, par la valeur de la pente de la portion de droite, de la somme des résistances dues à l'électrolyte et aux membranes, et du terme de polarisation de concentration. Dans cette zone, la loi d'Ohm  $V=R.I$  est vérifiée.
- Un palier, noté (B), marque l'état de polarisation totale de la cellule; à ce stade la concentration de la solution d'électrolyte à l'interface membrane/solution atteint zéro; il s'agit de la région où la densité de courant est dite limite (DCL).
- Au-delà, l'intensité se remet à croître (C). Ceci n'est pas dû à une reprise du transfert des espèces en solution mais à d'autres phénomènes qui ont été évoqués dans la littérature tels que par exemple : la dissociation de l'eau, le transport électro-osmotique etc. L'allure de la courbe I-V d'une membrane échangeuse d'ions varie en fonction des conditions externes telles que la concentration de l'électrolyte [30,31], la



température [32], les conditions hydrodynamiques [33,34] et les conditions physico-chimiques de la surface de la membrane [35].

Lorsque la valeur de DCL est dépassée, l'efficacité du procédé diminue considérablement. Cette baisse de performance est due à une augmentation de la résistance électrique du milieu à cause d'une part de la dilution du diluat dans ses couches limites et d'autre part de la variation drastique du pH lié à la dissociation de molécules d'eau à l'interface solution/membrane. Bien que la dissociation soit considérablement plus importante dans le cas des membranes anioniques, ce phénomène a aussi été observé dans le cas des membranes cationiques possédant des groupes carboxyliques [36]. Pour minimiser la dissociation de la molécule d'eau, une densité de courant équivalente à environ 80% de la valeur de la DCL est généralement utilisée [37].

**VII.2. Théorie classique de la polarisation de concentration :**



**Figure I.20 :** Gradient de concentration dans les couches limites aux interfaces membrane/solution en présence d'un courant électrique.

## VII.2.1. Principes de base :

La théorie classique de la polarisation de concentration est basée sur deux principes fondamentaux.

1. Au voisinage immédiat de la membrane, il y a l'établissement d'un film "couche non agitée d'épaisseur ( $\delta$ ) adjacent de part et d'autre de la membrane et considérée comme immobile. L'épaisseur de ce film est supposée indépendante de la tension appliquée. A l'extérieur de cette couche, dite aussi couche de NERNST, la solution est en parfaite turbulence. L'épaisseur ( $\delta$ ) n'est pas accessible à l'expérimentation.

2. La condition d'électro neutralité dans cette couche est vérifiée:

$$\sum Z_i C_i = 0 \quad (I.3)$$

$C_i$  et  $Z_i$  sont respectivement la concentration et la valence des espèces ioniques "i". L'indice "i" se réfère à toutes les espèces ioniques existantes dans la solution.

- ❖ D'après ces deux principes, les courbes I-V transmembranaire de système/solution/membrane/solution font apparaître un phénomène de saturation de la forme suivante la figure I.21.

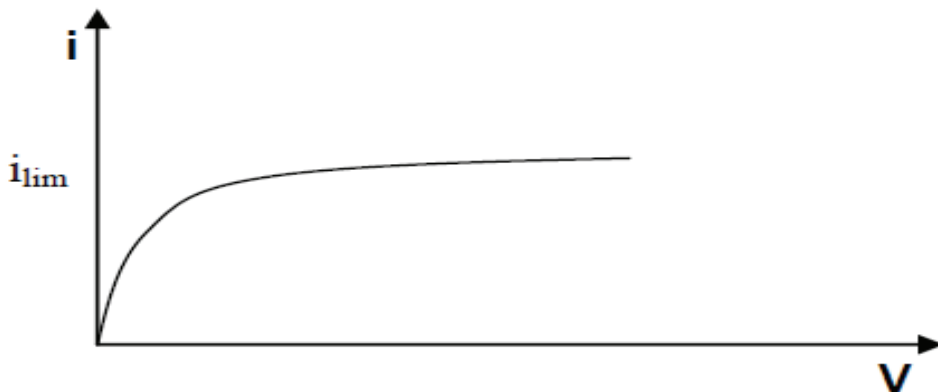
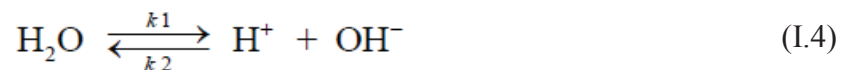


Figure I.21 : Forme théorique des courbes intensité-ddp transmembranaire.

Dans ce modèle et suivant les deux conditions énoncées ci-dessus, un comportement asymptotique de la courbe intensité-ddp transmembranaire figure I.20 apparaît quand la concentration en électrolyte à l'interface de la membrane devient nulle. A ce moment, la résistance électrique apparente dans la couche non agitée va tendre vers l'infini et de même pour la ddp transmembranaire. Le courant prendra alors une valeur stationnaire selon ce modèle, il ne peut y avoir passage d'un courant supérieur au courant critique car la concentration ionique à la surface de la membrane est nulle.

### VII.2.2. Dissociation de l'eau par les membranes échangeuses d'ions et la théorie de la dissociation :

Quand un courant électrique, de valeur supérieure à celle du courant limite, passe à travers une membrane échangeuse d'ions, les ions  $H^+$  et les  $OH^-$  sont générés et transportés dans une couche de dissociation de l'eau, formée entre la membrane échangeuse d'ions et la couche limite. La réaction de dissociation d'eau est une réaction équilibrée : La réaction directe est favorisée par l'augmentation de la différence de potentiel électrique dans la couche de dissociation de l'eau. En effet, au cours de la déminéralisation et de la concentration des solutions ioniques par électrodialyse en utilisant une membrane échangeuse d'ions, la concentration des ions dans la couche limite formée au voisinage de la surface membranaire, côté diluât, chute en conduisant à la polarisation de la concentration. Ce phénomène se produit à cause de la différence du nombre de transport ionique entre la membrane et la solution. En atteignant la valeur de la densité de courant limite, la concentration des ions transportés, à l'interface membrane/solution, devient nulle ; alors la dissociation de l'eau se produit en appliquant des valeurs de densités supérieures à celle du courant limite [38,39]. La dissociation de l'eau peut être analysée sur la base de l'équilibre réactionnel atteint entre les molécules  $H_2O$  et les ions  $H^+$  et  $OH^-$ , en connaissant les constantes des vitesses des réactions directe et inverse.



Tel que:

$$K_1 = 2.10^{-5} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$K_2 = 1.5.10^{14} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Toutefois, la vitesse de la réaction, obtenue en appliquant ces constantes, est considérablement plus lente que celle observé expérimentalement. Pour résoudre cette contradiction, nous avons supposé que la réaction directe augmente constamment avec l'augmentation de la différence de potentiel dans couche de dissociation de l'eau formée à l'interface membrane couche limite.

Par ailleurs, il a été reconnu que la polarisation de la concentration se produit plus facilement à l'interface d'une membrane échangeuse de cations que d'une membrane échangeuse d'anions. Cela est dû au fait que le nombre de transport des contre-ions dans la couche limite est généralement inférieur en présence d'une membrane échangeuse de cations, qu'en présence d'une membrane échangeuse d'anions.

A partir de l'examen des nombres de transport, la dissociation de l'eau est prévue de se produire facilement en présence d'une membrane échangeuse de cations [40-42].

### VII.2.3. Réaction de dissociation de l'eau dans la couche de dissociation :

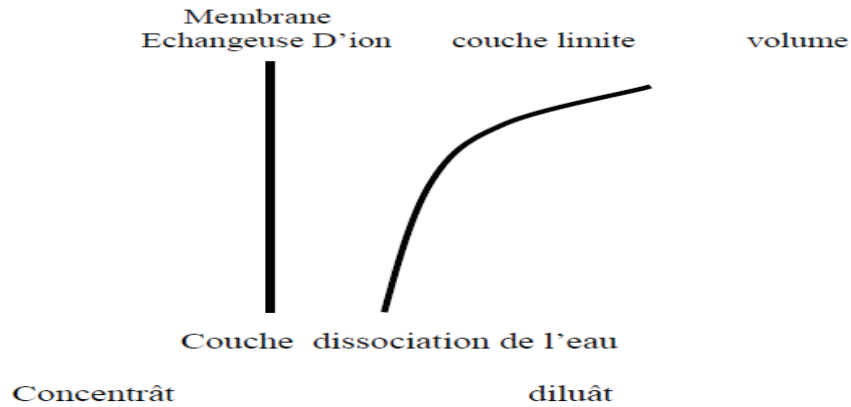
Quand un courant électrique de valeur supérieure à celle du courant limite, passe à travers une membrane échangeuse d'ions, placée dans une solution ionique, les ions  $H^+$  et  $OH^-$  se produisent et migrent à travers la couche de dissociation de l'eau. Il a été estimé que la dissociation de l'eau se produit dans la couche située entre la face de la membrane échangeuse d'ions et la couche limite, côté diluât, comme le montre la figure I.22. En absence d'un potentiel électrique, la dissociation de l'eau se fait selon la réaction d'équilibre qui est représentée selon l'équation (I.4) [43,44]. Quand on applique un potentiel électrique, la dissociation de l'eau se déroule selon le sens 1, avec une constante de vitesse  $k_3$ . Cette constante augmente avec l'augmentation du gradient de potentiel électrique.



En liant les deux réactions (I.4) et (I.5), la dissociation de l'eau est exprimée selon l'équation suivante :



Dans laquelle la constante de vitesse de la réaction directe  $k_a$  est égale à  $k_1$  à  $i = 0$  ( $k_a = k_1$ ) et presque égale à  $k_3$  à  $i > 0$  ( $k_a = k_3$ ) et la constante de vitesse de la réaction inverse  $k_b$  est égale à  $k_2$  ( $k_b = k_2$ ).



**Figure I.22 :** Formation d'une couche de dissociation sur la surface de dessalement de MEI.

### VIII. Théorie du transport membranaire :

La théorie formelle du transport par diffusion ou par migration repose sur une analogie avec les phénomènes d'écoulement. Il existe également la théorie atomique de la diffusion, qui analyse le transport en termes de longueur et de fréquence de saut, et de ce fait plutôt tournée vers sa description dans les solides cristallins. Le transport dans les membranes destinées aux techniques séparatives ne nécessite pas actuellement d'aborder la théorie atomique de la diffusion [45].

#### VIII.1. Force motrice du transport :

La thermodynamique des processus irréversibles est basée sur l'hypothèse selon laquelle l'évolution de tout système résulte de la création, par unité de temps et de volume, d'une certaine quantité d'entropie. On montre alors que la caractéristique commune à tout transport est de dissiper de l'énergie utilisable, correspondante au déplacement d'une force opposée au gradient de potentiel. Celui-ci, représente la somme des énergies (chimique, de pression, électrique, thermique...) molaires acquises sous l'effet des interactions diverses entre l'espèce qui se déplace et son environnement, appelé potentiel électrochimique. La force motrice est donnée par l'expression algébrique I.7 suivante :

$$F_i = -RT \frac{d \ln a_i}{dx} - V_i \frac{dp}{dx} z_i F \frac{dU_i}{dx} + S_i \frac{dT}{dx} \quad (\text{I.7})$$

où P pression (Pascal),  $V_i$  volume molaire ( $\text{m}^3/\text{mol}$ ),  $Z$  la valence (équivalent),  $U_i$  le potentiel électrique (Volt), et  $S_i$  l'entropie molaire partielle (joule/mol. K). Nous distinguons le transport ionique où des espèces chargées se déplacent, généralement sous l'action d'un champ électrique, et le transport moléculaire qui concerne des espèces neutres ou des paires d'ions, et où par conséquent le champ électrique n'intervient pas [45].

### VIII.2. Diffusion, loi de FICK :

Pour l'exemple le plus simple, la diffusion isotherme ( $\frac{\Delta T}{\Delta x} = 0$ ) et isobare ( $\frac{\Delta P}{\Delta x} = 0$ ) d'un soluté moléculaire ( $Z = 0$ ) dilué dans une solution idéale; en l'absence de force extérieure, la force motrice se réduit à :

$$F_i = -RT \frac{d \ln a_i}{dx} = - \left( \frac{RT}{a_i} \right) \frac{da_i}{dx} = - \left( \frac{RT}{c_i} \right) \frac{dc_i}{dx} \quad (\text{I.8})$$

De sorte que le flux molaire local s'écrit tout simplement :

$$J_i = u_i C_i F_i \quad (\text{I.9})$$

On remplace l'équation (I.8) dans l'équation (I.9) on obtient :

$$j_i = -u_i C_i \left( \frac{RT}{C_i} \right) \frac{dC_i}{dx} = u_i RT \frac{dC_i}{dx} \quad (\text{I.10})$$

$$j_i = -D_i \frac{dC_i}{dx} \quad \text{Première loi de Fick} \quad (\text{I.11})$$

Où  $D_i = u_i RT$  est le coefficient de diffusion.

Ce bref développement illustre théoriquement les limites de validité de la loi de Fick. Celle-ci ne s'applique que pour des gradients relativement faibles lorsque la variation du potentiel chimique a lieu sur une très courte distance, frisant la discontinuité, une approche selon la théorie atomique de la diffusion est préférable [45].

### VIII.3. Equation de NERNST-PLANCK :

Cette équation est la plus utilisée dans le traitement quantitatif du transfert de matière à travers des MEI. Elle est basée sur la thermodynamique classique.

Le flux molaire  $J_i$  d'une espèce ionique "i" qui traverse une MEI se compose de deux termes :

Un terme de migration  $J_{i(e)}$ .

Un terme de diffusion  $J_{i(d)}$ .

### VIII.4. Flux de migration :

Lorsqu'un gradient de potentiel électrique  $\frac{\Delta\phi}{\Delta x}$  stationnaire est établi dans un milieu ionisé (membrane ionique), on observe en chaque point un transport d'ions, appelé flux d'électromigration qui s'exprime par l'équation :

$$J_{i(e)} = -u_i z_i F C_i \frac{d\phi}{dx} \quad (I.12)$$

où  $Z_i$  est la valence algébrique de l'ion (i) et  $C_i$  la concentration de l'espèce (i).

D'après l'équation de NERNST-EINSTEIN)  $u_i = \frac{D_i}{RT}$  nous obtenons donc :

$$J_{i(e)} = -D_i \frac{z_i F}{RT} C_i \frac{d\phi}{dx} \quad (I.13)$$

## VIII.5. Flux de diffusion :

Le flux de diffusion  $J_{i(d)}$  crée par le gradient de potentiel chimique  $(-\frac{\Delta\mu_i}{\Delta x})$  est donné par la formule suivante:

$$J_{i(d)} = \frac{D_i}{RT} C_i \left( -\frac{d\mu_i}{dx} \right) \quad (I.14)$$

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i \quad (I.15)$$

$$J_{i(d)} = -D_i C_i \frac{d \ln a_i}{dx} \quad (I.16)$$

$$a_i = \gamma_i C_i \quad (I.17)$$

$\gamma_i$  étant le coefficient d'activité de l'espèce (i).

En substituant l'activité ( $a_i$ ) par  $\gamma_i C_i$  nous obtenons:

$$J_i = -D_i C_i \frac{d \ln \gamma_i C_i}{dx} = -D_i \left[ \frac{dC_i}{dx} + C_i \frac{d \ln \gamma_i}{dx} \right] \quad (I.18)$$

Lorsqu'un ion se déplace sous l'action conjointe d'un gradient d'activité et d'un champ électrique, le flux ionique résultant du flux d'électro-diffusion est la somme du flux de migration et du flux de diffusion ; ceci constitue l'équation de NERNST-PLANCK.

$$J_i = J_{i(d)} + J_{i(e)} + J_{i(c)} = -D_i \left[ \frac{dC_i}{dx} + C_i \frac{d \ln \gamma_i}{dx} + Z_i C_i \frac{F}{RT} C_i \frac{d\phi}{dx} \right] \quad (I.19)$$



Si les conditions opératoires sont telles que le transfert de l'espèce (i) par des phénomènes de convection ne peut être négligé. Une troisième composante du flux de convection de l'espèce (i) est donné par :

$$J_{i(c)} = \bar{C}_i V^* \quad (I.20)$$

Où  $\bar{C}_i$  est la concentration de l'espèce (i) dans la membrane et  $V^*$  est la vitesse du mouvement du centre de gravité local des espèces mobiles.

En tenant compte du terme de convection, l'équation (I-19) devient:

$$J_i = J_{i(d)} + J_{i(e)} + J_{i(c)} = -D_i \left[ \frac{dC_i}{dx} + C_i \frac{d \ln \gamma_i}{dx} + Z_i C_i \frac{F}{RT} C_i \frac{d\phi}{dx} \right] + \bar{C}_i V^* \quad (I.21)$$

## IX. Phénomène de Polarisation de concentration :

Nous avons vu que la solution à traiter passe à travers des membranes disposées en parallèle. L'hydrodynamique de fluides passant entre deux plaques plates peut être discutée sur la base d'un modèle simplifié qui suppose des couches limites laminaires à la surface de la membrane (sur chacune des faces) et un flux turbulent parfaitement agité au sein de la solution.

Lors du passage du courant, il s'établit rapidement un profil de concentration lié aux différences de mobilité des ions dans la solution et dans les membranes. Ces dernières sont, en effet, conçues pour que les nombres de transport des contre-ions à transférer soient plus grands dans la membrane que dans la solution. Cela se traduit, à l'interface membrane/solution, par des gradients de concentration dans les couches limites laminaires.

Côté dilué, on assiste à une décroissance de la concentration des contre-ions, tandis qu'une augmentation de la concentration de ces mêmes contre-ions a lieu côté concentré figure I.20 : Il s'agit de la polarisation de concentration spécifique à la présence d'un courant électrique.

En employant le modèle de Nernst (qui néglige tous les effets d'entrée et de sortie, et suppose que les flux parallèles à la membrane sont constants), le transport des différents ions et leurs gradients de concentration peuvent être calculés [46]. Le transport du contre-ion i à travers

une membrane échangeuse d'ions (MEI) sous l'action d'un courant électrique (force motrice) est donné par l'équation suivante :

$$\bar{J}_i^e = \bar{t}_i \cdot \frac{i_{tot}}{z_i \cdot F} \quad (I.22)$$

$\bar{J}_i^e$  : Flux de l'ion i sous l'effet du champ électrique dans la membrane ( $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ).

$\bar{t}_i$  : Nombre de transport de l'ion i dans la membrane.

F: Constant de Faraday ( $\text{C} \cdot \text{eq}^{-1}$ ).

$z_i$ : Valence électrochimique de l'ion i

$i$  : Densité de courant ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ ).

Son transport dans la couche limite adjacente s'écrit :

$$J_i^e = t_i \cdot \frac{i_{tot}}{z_i \cdot F} \quad (I.23)$$

$J_i^e$  : Flux de l'ion i sous l'effet du potentiel électrique dans la couche limite.

$t_i$  : Nombre de transport de l'ion i dans la couche limite.

Nous avons vu que les conditions sont choisies pour que  $t > t_i$ , donc, le flux ionique dans la membrane est toujours plus grand que dans la couche limite. Cela explique la construction du gradient de concentration. Ce gradient conduit à l'établissement d'un flux diffusionnel dans la couche limite visant à la mise en place d'un équilibre.

$$J_i^d = -D_i \cdot \frac{dC_i}{dx} \quad (I.24)$$

$J_i^d$  : Flux diffusionnel des sels dans la couche limite.

$D_i$  : Coefficient de diffusion de l'ion i ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ).

$C_i$  : Concentration de l'ion i dans la couche limite ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ).

$x$  : Coordonné de direction dans la couche limite.

La combinaison du flux dû au potentiel électrique et du flux de diffusion dans la couche laminaire limite doit être égale au flux dû au potentiel électrique dans la membrane pour que s'établisse le régime stationnaire :

$$\bar{J}_i^e = J_i^e + J_i^d \quad \Longleftrightarrow \quad \bar{t}_i \frac{i_{tot}}{z_i \cdot F} = t_i \frac{i_{tot}}{z_i \cdot F} - D_i \frac{dC_i}{dx} \quad (I.25)$$

En intégrant cette relation, on obtient une expression reliant l'épaisseur de la couche limite, la densité de courant, la surface membranaire et la concentration dans la solution.

**Conditions aux limites :**

$$\begin{aligned} \text{Si } x = 0 \quad \text{alors} \quad C_i &= C_i^{ms} \\ \text{Si } x = \delta \quad \text{alors} \quad C_i &= C_i^s \end{aligned}$$

$$\int_{C_i^m}^{C_i^s} dC_i = \frac{1}{D_i z_i \cdot F} (\bar{t}_i - t_i) \int_0^\delta dx \quad \Longleftrightarrow \quad C_i^s - C_i^{ms} = -\frac{\delta}{D_i z_i \cdot F} (\bar{t}_i - t_i) \quad (I.26)$$

$$C_i^{ms} = C_i^s \pm \frac{\delta}{D_i z_i \cdot F} (\bar{t}_i - t_i)$$

$C_i^{ms}$ : Concentration de l'ion i à l'interface membrane /solution.

$C_i^s$ : Concentration de l'ion i dans la solution.

$\bar{t}_i$ : Nombre de transport i dans la membrane.

$t_i$ : Nombre de transport i dans la couche limite.

$$C_i^{ms} = \begin{cases} C_i^s + \frac{\delta}{D_i z_i \cdot F} (\bar{t}_i - t_i) & \text{si } C_i^s < C_i^{ms} \text{ en amont de la membrane} \\ C_i^s - \frac{\delta}{D_i z_i \cdot F} (\bar{t}_i - t_i) & \text{si } C_i^s > C_i^{ms} \text{ en aval de la membrane} \end{cases} \quad (I.27)$$

## X. Densité de courant limite :

Si l'on augmente la tension, la densité de courant croît, ainsi que le gradient de concentration dans la couche limite. Lorsque ce gradient atteint son maximum, la concentration de l'ion à l'interface membrane-diluât devient nulle. Donc, la résistance de la couche limite du diluât augmente et atteint, alors, une valeur très importante de telle sorte que la densité de courant appliqué plafonne à une valeur maximale, appelé densité de courant limite et notée  $I_{lim}$ . Comme nous l'avons trouvé précédemment, la concentration de l'ion « i » dans la couche limite, coté diluât, est donnée par l'expression suivante :

$$C_i^S = C_i^{ms} + \frac{\delta}{D_i} \frac{i_{tot}}{z_i \cdot F} (\bar{t}_i - t_i) \quad (I.28)$$

Lorsqu'on atteint la valeur du courant limite :

$$I_{tot} = I_{lim} \text{ et } C_i^{ms} = 0$$

$$C_i^S = \frac{\delta}{D} \frac{I_{lim}}{z_i \cdot F} (\bar{t}_i - t_i) \quad \Longleftrightarrow \quad I_{lim} = \frac{C_i^S \cdot D \cdot z_i \cdot F}{\delta \cdot (\bar{t}_i - t_i)} \quad (I.29)$$

Avec:

$\delta$ : Epaisseur de la couche limite de diffusion.

$z_i$ : Valence de l'ion i.

$\bar{t}_i$ : Nombre de transport de l'ion dans la membrane.

$t_i$ : Nombre de transport de l'ion dans la solution.

$D_i$ : Coefficient de diffusion de l'ion i en solution.

$C$ : Concentration de l'ion dans la solution.

La densité de courant limite est proportionnelle à la concentration d'ions dans la solution et au coefficient de diffusion.

**XI. Conclusion :**

Afin d'assurer le bon fonctionnement de la pile à combustible, la membrane doit présenter diverses propriétés, en particulier un transfert efficace des protons de l'anode vers la cathode. En effet, une grande conductivité protonique est requise. De plus, la membrane doit être imperméable aux gaz (l'hydrogène et l'oxygène). Elle doit avoir de bonnes propriétés mécaniques ainsi qu'une bonne stabilité dimensionnelle.

Idéalement, la stabilité des propriétés est souhaitée quel que soit l'état d'hydratation de la membrane. En effet, la quantité d'eau présente dans la pile est difficile à contrôler dans la mesure où l'eau est produite en continu. Or les membranes classiquement utilisées dans ces piles sont très hydrophiles et leurs propriétés sont dépendantes de leur état d'hydratation.

Aujourd'hui, aucune membrane ne répond parfaitement à toutes ces exigences. Cependant la membrane Nafion<sup>®</sup> considérée comme une référence dans ce domaine, elle possède d'excellentes qualités de conductivité ionique, de résistance chimique ainsi qu'une bonne stabilité dimensionnelle, et son prix est trop élevé pour une commercialisation en masse. L'invention d'une membrane efficace à un prix réduit reste un défi majeur pour tous les chercheurs. A cela viennent s'ajouter les difficultés liées à la production et au stockage de l'hydrogène. De très nombreuses recherches sont actuellement menées pour modifier la membrane Nafion<sup>®</sup> pour qu'elle soit énergétiquement plus efficace. Ses bonnes propriétés de transport (bonne conduction protonique) nous ont permis de l'utiliser dans une pile à combustible biologique à base de micro-organismes microbiens.

***CHAPITRE II***  
***Présentation générale de la***  
***technologie des piles à***  
***combustible***

## **I. Introduction :**

Depuis deux siècles, les ressources fossiles comme le pétrole, le gaz et le charbon sont utilisées dans l'industrie et le transport. La demande mondiale de ces ressources énergétiques augmente depuis ces quarante dernières années figure II.1 à cause de l'augmentation de la population mondiale et de la croissance économique des pays en développement. L'inconvénient majeur de ces sources d'énergie est d'être non renouvelable. Si la quantité exacte de ces ressources encore disponibles sur le globe n'est pas connue avec précision, toutes les études effectuées sur le sujet s'accordent sur un point crucial : les gisements de pétrole et de gaz seront taris d'ici une quarantaine d'années [47].

Or en plus d'être limitées, ces sources d'énergie conduisent au cours de leur utilisation à un rejet massif de gaz à effet de serre, comme le dioxyde de carbone. Par ailleurs, leur extraction et leur transport causent de nombreux dégâts environnementaux. Le développement et l'utilisation massive de nouvelles énergies propres, comme l'éolien ou le solaire, s'avèrent donc indispensables. La pile à combustible, utilisant comme vecteur l'hydrogène, est également considérée comme une alternative intéressante aux problèmes énergétiques. En effet, ce système ne rejette que de l'eau, a un rendement élevé (supérieurs à 60%) et une densité de puissance importante comparée à celle des moteurs à combustion interne.

Le principe de l'électrolyse de l'eau est connu depuis le tout début du XIX<sup>ème</sup> siècle.

Cependant, Grove ne découvre le principe de fonctionnement de la pile à combustible qu'en 1839 [48-49]. En 1953, Francis Thomas Bacon propose une pile à combustible hydrogène/oxygène fonctionnant à haute pression [50]. A la fin des années 1960, il est possible de fabriquer des piles à combustible d'une puissance de 15 kW (alimentant notamment un modèle de tracteur Allis- Chalmers [51]). L'intérêt de la pile à combustible est alors tel que la NASA l'intègre à ses projets Gemini puis Apollo. Mais, en raison du coût très élevé des matériaux qui la composent, elle n'a jamais été commercialisée et est donc peu connue du grand public.

Les grands constructeurs automobiles possèdent leur prototype de véhicule à hydrogène, que ce soit à combustion directe (BMW) ou à pile à combustible (GM, PSA, Nissan, Daimler Chrysler, Toyota, Honda, etc.). Des études prévoient, au niveau mondial, deux millions de véhicules à pile à combustible (bus et automobiles individuelles figure II.2) sur les routes d'ici 2020.

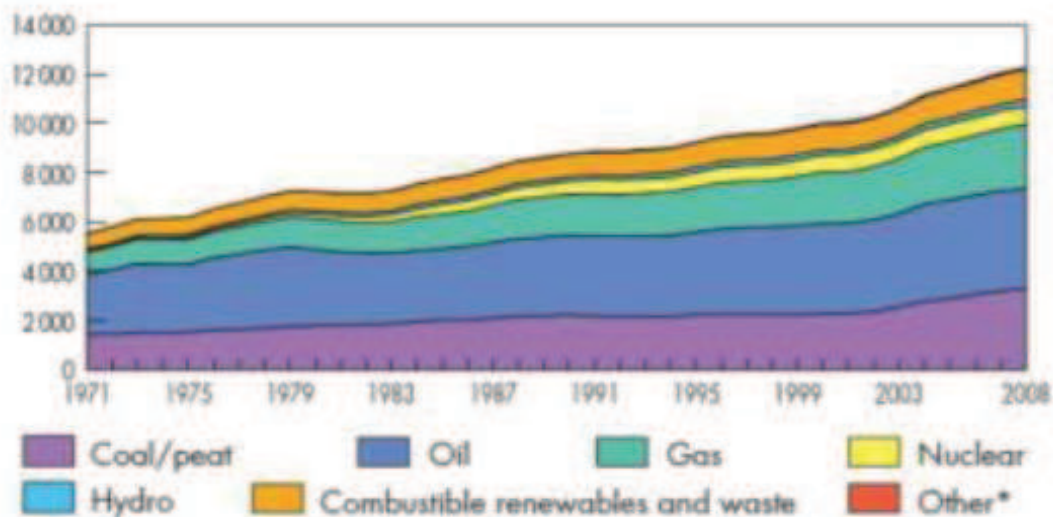


Figure II.1 : Evolution de la consommation d'énergie primaire (en millions de tep) par an (source : Key World Energy Statistics, IEA – 2010).



Honda, Juin 2008



Suzuki SX4FC, Juillet 2008

Figure II.2 : Véhicules prototypes à pile à combustible.



## II. Différents types de pile à combustible :

Les piles à combustible sont des systèmes électrochimiques convertissant en électricité et en chaleur, l'énergie chimique issue d'une réaction d'oxydo-réduction. L'hydrogène est oxydé à l'anode, tandis qu'à la cathode, l'oxygène est réduit [52]. La réaction globale des piles à combustible est donc :



### II.1. Piles à combustible « haute température » :

Il existe deux types à combustible à haute température: Pile à combustible à oxyde électrolyte solide et Pile à combustible à carbonate fondu.

#### II.1.1. Pile à combustible à oxyde électrolyte solide :

La pile à combustible à oxyde électrolyte solide, ou SOFC (de l'anglais Solid Oxide Fuel Cell) est une pile fonctionnant à haute température, entre 700 et 1000 °C. Elle est composée d'un électrolyte solide séparant une cathode (électrode à oxygène) et une anode (électrode à combustible). C'est une pile de concentration en oxygène, qui fonctionne grâce à la différence de pression partielle d'oxygène entre l'anode et la cathode figure II.3.

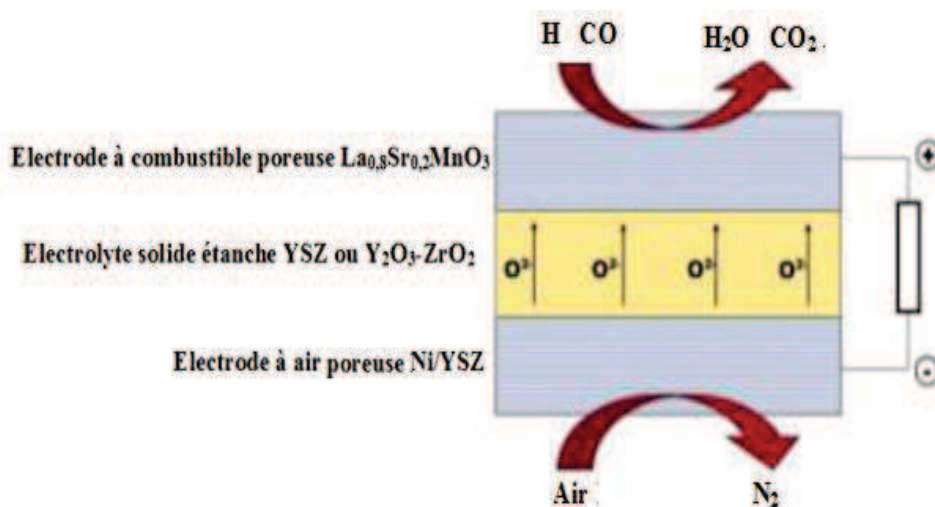


Figure II.3 : Schéma de principe d'une pile de type SOFC.

Une cellule est constituée de trois parties :

Un électrolyte solide constituant le cœur de la pile (généralement, de la zircone stabilisée yttrine YSZ ou  $Y_2O_3-ZrO_2$ ), séparant une anode et une cathode poreuses. L'anode est un cermet Ni/YSZ. La cathode est un oxyde de type pérovskite LSM (conventionnellement un manganite de lanthane dopé au strontium,  $La_{0,8}Sr_{0,2}MnO_3$ ). Il est à noter que l'hydrogène n'a pas besoin d'être hautement pur et peut contenir des traces de CO. Ces piles fonctionnent également avec du méthane, la température élevée de fonctionnement permettant de réaliser un reformage interne [52].

### II.1.2. Pile à combustible à carbonate fondu (Molten Carbonate Fuel Cells ou MCFC) :

Ce sont également des piles (haute température), même si leur température de fonctionnement (entre 500°C et 700°C) est moins importante que celle des SOFC. Il s'agit d'exploiter les propriétés chimiques et physico-chimiques des carbonates alcalins fondus, qui sont relativement stables et ont une bonne conductivité ionique. L'électrolyte de cette pile est en général un mélange eutectique,  $Li_2CO_3-K_2CO_3$  conducteur des ions carbonates  $CO_3^{2-}$ .

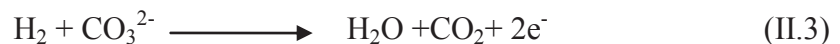
La cathode est en oxyde de nickel, l'anode est quant à elle un alliage nickel-chrome contenant au moins 10% massique de chrome.

Le gaz naturel, le méthanol, le charbon gazéifié, le gaz de synthèse et naturellement l'hydrogène peuvent être utilisés comme combustible. Le comburant doit être constitué d'un mélange de 70% d'air et de 30% de dioxyde de carbone [52].

A la cathode a lieu la réduction suivante :



A l'anode a lieu l'oxydation de l'hydrogène :



La réaction chimique globale de cette pile est donc :



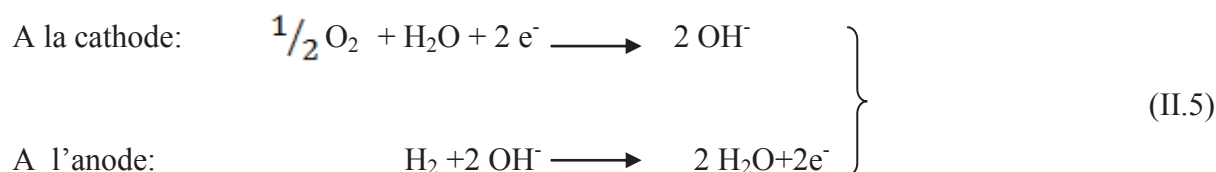
Compte tenu de la durée de vie des composants et la complexité du milieu, des progrès restent encore à faire dans le domaine des piles haute température. Elles sont néanmoins utilisées en stationnaire, pour fournir de l'énergie à des bâtiments (hôpitaux, hôtels, usines Michelin en Allemagne, etc.) [52].

## II.2. Piles à combustible « à basse température »:

Les piles « à basse température » nécessitent l'utilisation d'un catalyseur. Il en existe trois principaux types.

### II.2.1. Pile à combustible alcaline ou AFC (Alkaline Fuel cell):

C'est la pile de Bacon et celle des programmes spatiaux de la NASA des années 60. Il s'agit d'une pile à combustible hydrogène/air. La température de travail de cette pile avoisine les 100°C. La potasse concentrée (30 à 50% en masse de KOH) est utilisée comme électrolyte. Les ion hydroxyde interviennent en effet dans les réactions mises en jeu aux électrodes.



De nombreux matériaux d'électrodes peuvent être utilisés, comme par exemple le nickel poreux et son oxyde, l'argent ou encore l'oxyde de cobalt de structure spinelle  $\text{CO}_3\text{O}_4$ . Du platine doit néanmoins être ajouté pour obtenir des performances de pile optimales. L'hydrogène doit être d'une grande pureté (CO et  $\text{CO}_2$  doivent être évités) pour ne pas polluer le catalyseur, ni former des carbonates dans la potasse qui sont susceptibles de colmater les pores de l'électrode et donc de diminuer la surface active du matériau. Ces piles sont principalement utilisées dans les programmes spatiaux dont Apollo et la navette spatiale. Elles sont également utilisées dans les transports.

**II.2.2. Pile à combustible à acide phosphorique (PAFC) :**

La pile à combustible à acide phosphorique est celle dont la technologie est la plus mature. Si quelques tentatives sont proposées pour l'utiliser dans les transports publics et l'ordinateur portable, elle est aujourd'hui principalement employée dans les applications stationnaires.

L'acide phosphorique concentré chauffé à plus de 200°C est utilisé comme électrolyte et est incorporé dans une matrice en carbure de silicium recouverte de Téflon. Le platine supporté sur du carbone de haute surface spécifique est utilisé comme matériau d'électrodes, à l'anode comme à la cathode.

De nombreux problèmes subsistent sur ce type de pile. Malgré une utilisation possible en cogénération, les PAFC rencontrent des difficultés liées au démarrage à froid. La réaction de réduction de l'oxygène ayant une cinétique lente, les quantités de platine à la cathode ne peuvent être diminuées. Enfin, les matériaux d'électrode présentent des problèmes de corrosion liés au milieu et aux conditions de fonctionnement de la pile.

**II.2.3. Pile à Combustible à Membrane Echangeuse de Protons (PEMFC) :**

Ce type de pile [53] fait actuellement l'objet des plus gros efforts de développement, essentiellement en raison de la disponibilité d'une membrane électrolyte à conduction protonique qui a été initialement conçue pour l'électrolyse chlore-soude (membrane de Nafion<sup>®</sup> commercialisée par le chimiste DuPont de Nemours).

La pile PEMFC et celle à combustion directe du méthanol (DMFC) ont été retenues par tous les grands constructeurs automobiles comme convertisseur électrochimique des véhicules légers et par toutes les grandes sociétés de matériel électronique pour l'alimentation de leurs produits portables (téléphones, etc.). Nos travaux de thèse ayant porté sur ce type de pile, sa description détaillée sera présentée dans le quatrième chapitre. Les différents types de pile et leurs principales caractéristiques sont résumés dans le tableau II.1.

Tableau II.1 : Les différents types de pile à combustible

Type de pile	Electrolyte	Espèce ionique	Oxydant	Combustible	T (°C)	Utilisations	Puissance
SOFC	Céramique (solide)	$O^{2-}$	dioxygène	Dihydrogène, méthane, gaz de synthèse	600 à 1000	Stationnaire, transports	1 kW à 1 MW
MCFC	Sels fondus (liquide)	$CO_3^{2-}$	dioxygène	Dihydrogène, méthane, gaz de synthèse	650	Stationnaire	500 kW à 10 MW
AFC	Potasse (liquide)	$OH^-$	dioxygène	dihydrogène	80	Espace, transports, stationnaire	1 à 100 kW
PAFC	Acide phosphorique (liquide)	$H^+$	dioxygène	dihydrogène	200	Stationnaire, transports	200 kW à 10 MW
PEMFC	Polymère (solide)	$H^+$	dioxygène	dihydrogène	80	Portable, transports, stationnaire	10 mW à 10 MW

### III. Pile à Combustible à Membrane Echangeuse de Protons (PEMFC) :

Le cœur de pile de type PEMFC peut être schématisé de la façon suivante figure II.4.

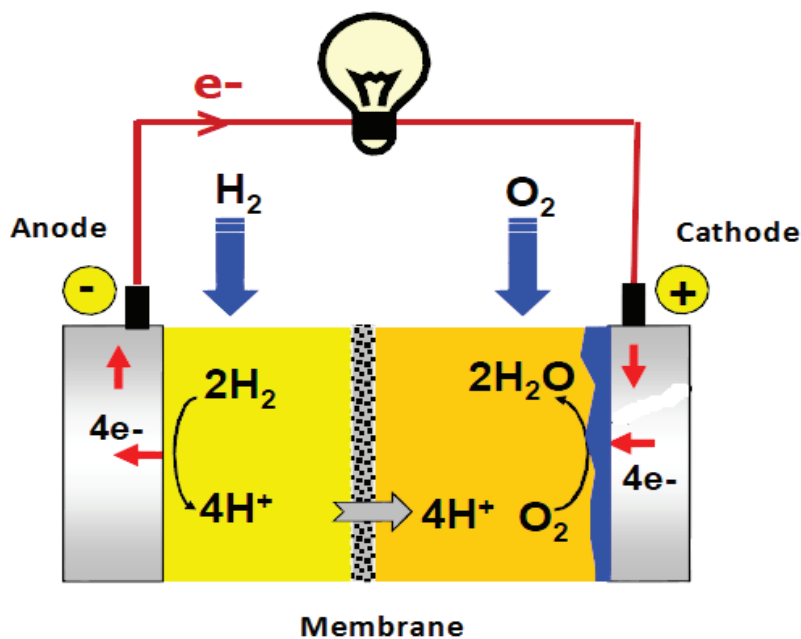


Figure II.4 : Schéma de principe de la PEMFC.

Les principaux atouts de la PEMFC sont un rendement élevé (aux alentours de 60%), une faible température de travail (80°C), et un cœur de pile de faible épaisseur [54].

L'oxydation de l'hydrogène est réalisée à l'anode, selon la demi-équation :



La réduction de l'oxygène est réalisée à la cathode selon la réaction :



Ces réactions d'oxydation de l'hydrogène (à l'anode) et de réduction de l'oxygène (à la cathode) s'effectuent à l'interface électrolyte/électrode en présence d'un catalyseur dans les zones appelées « points triples » figure II.5.

Autour de la particule de catalyseur se trouvent :

- Une continuité physique avec l'électrolyte, pour assurer la conduction des protons  $\text{H}^+$
- Une continuité physique avec le conducteur électronique (électrode), pour assurer la conduction des électrons
- Une structure poreuse capable d'assurer la diffusion de l'hydrogène ou de l'oxygène moléculaire
- Une structure hydrophobe pour assurer l'élimination de l'eau formée, dans le cas de la cathode
- Une structure thermiquement conductrice pour assurer l'évacuation de la chaleur de réaction. Cette interface est par conséquent difficile à réaliser et à optimiser.

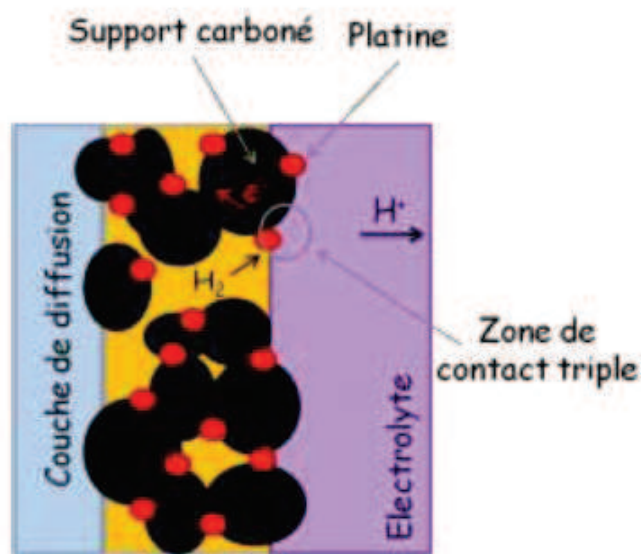
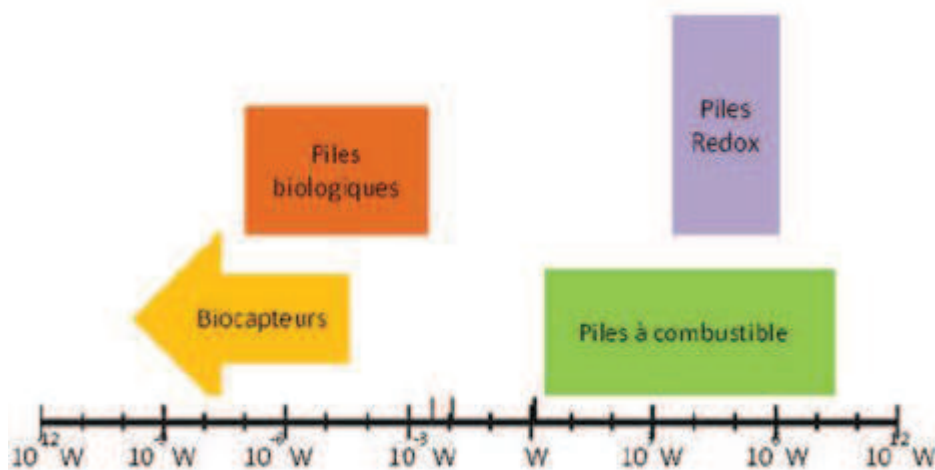


Figure II.5 : Point de triple contact.

Les réactions d'oxydation de l'hydrogène et de réduction de l'oxygène étant lentes à la température de fonctionnement ; il est donc indispensable d'utiliser un catalyseur, stable en milieu acide, la particule catalytique est active lorsque le gaz peut l'atteindre et lorsque la double percolation (ionique et électrique) est assurée.

L'utilisation des piles à combustible reste limitée à des cas spécifiques à cause du coût très élevé de production d'électricité, qui atteint 3000 € par kW, 300 fois supérieur à un moteur à combustion (10 € par kW) [55-56]. Ceci est dû à la composition des électrodes comprenant des catalyseurs coûteux (généralement à base de platine) et à la présence de membranes également coûteuses. Leurs applications sont limitées par le stockage de l'hydrogène (principal carburant utilisé), et aux conditions drastiques de fonctionnement. La technologie est en plein développement pour palier à ces inconvénients, afin de créer une pile à combustible peu coûteuse en gardant les mêmes rendements énergétiques.

Les chercheurs sur les catalyseurs ont permis aussi d'ouvrir d'autres concepts de pile figure II.6. C'est dans ce contexte et à partir des années 1990, que les piles à combustible biologiques ont fait leur apparition. Elles ont suscité un réel intérêt dans les années 2000. Le travail qui suit décrit le développement des biopiles biologiques [57].



**Figure II.6 :** Représentation des gammes de puissance approximatives de différents types de piles. De la droite vers la gauche, une diminution de la puissance générée est observée avec une diminution de la taille des systèmes [57].

## **IV. Piles à combustible biologiques :**

### **IV.1. Généralités :**

Le concept d'une biopile est équivalent à celui d'une pile à combustible dans le sens où elle convertit l'énergie chimique en énergie électrique, avec une principale différence qui réside dans la nature du catalyseur d'origine biologique. Ce dernier rend cette technologie très attrayante pour de nombreuses raisons: la large variété de choix du couple carburant/comburant, les catalyseurs spécifiques et renouvelables, le faible coût de production et des conditions douces de fonctionnement (pression, température, pH). En effet, le coût de production des biopiles à combustible peut diminuer considérablement en raison de la spécificité des biocatalyseurs permettant dans certains cas de s'affranchir de la membrane échangeuse d'ions pour un fonctionnement en compartiment unique [58].

### **IV.2. Classification des biopiles :**

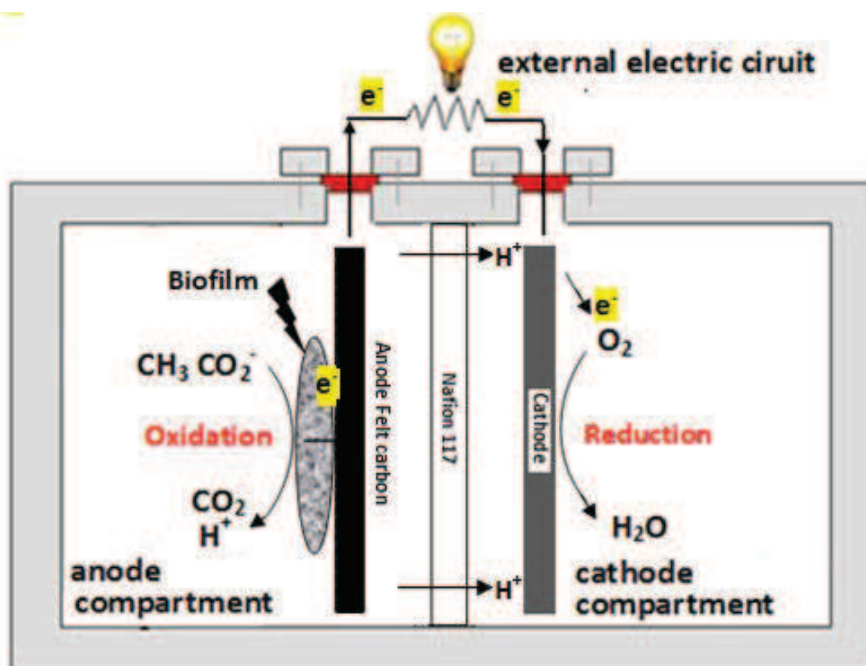
Selon le type de biocatalyseur utilisé, les biopiles peuvent être classées en quatre types :

- Biopiles microbiennes.
- Biopiles à mitochondrie.
- Biopiles enzymatiques.
- Biopiles hybrides.

#### **IV.2.1. Biopiles microbiennes :**

Ces biopiles utilisent des microorganismes vivants qui sont soit une espèce pure isolée soit une culture complexe, pour produire de l'électricité. Les microorganismes sont constitués de nombreuses enzymes qui les rendent généralement plus robustes vis-à-vis de l'environnement et capables de fonctionner avec une large gamme de substrats. Les biopiles microbiennes disposent d'une durée de vie remarquable (quelques mois) [55]. Cependant, la biopile n'est pas immédiatement opérationnelle puisqu'il existe une période de croissance des microorganismes nécessaires pour le fonctionnement de la biopile. D'autre part, ce type de biopile présente en général un faible transfert électronique et une faible densité de puissance due à la limitation du transport de matière à travers la membrane des cellules [59].





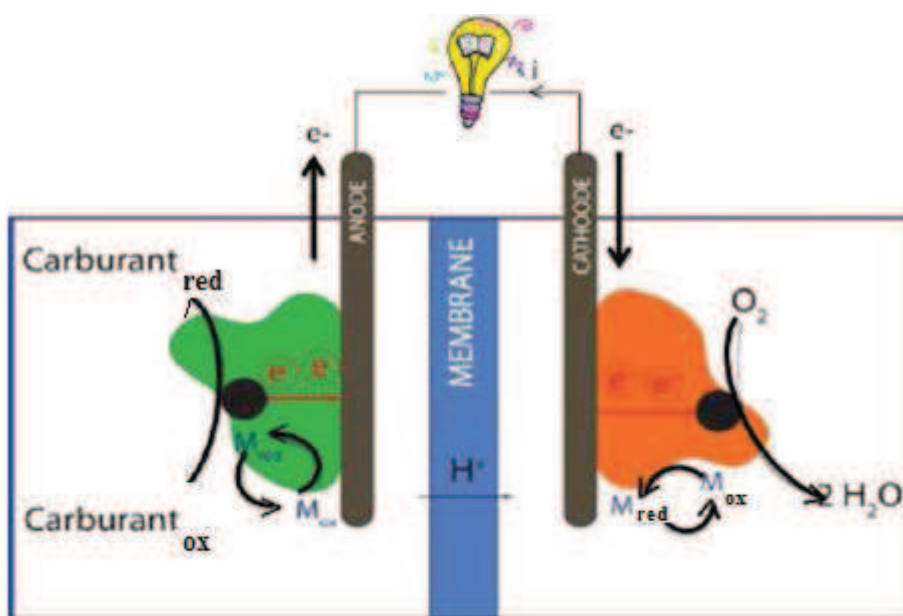
**Figure II.7 :** Schéma de fonctionnement d'une biopile microbienne fonctionnant à partir de l'oxydation d'un carburant et la réduction d'un comburant par des biofilms.

#### IV.2.2. Biopiles à mitochondrie :

Les systèmes biologiques utilisés dans les biopiles sont des enzymes ou des microbes, mais les biopiles à mitochondrie sont effectivement un groupe intermédiaire. Ce type de biopiles utilise des organites entiers comme catalyseurs [60]. La mitochondrie est un organite contenant de nombreux cofacteurs et enzymes qui sont responsables du métabolisme cellulaire. Ces biopiles sont nouvelles et prometteuses dans le domaine de la bio-électrocatalyse car elles contiennent toutes les espèces nécessaires pour contribuer à l'oxydation complète d'un substrat comme par exemple les acides gras et le pyruvate [61-62].

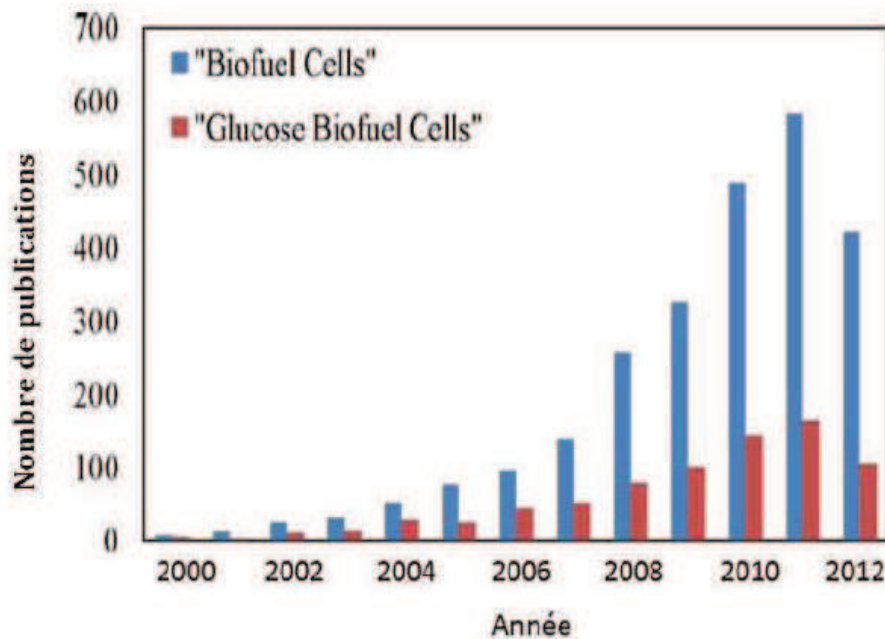
## IV.2.3. Biopiles enzymatiques :

Les biopiles enzymatiques utilisent des enzymes comme biocatalyseurs, et plus précisément des enzymes rédox figure II.8. Ces enzymes catalysent les transferts d'électrons qui se produisent dans chaque compartiment. Dans le compartiment anodique, l'oxydation du carburant est catalysée par une enzyme et des électrons sont transférés dans le compartiment cathodique permettant la réduction du comburant par une autre enzyme. Un médiateur redox « M » peut intervenir pour faciliter le lien entre le site actif de l'enzyme et l'électrode et assurer le transfert d'électrons. Les enzymes sont placées soit dans la solution, soit immobilisées à la surface des électrodes.



**Figure II.8 :** Fonctionnement d'une biopile enzymatique fonctionnant à partir de l'oxydation d'un carburant et la réduction d'un comburant par des enzymes spécifiques. M : médiateur redox pour assurer le transfert d'électrons entre le site actif de l'enzyme et l'électrode.

En 1964, Yahiro et ses collaborateurs ont constitué la première biopile enzymatique fonctionnant avec du glucose en présence de glucose oxydase comme catalyseur anodique [63-64]. Au cours des trois décennies suivantes, on ne trouve que peu d'exemples dans la littérature présentant quelques avancées prometteuses [65-67]. Le nombre de publications sur les biopiles a augmenté progressivement au cours de cette dernière décennie reflétant l'intérêt croissant pour cette recherche, favorisée par le développement des biocapteurs, pour alimenter des petits appareils implantables dans le corps comme les pacemakers figure II.9.



**Figure II.9 :** Nombre d'articles traitant des biopiles entre 2000 et 2012. (Source Web of Knowledge, édité en août 2012).

Comme témoigne le nombre d'articles publiés, il a fallu attendre les années 2000 pour assister au véritable essor de ce domaine de recherche sur les biopiles, expliqué par une prise de conscience générale quant aux applications possibles de cette technologie. Les biopiles présentant de faibles durées de vie et de puissances délivrées.

Les biopiles enzymatiques utilisent des enzymes spécifiques, purifiées et isolées pour catalyser une réaction spécifique. Pour oxyder complètement le combustible, plusieurs enzymes peuvent être combinées en cascade d'enzymes [68-70]. Les biopiles enzymatique sont directement opérationnelles donc leur temps de réponse est plus court que celui des biopiles microbiennes.

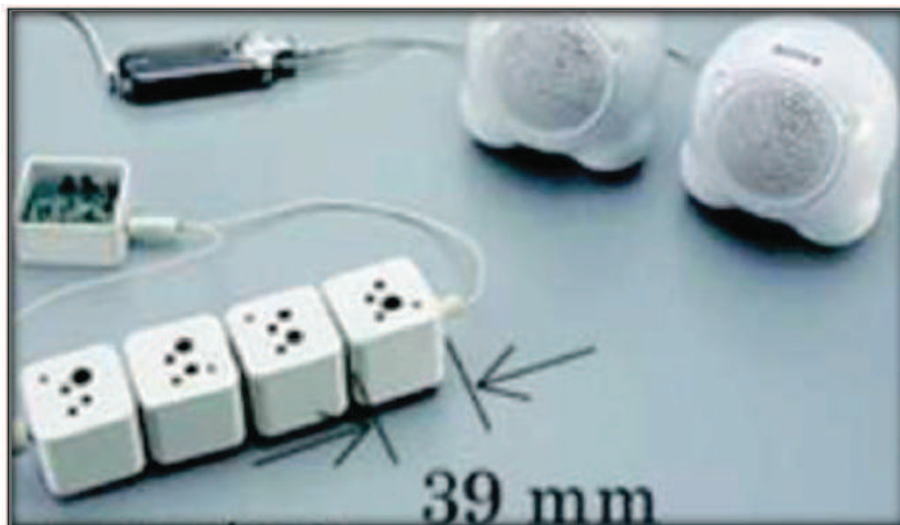
Ces dispositifs nécessitent dans certains cas une séparation entre les deux compartiments anodique et cathodique par une membrane semi-perméable, car les carburants et comburant nécessaires à l'anode et à la cathode peuvent aussi interférer avec la réaction à l'électrode opposée [71-72]. Cependant certaines biopiles ne nécessitent pas forcément la présence d'une membrane séparatrice contrairement aux autres piles à combustibles, puisque la grande sélectivité des enzymes (vis-à-vis de leurs substrats) évite les réactions indésirables à l'autre électrode [73].

L'efficacité du transfert d'électrons entre les enzymes et l'électrode est un autre facteur qui conditionne les performances de la biopile. Pour augmenter l'efficacité des biopiles enzymatiques, l'optimisation de ce transfert d'électrons devient un challenge [73]. Différents types de méthodes d'immobilisation des enzymes à la surface de l'électrode ont été développées pour favoriser ce transfert d'électrons [74].

A cause de la faible stabilité des enzymes, la durée de vie des biopiles enzymatiques est limitée [75], et donc les enzymes ne sont pas encore compétitifs avec les microbes en termes de stabilité à long terme [73]. De plus, la plupart des biopiles enzymatiques utilisent une seule enzyme pour l'oxydation du substrat à l'anode, ce qui limite les performances de la biopile enzymatique du fait de l'oxydation incomplète des combustibles utilisés, entraînant une perte de l'énergie chimique de la molécule initiale [76]. Pour limiter cette perte et bénéficier de l'énergie chimique du substrat, il est possible de coupler différentes enzymes à l'anode pour réaliser l'oxydation complète du substrat. Ce phénomène de cascade enzymatique permet d'augmenter la densité de courant total délivrée par la biopile par accumulation des électrons de chaque réaction [69]. Par exemple, si une molécule de glucose est oxydée complètement en  $\text{CO}_2$ , il y aura alors 24 électrons possibles pour générer de l'électricité.

En 1999 le groupe de Willer a développé la première biopile enzymatique fonctionnant dans un compartiment unique, qui utilise la micro-peroxydase à la cathode pour réduire  $\text{H}_2\text{O}_2$  et la glucose oxydase à l'anode pour oxyder le glucose [77]. Bien que la puissance générée soit très faible, ce résultat a suscité un grand intérêt chez les chercheurs puisque l'élimination de la membrane a ouvert la voie à la miniaturisation du système et a simplifié l'ingénierie des prototypes. Plus récemment, des biopiles plus performantes ont été développées générant des densités de puissance de  $1,6 \text{ mW.cm}^{-2}$  [78] ou  $1,45 \text{ mW.cm}^{-2}$  [79].

Le dernier exemple concerne un prototype développé en 2009 par SONY, basé sur quatre biopiles associées en série, capable d'alimenter un baladeur par exemple figure. II.10.



**Figure. II.10 :** Illustration du prototype développé par SONY, basé sur quatre biopiles en série, pour alimenter un lecteur MP3 [79].

Les principaux verrous scientifiques et technologiques limitant les performances électriques des biopiles (densité de puissance  $\ll 1 \text{ mW/cm}^2$ ) concernent entre autre:

- la faible stabilité des enzymes au cours du temps.
- la faible quantité d'enzymes immobilisées sur les électrodes.
- le transfert d'électrons lent entre le site actif de l'enzyme et l'électrode.

#### IV.2.4. Biopiles hybrides :

Les biopiles hybrides sont constituées d'une électrode enzymatique et d'une électrode abiotique à base de catalyseur métallique, afin d'augmenter les performances et la stabilité des biopiles. L'électrode abiotique permet d'atteindre un voltage plus élevé et apporte une forte stabilité à la biopile. Par exemple, U. B. Jensen et ses collaborateurs [80] ont construit une biopile hybride à base d'une anode Zn et d'une cathode en graphite modifiée par la laccase figure. II.11. Ce dispositif a délivré des densités de puissance de l'ordre de  $\mu\text{W}$ , et la stabilité de la biopile hybride est liée à l'électrode enzymatique. Un autre exemple décrit le développement d'une biopiles hybride fonctionnant avec une anode enzymatique pour oxyder l'alcool et une cathode abiotique à base de platine pour réduire l'oxygène [81-83].

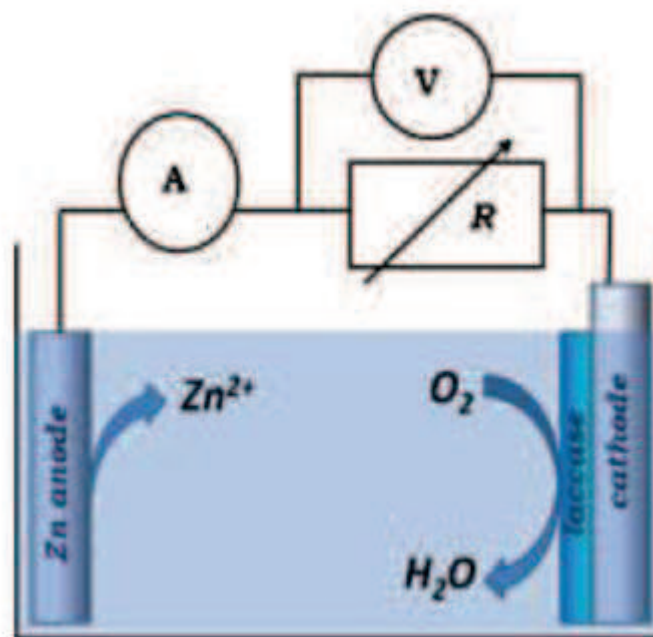


Figure. II.11 : Biopile hybride à base d'une anode Zn et d'une cathode O<sub>2</sub>/graphite/Laccase.

## V. Principes électrochimiques de la pile à combustible :

Les principes électrochimiques de la pile à combustible peuvent être facilement illustrés par l'exemple de la pile hydrogène-oxygène [84].

La réaction à l'anode est l'oxydation de l'hydrogène :



à la cathode a lieu la réduction de l'oxygène :



Ce qui conduit à la réaction globale :



$E^\circ$  est le potentiel d'équilibre standard des demi-réactions. La quantité théorique de travail ( $W_u$ ) qui peut être obtenue dépend de la différence d'enthalpie libre ( $\Delta G$ ) de la réaction, dans le sens de transformation des réactifs vers les produits à température et pression constantes. Elle peut être exprimée par la différence des potentiels de demi-réactions anodique et cathodique selon :

$$W_u = -\Delta G = nFE \quad (\text{II.11})$$

où n est le nombre d'électrons transférés par la réaction (ici n = 2), F la constante de Faraday, 96 485 Coulomb/mole et E le potentiel de la demi-réaction.

A partir de la définition de l'enthalpie libre, à pression et température constantes, l'énergie libre est corrélée à la variation d'enthalpie ( $\Delta H$ ) et d'entropie ( $\Delta S$ ) par :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (\text{II.12})$$

Le rendement d'une pile à combustible est défini comme le rapport de l'énergie électrique qu'elle fournit à l'énergie qui serait générée par la combustion totale du combustible, c'est à dire en valeur absolue à l'enthalpie de formation du combustible.

Ainsi le rendement maximum s'exprime :

$$\text{Rendement} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = 1 - \frac{T\Delta S}{\Delta H} \quad (\text{II.13})$$

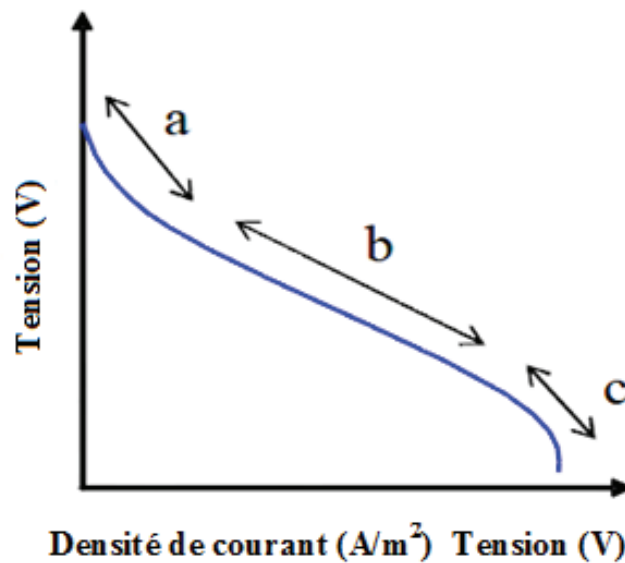
Le rendement théorique peut atteindre 85 à 90%. Néanmoins ces valeurs théoriques ne pourraient être atteintes que lorsque les réactions sont à l'équilibre, c'est-à-dire en l'absence de passage de courant. Les rendements mesurés se trouvent plutôt dans l'intervalle 25 - 70 %. En fonctionnement une pile est le siège de nombreuses irréversibilités qui diminuent son rendement. Au niveau des électrodes, les irréversibilités se traduisent par une différence entre les potentiels d'électrodes (E) et les potentiels d'équilibre des demi-réactions. Cette différence appelée surtension (h) a deux sources principales:

- les surtensions d'activation.
- les surtensions de concentration.
- Chute ohmique.

La surtension d'activation correspond à la cinétique du transfert d'électrons au niveau des électrodes. Elle exprime l'écart à l'équilibre qui est nécessaire pour assurer le transfert des électrons du composé qui s'oxyde ou se réduit vers ou depuis le matériau de l'électrode. Ce

type de surtension est majoritaire à bas courant. La surtension de concentration est due au transfert de matière de combustibles ou des produits vers ou provenant des électrodes. La chute ohmique est liée au transport des ions au-travers de l'électrolyte et du séparateur qui est parfois disposé entre compartiments anodique et cathodique. Ces types d'irréversibilités deviennent plus importants aux courants élevés [85].

La figure. II.12 montre les trois types de surtension observables sur la courbe de polarisation d'une pile.



**Figure. II.12 :** Courbe de polarisation d'une pile indiquant les trois régions de fonctionnement pour les quelles les types de surtension deviennent prépondérantes. a) surtension d'activation, b) chute ohmique, c) surtension de concentration.

Pour qu'une pile débite, le potentiel de la cathode ( $E_c$ ) doit être supérieur au potentiel de l'anode ( $E_a$ ), ainsi la tension de la pile ( $U$ ) est donnée par :

$$U = E_c - E_a - \text{chute ohmique} \quad (\text{II.14})$$

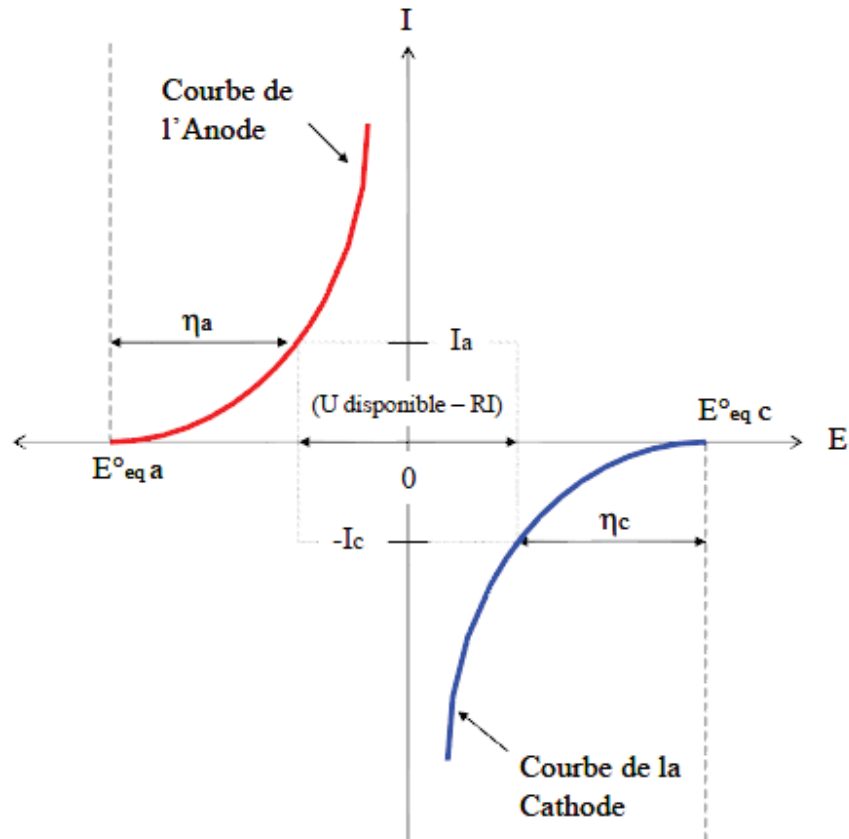
En termes de potentiels d'équilibre et de surtension l'équation s'écrit :

$$U = (E_{eqc}^{\circ} - \eta_c) - (E_{eqa}^{\circ} - \eta_a) - \text{chute ohmique} \quad (\text{II.15})$$



La figure II.13 représente les courbes de polarisation de l'anode et la cathode pour une pile qui débite avec un courant  $I = I_a = -I_c$  et pour laquelle on néglige la chute ohmique. Pour l'anode, le potentiel déterminé à  $(I = 0)$  est indiqué par  $E_{a(I=0)}$  et la surtension par  $\eta_a$ .

Les mêmes notations s'appliquent à la cathode. Il est évident sur ce schéma que plus les courbes seront écartées, meilleure sera la tension délivrée par la pile.

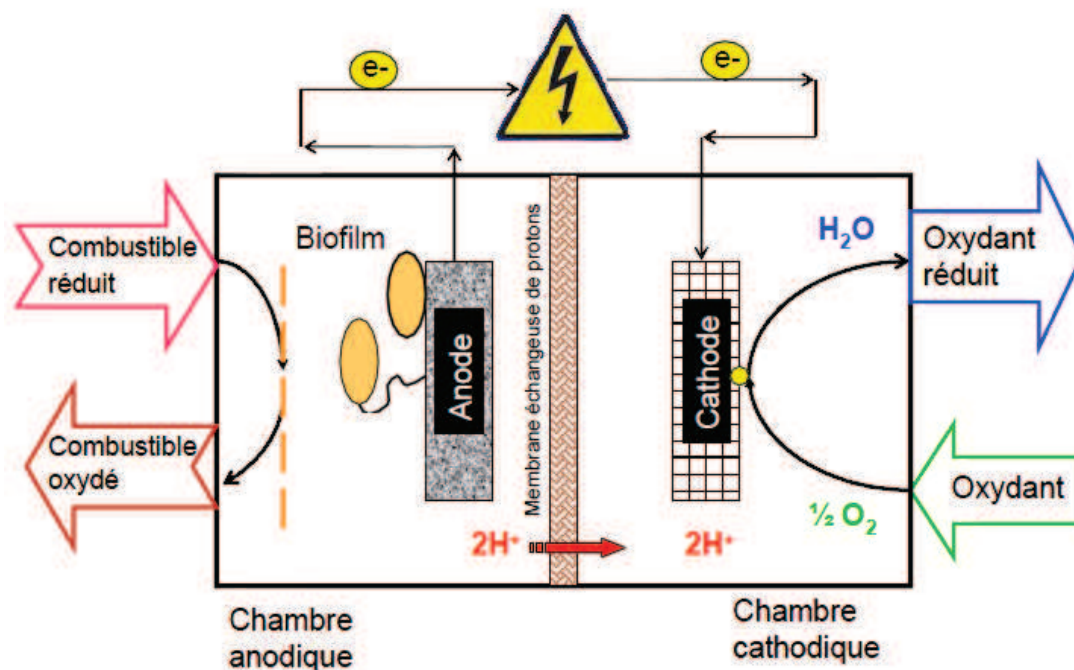


**Figure. II.13 :** Allures des courbes de polarisation « Intensité – Potentiel » de l'anode et de la cathode d'une pile.

## VI. Technologie de la pile à combustible microbienne :

Ce qui caractérise une pile microbienne est l'utilisation de microorganismes comme catalyseurs. Les microorganismes qui ont la capacité d'échanger des électrons avec le matériau d'une électrode en utilisant les réactions propres de leur métabolisme sont nommés microorganismes « électro chimiquement actifs » ou « électroactifs ».

Une pile à combustible microbienne transforme l'énergie chimique contenue dans la matière organique en électricité. Les bactéries sur l'anode oxydent les composés organiques et transfèrent les électrons vers l'anode. Les protons produits à l'anode migrent à travers la solution vers la cathode. Si la réaction de cathode est, comme c'est souvent le cas, la réduction de l'oxygène, les protons se combinent avec l'oxygène et les électrons issus du circuit électrique vont produire de l'eau [86]. La figure II.14 schématise une pile à combustible microbienne.



**Figure II.14 :** Schéma d'une pile à combustible microbienne avec une bioanode et une cathode abiotique à oxygène.

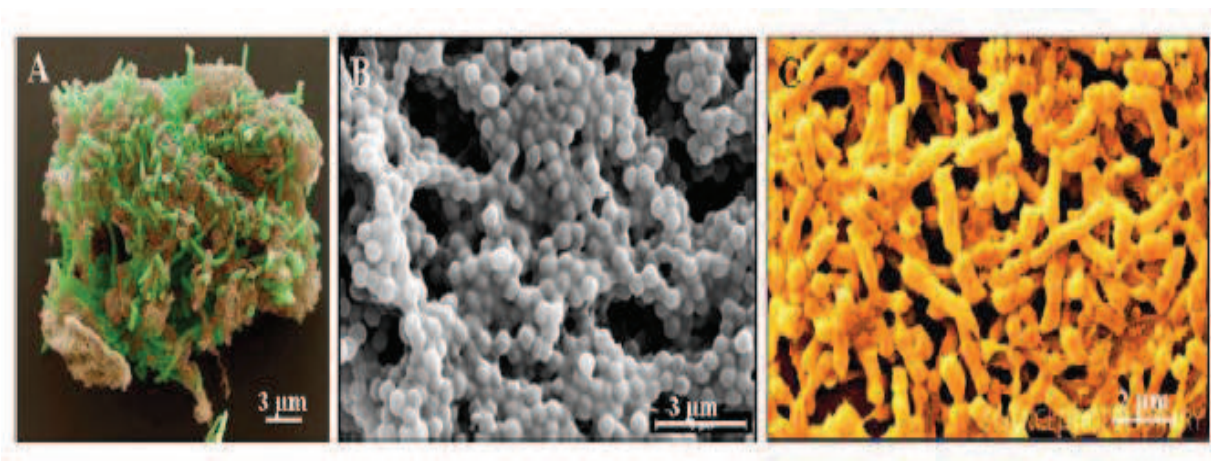
Les mécanismes de transfert des électrons entre les bactéries et les électrodes sont trois types:

- le transfert direct : Il a lieu par le contact physique de la membrane cellulaire bactérienne avec le matériau de l'électrode. L'échange d'électrons est assuré par des complexes transporteurs d'électrons liés à la membrane cellulaire tels que les cytochromes [87].
- le transfert indirect : Le transfert d'électrons a lieu grâce avec des médiateurs exogènes comme le rouge neutre [88] ou des médiateurs endogènes produits par les microorganismes eux-mêmes, tels que les phenazines [89].
- le transfert grâce à des pili nommés « nanowires » qui permettent aux cellules bactériennes d'atteindre à distance l'électrode ou d'autres cellules bactériennes [90].

### VI.1.Catalyseurs: Biofilms électro-actifs (EA) :

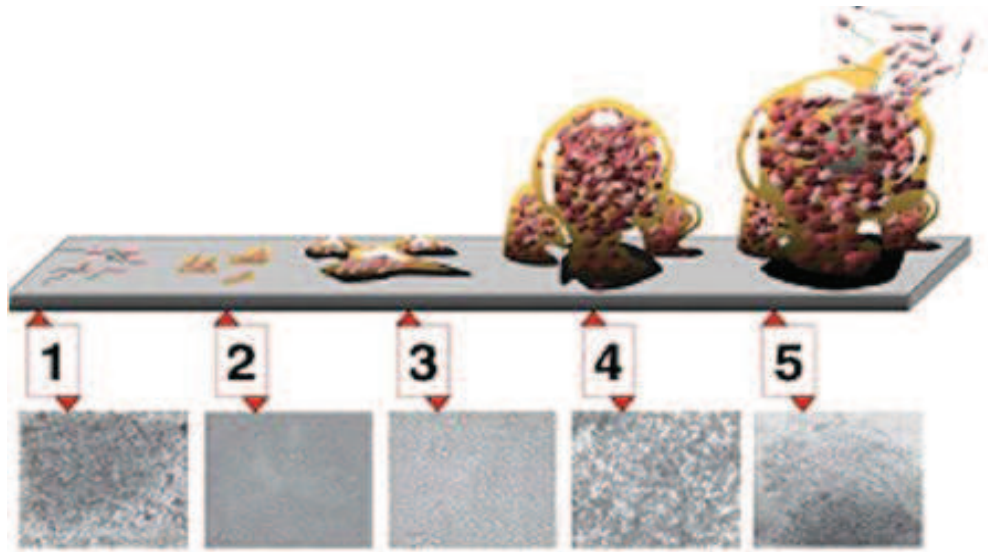
#### VI.1.1. Notions de biofilms :

Un biofilm est constitué de micro-organismes adhérents sur une surface ou regroupés à une interface au sein d'une matrice constituée de polymères qu'ils produisent. La formation de biofilms constitue la méthode de colonisation des surfaces par les microorganismes figure II.15.



**Figure II.15:** Biofilm de (A) *Geobacter sulfurreducens*, (B) *Staphylococcus aureus* et (C) *Salmonella*.

La formation d'un biofilm se déroule en cinq étapes figure II.16.



**Figure II.16 :** Etapes de formation d'un biofilm biologique [91].

1) Adhésion réversible des micro-organismes à la surface la formation d'un biofilm commence par l'attachement de quelques micro-organismes à la surface principalement par des liaisons non covalentes. Les liaisons étant fragiles, c'est une adhésion réversible. Les micro-organismes peuvent se détacher de la surface et se retrouver à l'état planctonique [92].

2) Adhésion irréversible et production d'exopolymères extracellulaires si les micro-organismes ne sont pas immédiatement séparés de la surface, ils se fixent de façon permanente en sécrétant des polymères extracellulaires<sup>1</sup> qui jouent un rôle de "colle". Les polysaccharides sont considérés comme leur principale composante, mais des protéines, des acides nucléiques et des (phospho) lipides ont également été recensés [93]. Dans ce cas, des interactions fortes et pérennes s'établissent entre la bactérie et la surface [94].

3) Formation de micro-colonies après leur adhésion irréversible, les micro-organismes se divisent et forment des microcolonies [95]. Les micro-colonies grandissent et forment ensuite des films continus [96].

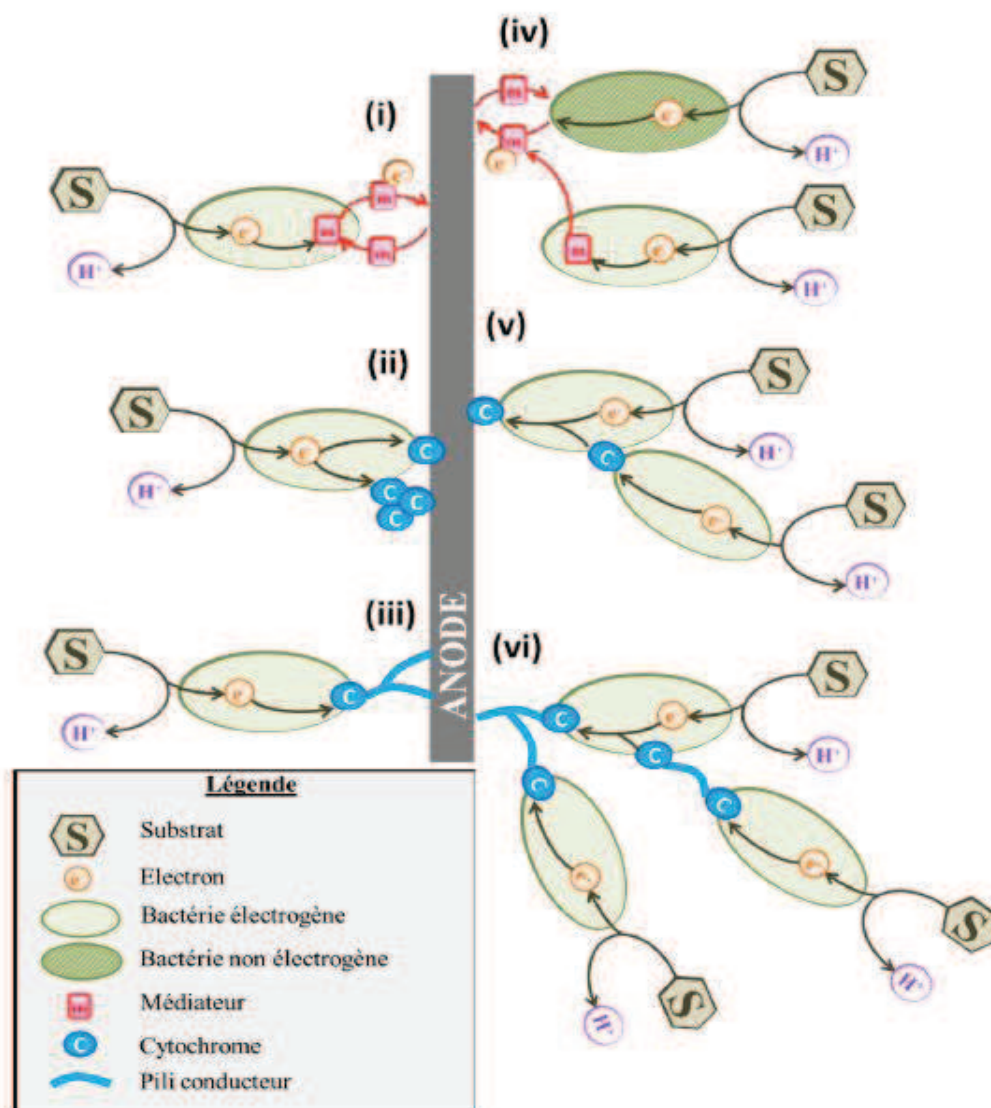
4) Croissance du biofilm les biofilms continuent leur croissance en développant des structures tridimensionnelles complexes [97]. Les exopolymères constituent généralement entre 75 et 95% du poids sec du biofilm. L'épaisseur et la structure du biofilm dépendent de nombreux paramètres comme la disponibilité en oxygène et en nutriments mais aussi du régime hydrodynamique. La croissance du biofilm peut amener la formation des micro-canaux qui permettent la circulation de l'oxygène dissous, des substrats, des micronutriments et l'élimination des produits issus des métabolismes microbiens. La structuration des biofilms est souvent contrôlée par des phénomènes de Quorumsensing. Le quorum sensing est la capacité des bactéries à communiquer et à coordonner certains de leur comportement en fonction de leur nombre en utilisant des molécules de signalisation.

5) Dispersion du biofilm Induit par le vieillissement du biofilm ou certains stress, tels que des perturbations chimiques ou physiques, des carences en oxygène et/ou nutriments, les bactéries peuvent se détacher du biofilm. Ces micro-organismes retournent à l'état planctonique et peuvent ainsi aller coloniser de nouvelles surfaces [97].

## **VI.2. Transfert extra-cellulaire d'électrons (TEE) :**

D'un point de vue microbiologique, le transfert extra-cellulaire d'électrons (TEE) s'apparente à la respiration d'un composé insoluble : les électrons du substrat sont transmis au long d'une chaîne de transport à l'anode qui est, du point de vue du micro-organisme, l'accepteur final d'électrons [98]. Dans le milieu naturel, la plupart des micro-organismes capables de TEE sont présents dans des milieux pauvres, en anaérobie ou forte anoxie, et pratiquent une respiration dissimilatoire de métaux de transitions à l'état oxyde Fe (III) Mn(IV) ou de radionucléides U(VI) [99-100]. Il apparaît que les échanges d'électrons de bactérie à bactérie dans un processus symbiotique sont répandus. L'échange d'électron participe ainsi au (quorum sensing), et de manière plus générale à la communication inter-bactérienne [101].

La littérature scientifique décrit plusieurs formes de TEE classées en deux catégories: le transport indirect et le transport direct.



**Figure II.17:** Représentation des différents modes de transfert extra-cellulaire d'électrons

Sur la figure ci-dessus, nous avons :

- (i) le transfert indirect via un médiateur chimique synthétisé par la bactérie
  - (ii) le transfert direct via contact entre un cytochrome membranaire ou couche de cytochromes et l'électrode
  - (iii) le transfert direct via des pillis conducteurs synthétisés par la bactérie.
- Quant aux mécanismes (iv), (v) et (vi), ils illustrent les types de relation syntrophiques sur les électrons :

- (iv) une bactérie non-électrogène utilise un médiateur synthétisé par une autre espèce pour transférer ses propres électrons à l'électrode,
- (v) l'échange d'électrons de cellule à cellule par contact membranaire,
- (vi) l'échange d'électrons de cellule à cellule par pili conducteurs ou transfert direct de pili à pili.

**a. Le transfert indirect** d'électrons fait intervenir de composés chimiques mobiles en solution remplissant le rôle de navette d'électrons entre la cellule vivante et l'électrode figure II.17.i [103]. C'est le premier mode de transport extra-cellulaire ayant été scientifiquement mis en évidence [104]. Ces transporteurs d'électrons, appelés médiateurs, peuvent être de nature exogène, c'est-à-dire naturellement présents dans le milieu à traiter, comme les acides humiques ou certains composés soufrés. D'autres types de médiateurs sont endogènes: ils sont synthétisés par le micro-organisme lui-même, comme par exemple des quinones, flavines, cystéines ou phenazines. Enfin quelques transporteurs externes ajoutés artificiellement ont prouvé leur efficacité (notamment chez les levures) comme le bleu de méthylène, le rouge de méthyl, le rouge neutre ou la thionine figure II.17.iv [105].

**b. Le transfert direct** d'électron se fait par contact avec l'accepteur d'électron. Une série de complexes protéiques intra et extra-membranaires appelés cytochromes conduisent les électrons vers l'électrode depuis l'intérieur de la cellule figure II.17.ii [106]. De plus, il apparaît que nombre d'espèces électrogènes ont la capacité de synthétiser des pili conducteurs de courant (nanofils ou nanocables organiques) leur permettant de transférer leurs électrons à l'électrode figure II.17.iii. Leur longueur pouvant atteindre jusqu'à 50 $\mu$ m, ces nanofils permettent à ces bactéries à l'instar du transfert par médiateurs, de ne pas être tributaires d'un contact avec l'électrode pour transférer leurs électrons. Cette particularité intéressante est utilisable en bio-ingénierie pour augmenter les densités de courant, en permettant à un biofilm multicouche de se développer.

De manière générale, le transfert direct a une efficacité énergétique plus intéressante pour la bactérie que le transfert indirect. L'équipe du Pr. D. Lovley cherche à expliciter le fonctionnement électrique de ces pili, à décrire la manière dont ils participent, avec les cytochromes extra-membranaires, au transport d'électron au sein d'un biofilm et à l'interface avec l'électrode. Un site internet rend compte de l'avancement de ces recherches de manière régulière. La connaissance précise du transfert extracellulaire d'électrons est un enjeu crucial pour le développement des systèmes bio-électrogènes. Si le mode de transport indirect

apparaît rapidement limitée par la capacité de production des médiateurs dans une solution renouvelée continuellement, les avancées sur le transfert direct ouvrent des voies prometteuses liées à la sélection microbienne, à l'ingénierie génétique, jusqu'au mimétisme enzymatique pour reproduire artificiellement les mécanismes de TEE.

### **VI.3. Constituants des piles microbiennes :**

De façon générale les composants des piles microbiennes étudiés à échelle du laboratoire sont les électrodes, la résistance externe, la membrane échangeuse d'ions, le compartiment anodique (anolyte) et le compartiment cathodique (catholyte).

#### **a- Electrodes :**

Les électrodes utilisées peuvent être sous forme de fil, de grille, de feuille, de plaque, d'éponge, de feutre, de barreau, de tube ou de granules. Les matériaux rencontrés dans les piles microbiennes sont le carbone et le graphite, l'acier inoxydable, le platine et le carbone vitreux réticulé. L'objectif est d'avoir une aire d'électrode la plus grande possible.

#### **b- Résistance externe :**

Les électrodes sont connectées au-travers d'une résistance externe qui dissipe l'énergie produite par la pile. Le courant produit par la pile est faible pour les valeurs élevées de résistance et vice-versa, suivant la loi d'Ohm ( $I = U/R$ ). La performance d'une pile est mesurée en variant la résistance externe et en mesurant la puissance produite pour chaque résistance. Un nombre important de travaux reportent l'utilisation d'une résistance de 1000 ohms comme valeur standard pour faire débiter les piles sur de longues périodes, certains autres préfèrent utiliser la valeur de la résistance que génère la puissance maximale.

#### **c- Membrane :**

Les séparateurs sont utilisés afin d'éviter le mélange entre anolyte et catholyte lorsqu'ils sont différents et que les produits de réaction d'une électrode n'arrivent au voisinage de l'autre. Les membranes échangeuses de protons des fournisseurs Nafion<sup>®</sup> et Ultrex<sup>®</sup> comptent parmi les plus utilisées pour les piles microbiennes.



**d- Anolyte :**

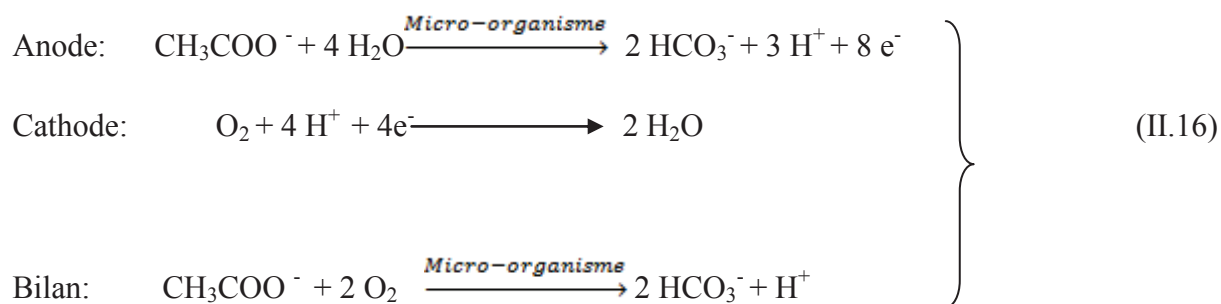
L'anolyte dans les piles microbiennes est composé par un solvant, habituellement de l'eau, un sel comme électrolyte de base et un système tampon qui stabilise le pH. Des composés carbonés et nitrés nécessaires aux fonctions microbiennes sont souvent ajoutés. Les anolytes bien contrôlés utilisés en laboratoire peuvent être substitués par des effluents domestiques ou industriels selon les objectifs de la recherche.

**e- Catholyte :**

Les biocathodes sont moins fréquentes que les bioanodes. Lorsque des micro-organismes sont utilisés les composants du catholyte sont similaires à ceux de l'anolyte pour assurer les conditions d'un environnement biologique. Souvent les cathodes utilisent la réduction de l'oxygène gazeux contenu dans l'air en utilisant des cathodes dites « respirantes ». Dans d'autre cas le catholyte contient un oxydant qui est consommé par la pile, le plus répandu étant l'hexacyanoferrate.

**VI.4. Bioconversions lors la production d'électricité :**

Prenons l'exemple d'une pile oxydant l'acétate comme combustible et équipée d'une cathode à air abiotique qui assure la réduction de l'oxygène. Les réactions électrochimiques qui ont lieu du coté anodique et cathodique sont les suivantes :



Le potentiel d'équilibre de l'anode  $E_{eqa}$  est obtenu en appliquant la loi de Nernst:

$$E_{eqa} = E_{eq}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{ox}}{C_{red}} \quad (\text{II.17})$$

où

$E_{\text{eq}}^{\circ}$  : Potentiel d'équilibre standard de la demi-réaction en V.

R : Constant des gaz parfaits, 8.31447 J/mol K.

T : Température K.

n : Nombre d'électrons échangés.

F : Constante de Faraday, 96 485 Coulomb/mol.

$C_{\text{ox}}$  : Concentration du composé en état oxydé M.

$C_{\text{rd}}$  : Concentration du composé en état réduit M.

Ainsi, le potentiel d'équilibre de l'anode pour l'oxydation de l'acétate est :

$$E_a = E_a^{\circ} - \frac{RT}{8F} \ln \left( \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{HCO}_3^-]^2 [\text{H}^+]^9} \right) \quad (\text{II.18})$$

$$E_c = E_c^{\circ} - \frac{RT}{4F} \ln \left( \frac{1}{p\text{O}_2 [\text{H}^+]^4} \right) \quad (\text{II.19})$$

Les voies métaboliques qui ont un rapport avec la production d'électricité sont anaérobies : trois processus peuvent donc être concernés : la digestion anaérobie, la respiration anaérobie et la fermentation. Les microorganismes présents dans les piles varient des anaérobies facultatifs jusqu'aux anaérobies stricts.

## **VII. Conclusion :**

Nous avons abordé dans ce chapitre le contexte scientifique dans lequel s'inscrit la thématique de recherche développée dans ce mémoire. Bien qu'ayant été découverts au début du XXème siècle, les systèmes bio-électrogènes ne font l'objet d'intenses recherches que depuis une décennie environ. Nous retenons le caractère hautement pluridisciplinaire de ce champ de recherche. En effet, le microbiologiste s'intéresse aux mécanismes mis en jeu au cours du transfert électronique entre la bactérie et l'électrode électro-actifs. Quant à l'électro-chimiste cherche à caractériser les aspects thermodynamiques et cinétiques des réactions biotiques et abiotiques. Le chimiste étudie la performance de divers matériaux d'électrode ou de membrane, et enfin l'ingénieur de procédés s'intéresse aux aspects de conception et de pilotage de ce procédé de valorisation électrique des eaux usées et certains rejets industriels. Chaque équipe approfondit la thématique de recherche dans laquelle elle est compétente ; biologie, biochimie, matériaux, transferts, architecture. Seule une approche pluridisciplinaire concertée permettra de réaliser des ruptures techniques et scientifiques majeures sur les biopiles afin de garantir le succès de leur développement futur. Le projet initiant la thématique de recherche sur les piles à combustible microbiennes capitalise les connaissances acquises par la communauté sur ces systèmes. Notre travail de recherche dans cette étude consiste tout d'abord à élaborer une biopile dont le catalyseur est une bactérie et aussi à optimiser l'architecture du système énergétique (réacteur), à évaluer l'effet de divers facteurs de conception et de fonctionnement. Ainsi, il consiste à développer des méthodes de caractérisation électrochimiques intrinsèques des systèmes afin d'augmenter les performances des biopiles par des méthodes de modification des matériaux constituant à savoir la membrane et les électrodes.

# *Partie expérimentale*

***CHAPITRE III***  
***Techniques de Caractérisation***  
***Physico-chimique et d'Analyse***

## I. Introduction :

Dans cette étude nous nous sommes focalisés tout d'abord sur la caractérisation de la membrane Nafion<sup>®</sup> intégrée dans une biopile microbienne et enfin sur l'optimisation de la biopile à base de terreau de jardin, en procédant à la modification de la bioanode et le séparateur (la membrane Nafion117) avec du carbone graphite.

- ❖ Pour la caractérisation des MEI, Chapotot [107] avait utilisé auparavant plusieurs techniques d'analyse et de caractérisation telles que :
  - La spectroscopie électrique pour l'analyse chimique (ESCA) qui permet l'analyse chimique élémentaire totale sur une épaisseur de  $10^{-9}$  m de la surface.
  - La microscopie électronique à balayage (MEB) qui permet l'étude de la texture physique du film adsorbé à la surface de la MEC.
  - La mesure de l'angle de contact d'un liquide avec la surface de membrane modifiée qui permet la caractérisation macroscopique des propriétés de cette surface.

Mais, malheureusement aucune de ces techniques n'avait permis de caractériser avec précision ces membranes. L'imprécision sur toutes ces méthodes d'analyse de la couche du polymère adsorbé à la surface de la membrane, nous a amené à utiliser d'autres méthodes de caractérisation:

- Capacité d'échange représente le nombre de groupements fonctionnels que contient un échangeur d'ions par unité de masse de l'échangeur déshydraté. La valeur de la capacité d'échange est théoriquement en relation avec le nombre de sites greffés au sein de la membrane. En réalité, la valeur de cette capacité d'échange peut varier selon l'électrolyte en fonction de paramètres d'ordre stérique contrôlant l'accessibilité des sites fonctionnels de l'ion échangeable. Ces paramètres sont par exemple le taux de gonflement et de réticulation du faisceau macromoléculaire de la membrane ainsi que la taille des contre-ions échangés.
- Mesure du nombre de transport par la méthode de HITTORF. Cette dernière consiste à mesurer le nombre de transport des cations à travers la membrane échangeuse d'ions.
- Etude voltampérométrique de la membrane étudiée au contact de diverses solutions électrolytiques aqueuses et hydro-organiques. Cette étude expérimentale est fondée sur

l'enregistrement des variations de la différence de potentiel de part et d'autre de la membrane en question, pour chaque valeur de l'intensité du courant appliqué, lorsque celle-ci (la membrane) se trouve au contact de deux solutions électrolytiques.

- La spectroscopie d'impédance appliquée à une membrane échangeuse d'ions est une technique d'analyse électrochimique puissante, largement utilisée dans différents secteurs de recherche tels que le génie électrique, micro-électronique, industrie pharmaceutique, etc.... Les résultats d'impédance sont obtenus sous forme de graphe de Niquist. Ainsi il est possible de relier les résultats des mesures aux propriétés physique et chimique du matériau et cela à travers une modélisation de la réponse en fréquence de l'échantillon par des circuits électriques équivalents composés de résistances et condensateurs traduisant le caractère résistif ou capacitif du matériau. Dans notre cas, nous avons étudié l'impédance avec deux électrodes bloquantes [108].
- ❖ D'autre part, pour la caractérisation de la biopile, nous avons utilisé les techniques expérimentales suivantes :
  - Suivi de l'évolution de la tension de la pile, du potentiel de l'anode et du potentiel de la cathode dans le temps, tracé de la courbe de puissance et de la courbe de polarisation.
  - La voltammétrie cyclique est une technique potentiodynamique pour laquelle le potentiel de l'électrode de travail est balayé avec une vitesse linéaire et de façon cyclique entre deux bornes de potentiel. La densité du courant généré lors du balayage est représentée en fonction du potentiel.
  - La spectroscopie d'impédance dont le principe est basée sur l'application d'une petite perturbation sinusoïdale. Cette dernière peut être faite sur le courant ou sur le potentiel de polarisation. La réponse à cette perturbation est aussi sinusoïdale mais de phase et d'amplitudes différentes. Toutefois, la fréquence est la même. Dans notre cas de biopile, nous avons aussi utilisé la spectroscopie d'impédance mais avec trois électrodes.

## II. Technique de caractérisation de la membrane échangeuse d'ions :

### II.1. Capacité d'échange :

La capacité d'échange est la quantité de groupement fonctionnels échangeurs d'ions par unité de masse de l'échangeur déshydraté. Elle est généralement exprimée en milliéquivalents par gramme de membrane sèche, sous forme à préciser ( $H^+$ ,  $Na^+$ , etc.). On la note 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 site carboxylique, le nombre de ses sites ionisés varie 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'intéresse alors au nombre maximum d'équivalents ioniques échangeable. En outre, on peut définir une capacité d'échange théorique par le nombre de sites 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.

### II.2. Nombre de transport de contre-ions :

La permselectivité des membranes échangeuses d'ions, c'est à dire leur capacité à assurer le transport des contre-ions (ions associés aux sites fonctionnels de la membrane) tout en étant imperméable aux co-ions, est caractérisée par le nombre de transport. Ce dernier est défini comme étant la fraction du courant transporté par cet ion, à travers la membrane lorsqu'un champ électrique est appliqué.

Dans une membrane parfaitement sélective, le nombre de transport des contre-ions est égal à l'unité, tandis que celui des co-ions est nul. Dans tous les cas, la somme des nombres de transport est égale à 1. Le nombre de transport d'un contre-ion traversant une membrane échangeuse de cations, est déterminé à l'aide de la formule suivante :

$$t_A^+ = \frac{Q_{A^+}}{Q_{totale}} \quad (III.1)$$

$Q_{A^+}$  : Quantité de charges transportée par les contre-ions.

$Q_{Total}$  : Quantité totale fournie par le générateur.



D'après la loi de Faraday, l'équation III.1 devient :

$$t_{A^+} = \frac{Z_{A^+} F n_{A^+}}{It} \quad (\text{III.2})$$

$Z_{A^+}$ : Valence du contre-ion.

$n_{A^+}$ : Nombre de moles de contre-ion traversant la membrane.

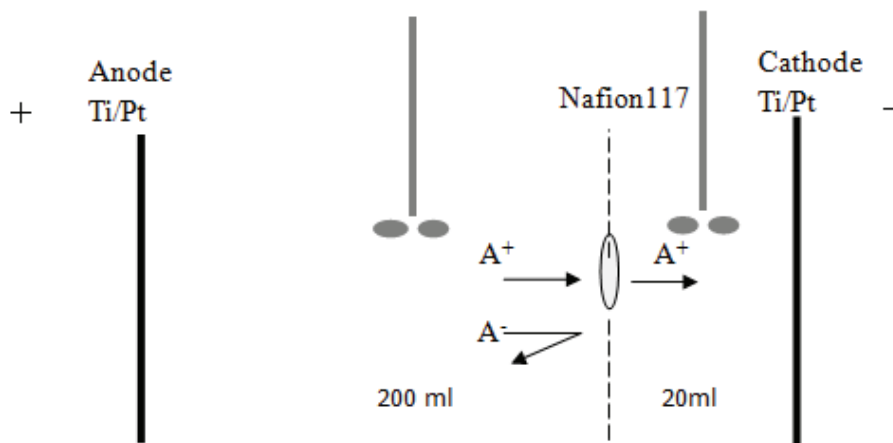
F : Constante de Faraday.

I : Courant électrique appliqué.

t : Temps de l'électrodialyse.

### II.2.1. Détermination du nombre de transport par la méthode de HITTORF :

Cette méthode consiste à mesurer les variations des concentrations des solutions électrolytiques aux niveaux des électrodes, lorsqu'un courant électrique traverse une cellule électrochimique. Le schéma représentant la méthode de HITTORF utilisée pour la détermination du nombre de transport d'un électrolyte AB, est décrit par la figure III.1.



**Figure III.1** : Schéma de la cellule électrochimique de HITTORF pour la mesure du nombre de transport d'un électrolyte à travers une membrane.

### II.2.2. Mesure du nombre de transport du contre-ion :

L'étude du transport des cations métalliques a été effectuée dans plusieurs milieux, on applique un champ électrique d'intensité 70 mA (soit une densité de courant de 10 mA/cm<sup>2</sup>) pendant 30 minutes. Les contre-ions migrent du compartiment anodique vers le compartiment cathodique, suite à l'application de ce champ.

La manipulation de mesure du nombre de transport est répétée trois fois. Les valeurs du 2<sup>ème</sup> et du 3<sup>ème</sup> essai sont, souvent, voisines tandis que celle du premier essai est différente. Ce dernier permet, uniquement, à la membrane de s'adapter avec l'environnement quand le champ électrique est appliqué. Un échantillon du compartiment cathodique ou le compartiment central pour la cellule à trois compartiments a été prélevé pour doser les cations avec les électrodes sélectives de cuivre et de potassium.

Le nombre d'équivalents des contre-ions dosés dans le compartiment cathodique est évidemment celui qui a traversé la membrane. Le nombre de transport de ces contre-ions peut être donc évalué par l'équation suivante.

$$t_{A^+} = \frac{Z_{A^+} F(n_{A^+}^f - n_{A^+}^i)}{I t} \quad (\text{III.3})$$

$n_{A^+}^f$ : Nombre d'équivalents final des contre-ions dans le compartiment cathodique.

$n_{A^+}^i$ : Nombre d'équivalents initial des contre-ions dans le compartiment cathodique.

$$t_{A^+} = \frac{Z_{A^+} F V (C_{A^+}^f - C_{A^+}^i)}{I t} \quad (\text{III.4})$$

$C_{A^+}^f$ : Concentration finale des contre-ions dans le compartiment cathodique.

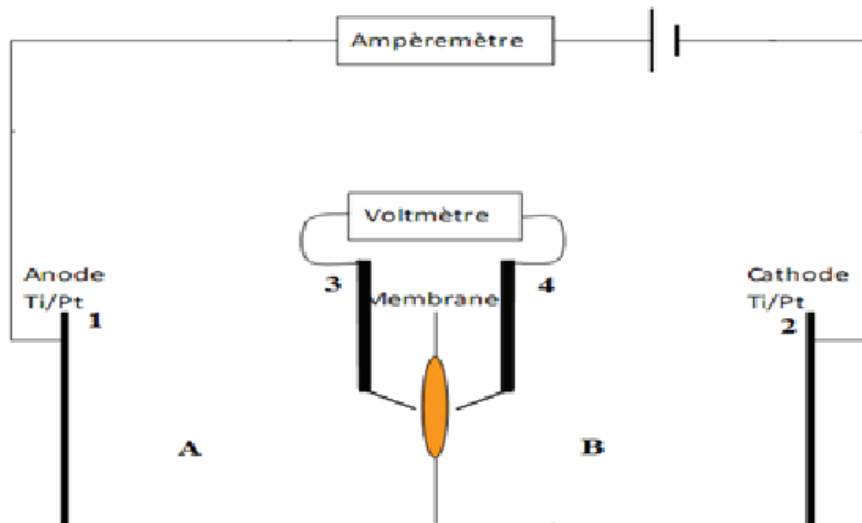
$C_{A^+}^i$  : Concentration initiale des contre-ions dans le compartiment cathodique.

V : Volume du compartiment cathodique.

L'application de l'équation III.4 dans notre cas permet de déterminer les nombres de transport des cations étudiés.

### II.3. Etude voltampérométrique de la membrane et dispositif expérimental de l'analyse :

Afin d'imposer l'intensité de courant et de mesurer la tension trans-membranaire, deux multimètres numériques ont été placés, comme ampèremètre et voltmètre respectivement. La courbe caractéristique, courant–tension, est tracée point par point. A cet effet, et à l'aide du multimètre servant comme ampèremètre, on applique une intensité de courant électrique à la cellule de mesure antérieurement décrite. A l'aide d'un multimètre placé aux bornes des électrodes de référence, on suit la variation de la différence de potentiel transmembranaire ( $\Delta V$ ). Ainsi, à chaque valeur de ( $\Delta V$ ) va correspondre une valeur du courant  $I$  (mA) enregistrée sur l'ampèremètre. Ce courant dépend des conditions de travail (la cellule, la membrane, etc.). Il peut être exprimé en densité de courant  $i$  (mA/cm<sup>2</sup>) en se servant de la relation suivante :  $i = I / S$  où  $S$  est la surface effective de la membrane à étudier.



**Figure. III.2 :** Schéma de la cellule électrochimique symétrique, fabriquée en plexiglas (A) : Compartiment anodique ; (B) : Compartiment cathodique ; 1,2 : Electrodes de travail ; 3,4 : Electrodes de référence.

#### II.4. Spectroscopie d'impédance à électrodes bloquantes :

La spectroscopie d'impédance apparaît comme une méthode de choix pour l'étude de la conduction ionique ou électrique des matériaux dont l'organisation cristalline est imparfaite, que ce soit au sein des polymères, des verres [109] ou pour mettre évidence des états locaux dans les solides cristallins, comme dans le cas des aluminosilicates.

Dans ce type de spectroscopie, on observe la réponse d'un échantillon soumis à une tension alternative, dont on fait varier la fréquence. On mesure alors le déphasage entre le courant traversant l'échantillon et la tension imposée. Pour cela, on assimile le système (échantillon+électrode de mesure) à un circuit équivalent, représenté sur la figure III.3. Il est formé d'une capacité montée en parallèle avec une résistance  $R_{dc}$  (ou  $R=1/G$ ,  $G_{dc}$  étant la conductance du diélectrique). La mesure consiste alors à évaluer respectivement les composantes conductrices  $G_{dc}$  et capacitive  $C_{dc}$  du circuit équivalent.

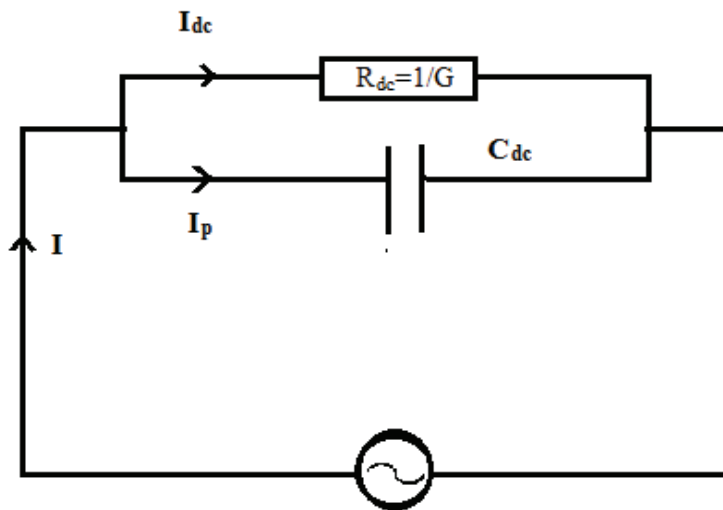


Figure III.3 :Circuit équivalent du montage.

Dans un condensateur, dont le diélectrique est le vide, la capacité  $C_0$  est donnée par :

$$C_0 = \epsilon_0 \frac{S}{e} \quad (\text{III.5})$$

Dans cette expression,  $\epsilon_0$  est la permittivité du vide ( $\epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$ ),  $S$  et  $e$  sont respectivement la surface et la distance entre les armatures du condensateur.

A partir de l'étude des solides qui conduisent difficilement le courant électrique, Faraday a montré que l'introduction de matière isolante entre les armatures d'un tel condensateur fait croître sa capacité  $C$  qui devient alors égale à :

$$C = \epsilon_r C_0 \quad (\text{III.6})$$

où  $\epsilon_r$  représente le constant diélectrique relatif d'un diélectrique parfait. Dans le cas idéal  $\epsilon_r$  est réel ; mais dans la réalité, pour tenir compte des pertes associées dissipées, la permittivité mesurée en courant alternatif, est toujours définie comme une grandeur complexe :

$$\epsilon_r^* = \epsilon_r' - i\epsilon_r'' \quad (\text{III.7})$$

Les parties réelle et imaginaire de cette permittivité s'écrivent alors :

$$\left. \begin{aligned} \epsilon_r' &= \frac{C}{C_0} \\ \epsilon_r'' &= \frac{G}{C_0 \omega} \end{aligned} \right\} \quad (\text{III.8})$$

$\omega$  étant la pulsation.

On remarque que les propriétés capacitive et conductrice correspondent respectivement aux parties réelle et imaginaire de la permittivité et que  $\epsilon_r'$  apparaît comme la constante diélectrique réelle du condensateur, alors que  $\epsilon_r''$  est appelée facteur de perte ou d'absorption diélectrique.

Une autre façon d'exprimer le caractère résistif d'un condensateur consiste à faire appel à la notion de conductivité totale  $\sigma_{ac}$  de la façon suivante :

$$\epsilon_r'' = \frac{\sigma_{ac}}{\epsilon_0 \omega} \quad (\text{III.9})$$

Sachant que  $\sigma_{ac}$  est égale à :

$$\sigma_{ac} = \frac{1}{R} \frac{e}{S} = G \frac{e}{S} \quad (\text{III.10})$$

où : R : La résistance du système.

S : La surface de l'échantillon.

e : L'épaisseur de l'échantillon.

On montre que  $\sigma_{ac}$  peut être considéré comme étant la somme de deux termes [110,111]

$$\sigma_{ac} = \sigma_{dc} + \sigma'(\omega) \quad (\text{III.11})$$

$\sigma_{dc}$  est la conductivité mesurée en courant continu et fait référence au phénomène diffusif des porteurs de charges. Quant à  $\sigma'(\omega)$ , elle désigne la conductivité de polarisation créée par la réorientation dipolaire des porteurs de charges. Dans certains cas, il arrive que le premier terme vienne masquer fortement le second que l'on cherche à évaluer par les mesures de la spectroscopie d'impédance (SI). On peut alors surmonter cette difficulté à l'aide d'un montage judicieux. Il consiste, en effet, à l'insertion de l'échantillon entre les deux électrodes bloquantes.

Du fait de leurs propriétés capacitives et conductrices des matériaux, il existe de multiples façons de rendre compte de la réponse du système lors de l'expérience de la SI. En effet à partir de la mesure de la conductance G et de la capacité C, on peut représenter:

- Les évolutions des parties réelles ou imaginaires de la conductivité totale  $\sigma_{ac}$  en fonction de la fréquence, en échelle logarithmique.
- Les évolutions des parties réelles ou imaginaires de la permittivité diélectrique en fonction de la fréquence, en échelle semi-logarithmique.

#### II.4.1.Montage expérimental :

L'échantillon est le diélectrique d'un condensateur, inséré dans un circuit relié à l'appareil de mesure utilisé dans notre laboratoire à savoir le fréquencemètre de marque « NOVOCONTROL ». Lorsque l'échantillon étudié présente une conductivité de type diffusif relativement importante, un autre type de montage peut être envisagé. Dans ce cas, une étude menée au laboratoire a montré que l'utilisation d'électrodes bloquantes, appelées aussi

électrodes de haute impédance, s'avère être une solution adéquate pour s'affranchir de la conductivité en courant continu  $\sigma_{dc}$  et obtenir ainsi un signal diélectrique pur. Le système est alors comparable à un condensateur multicouche [112.113], qui dérive du modèle développé par Maxwell-Wagner. Il est constitué d'un montage en série de trois circuits RC en parallèle figure III.4.

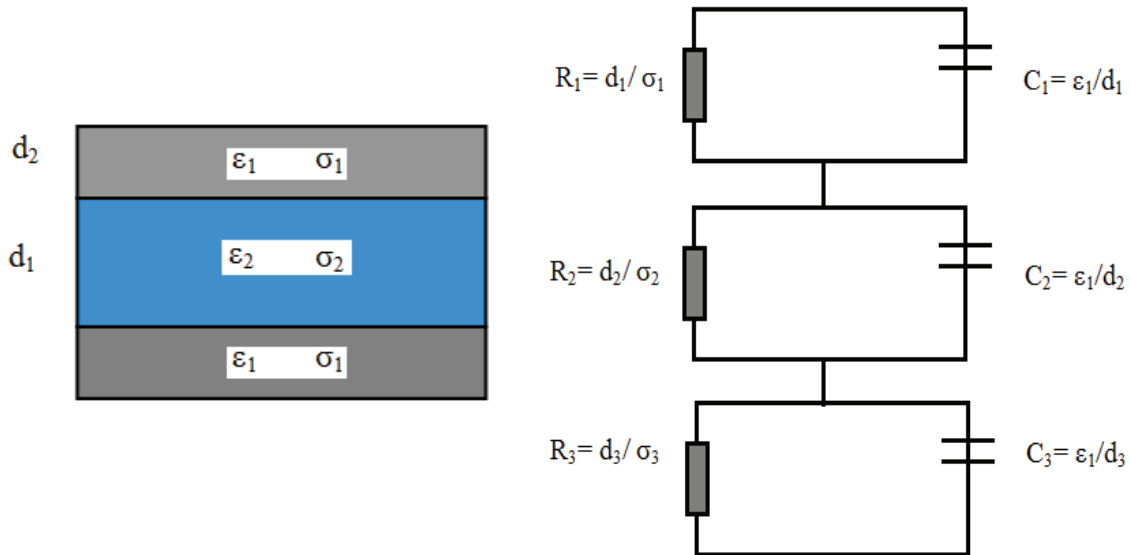


Figure III.4 : Représentation schématique de l'ensemble échantillon + électrodes bloquantes.

La résistance, la capacité et l'impédance peuvent être déterminées en utilisant le schéma de l'impédancemètre donné par la figure III.5 :

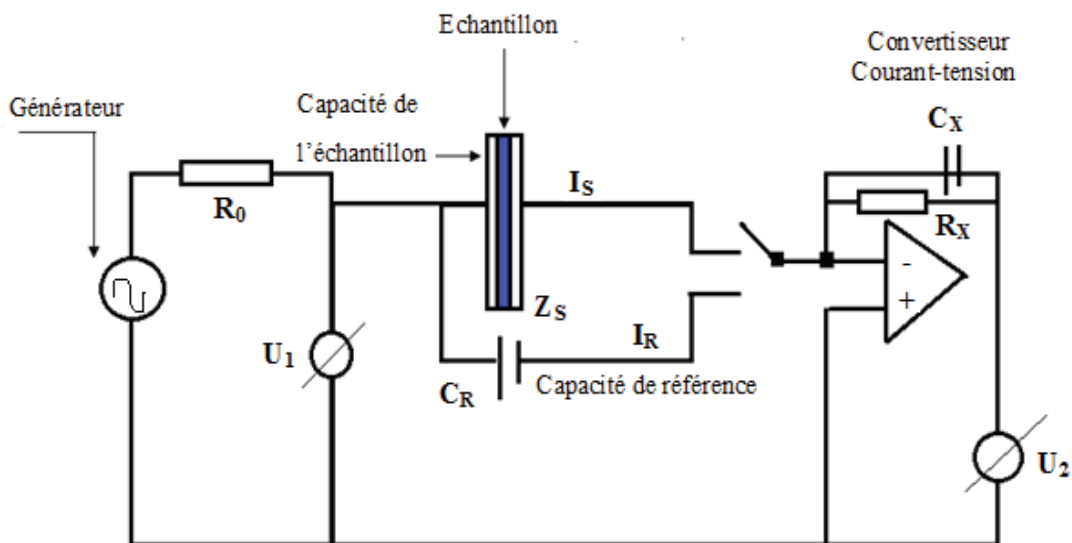


Figure III.5 : Schéma du principe de fonctionnement de l'impédancemètre NOVOCONTROL.

**a- Résistance mesurée :**

En considérant le circuit équivalent de la figure III.3, l'association des trois circuits conduit à l'expression de la résistance mesurée suivante :

$$R_{me} = \frac{(R_1 + R_2)^2 + \omega^2 R_1^2 R_2^2 (C_1 + C_2)^2}{(R_1 + R_2) + \omega^2 R_1 R_2 (R_1 C_1^2 + R_2 C_2^2)} \quad (\text{III.12})$$

En faisant les approximations adéquates, l'équation III.12 devient :

$$R_{me} = R_2 \left( \frac{1 + \omega^2 R_1^2 C_1^2}{1 + \omega^2 R_1 R_2 C_2^2} \right) \quad (\text{III.13})$$

**b- Capacité mesurée :**

Ainsi, l'association des trois circuits conduit à l'expression de la capacité mesurée suivantes :

$$C_{me} = \frac{R_2 C_2 (1 + \omega^2 R_1^2 C_1^2)}{R_2 (1 + \omega^2 R_1^2 C_1^2)} \quad (\text{III.14})$$

**c- Impédance mesurée :**

Le générateur de l'impédancemètre envoie une tension d'entrée contrôlée  $U_1$ . L'appareil est muni d'une résistance de protection  $R_0$ . On désigne alors par  $Z_S$  et  $I_S$  respectivement l'impédance de l'échantillon et le courant qui le traverse. La capacité de référence  $C_R$  reproduit le signal donné par l'échantillon sans perturbation ce qui permet d'obtenir de meilleurs résultats par rapport à une mesure faite seulement sur l'échantillon. La première position du commutateur donne la lecture de  $V_R$  tension de référence et dont l'impédance est appelée  $Z_{me}$ . L'impédancemètre est muni d'un commutateur qui bascule sur deux positions : générateur et échantillon (membrane).

En désignant par  $V_G$  la tension délivrée par le générateur, par  $Z_R$  l'impédance de la référence on peut écrire :

$$V_G = \frac{Z_2 V_G}{(Z_1 Z_2)} \quad (\text{III.15})$$



$$\text{où :} \quad Z_1 = Z_{ech} \quad \text{et} \quad Z_2 = \frac{Z_G Z_{me}}{(Z_G + Z_{me})}$$

$$\text{soit :} \quad V_R = \frac{V_G Z_G Z_{me}}{(Z_{ech} Z_G + Z_{ech} Z_{me} + Z_G Z_{me})} \quad (\text{III.16})$$

Lorsque le commutateur change de position, on lit :

$$V_{ech} = \frac{V_G Z_{ech} Z_{me}}{(Z_{ech} Z_G + Z_{ech} Z_{me} + Z_G Z_{me})} \quad (\text{III.17})$$

Si dans les deux cas,  $V_G$  est restée constante, ce qui a été vérifié ultérieurement par un voltmètre, la valeur de la tension à l'entrée du montage peut s'écrire :

$$\frac{V_{ech}}{V_G} = \frac{Z_{ech}}{Z_G} \quad (\text{III.18})$$

Du fait de la forte impédance de l'échantillon et de la capacité  $C_R$ , on insère un montage amplificateur avec un amplificateur opérationnel, une résistance variable  $R_X$  ainsi qu'une capacité variable  $C_X$ . Après amplification de la tension  $U_2$  aux bornes de l'échantillon on la compare à la tension d'entrée  $U_1$ .

$Z_X$  : impédance de l'amplificateur (convertisseur courant tension) qu'on peut la calculer à l'aide de la mesure de l'impédance de référence  $Z_R$  (connue).

Durant la caractérisation de la membrane, nous avons entamé la technique de la spectroscopie d'impédance à deux électrodes bloquantes. Une autre méthode de la spectroscopie d'impédance sera utilisée dans la deuxième partie des biopiles, il s'agit de spectroscopie d'impédance à trois électrodes. Cette technique exige l'utilisation d'une potentiostat-galvanostat (par exemple, orignalus, voltalab (chapitre IV).

### III. Techniques de caractérisation électrochimiques de suivi des piles :

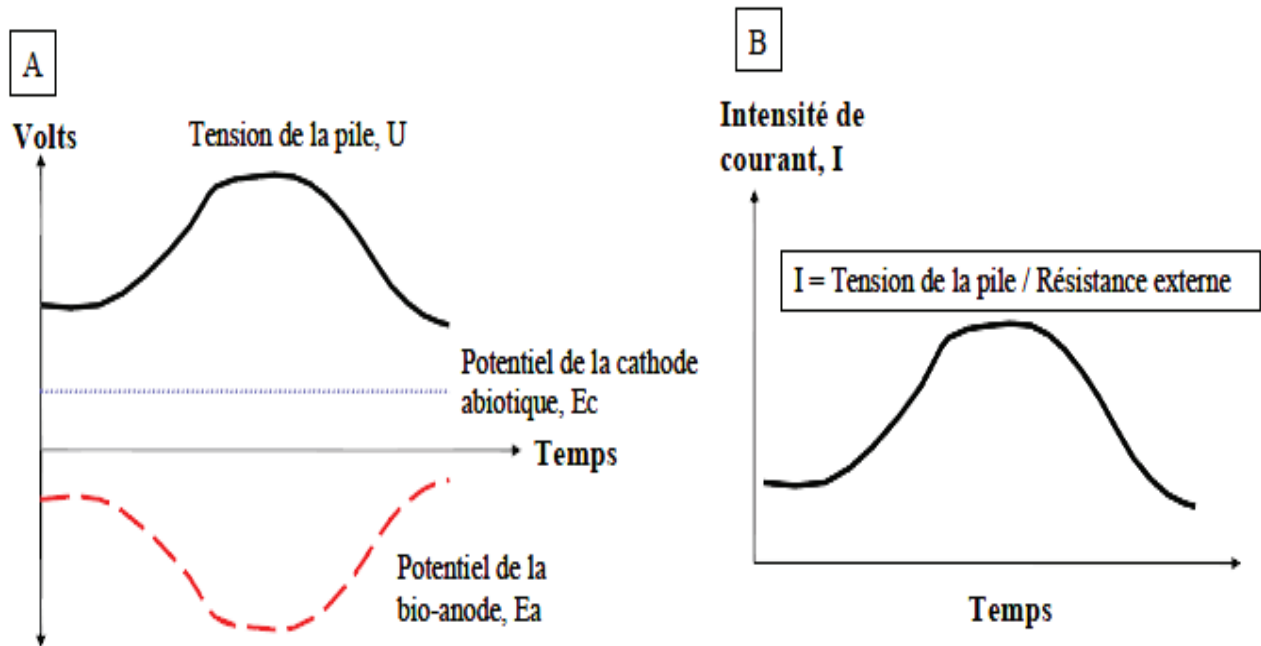
L'électrochimie est une discipline qui s'intéresse à l'étude des interfaces entre les conducteurs électrochimiques (les métaux et les conducteurs ioniques). Un premier aspect repose sur la thermodynamique et permet d'accéder à des données physico-chimiques d'équilibre. Un deuxième aspect traite les transferts d'électrons aux interfaces et de la cinétique. Parmi les nombreuses applications envisageables, on peut citer les méthodes de détection à savoir la potentiométrie, l'ampérométrie et la voltammétrie cyclique.

Il existe diverses méthodes de suivi des piles, pour évaluer les performances du système complet et/ou mesurer celles des électrodes qui la constituent [114].

#### III .1. Evolution de la tension de la pile, du potentiel de l'anode et du potentiel de la cathode dans le temps :

Généralement l'évolution du comportement d'une pile microbienne au cours du temps est caractérisée en faisant simplement débiter la pile au travers d'une résistance électrique, souvent prise égale à 1000  $\Omega$  afin de la comparer aux systèmes similaires. La différence de potentiel entre l'anode et la cathode de la pile, (tension de la pile) est mesurée en fonction du temps.

Pour obtenir plus d'information sur le fonctionnement de la pile, il est aussi possible de suivre la différence de potentiel entre l'anode et/ou de la cathode et une électrode de référence (par exemple Ag/AgCl) en fonction du temps. La figure III.6 présente l'allure de ces courbes en prenant comme exemple une bioanode et une cathode abiotique supposée stable dans le temps.



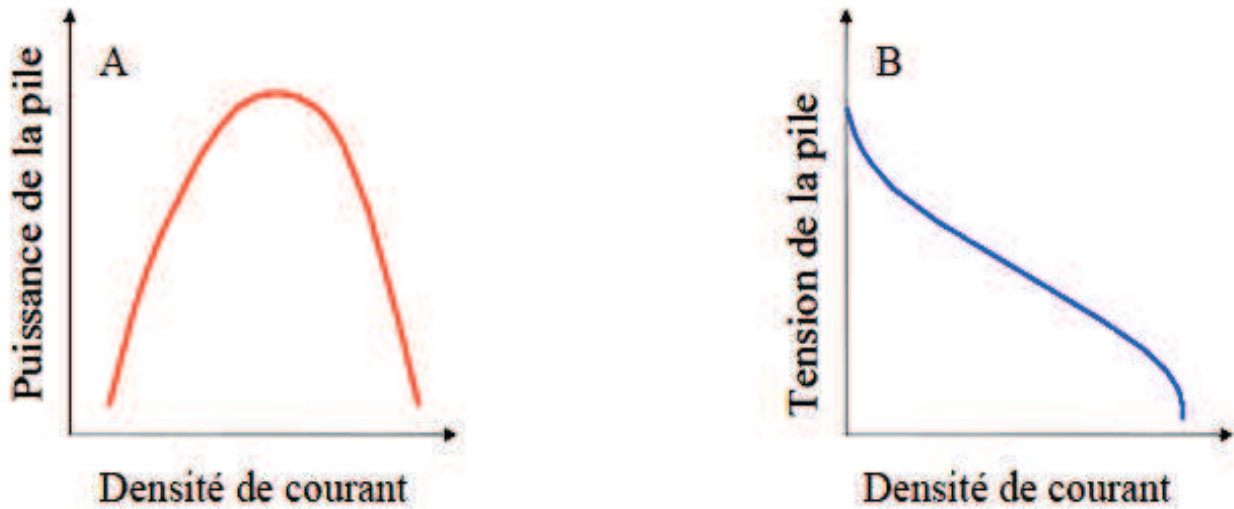
**Figure III.6 :** A) Allure de l'évolution de la tension de la pile et du potentiel des électrodes (bioanode et cathode abiotique), B) Allure de l'évolution de l'intensité de courant de la pile.

### III.1.1. Courbes de puissance et courbes de polarisation :

Les courbes de puissance de la pile permettent de déterminer la puissance et la densité de courant maximales qu'elle peut fournir. Ces courbes sont obtenues en faisant varier la résistance électrique externe à des intervalles de temps réguliers, afin que la pile ait le temps de stabiliser ses performances pour chacune des valeurs de la résistance. La connaissance de la valeur de la résistance et le relevé de la tension lorsqu'elle est stable suffisent pour tracer les courbes de caractéristiques usuelles :

- la courbe de puissance de la pile, c.a.d. puissance en fonction de la densité de courant figure. III.7 A.
- la courbe de polarisation de la pile, c.a.d. la tension en fonction de l'intensité ou de la densité du courant figure. III.7 B.

Les courbes de polarisation permettent de retrouver les différents régimes de fonctionnement d'une pile correspondant à la prédominance des différents types d'irréversibilités : surtension d'activation, chute ohmique, surtension de concentration, détaillés dans les paragraphes précédents. Ces courbes sont représentées comme tension de la pile et la densité de courant.



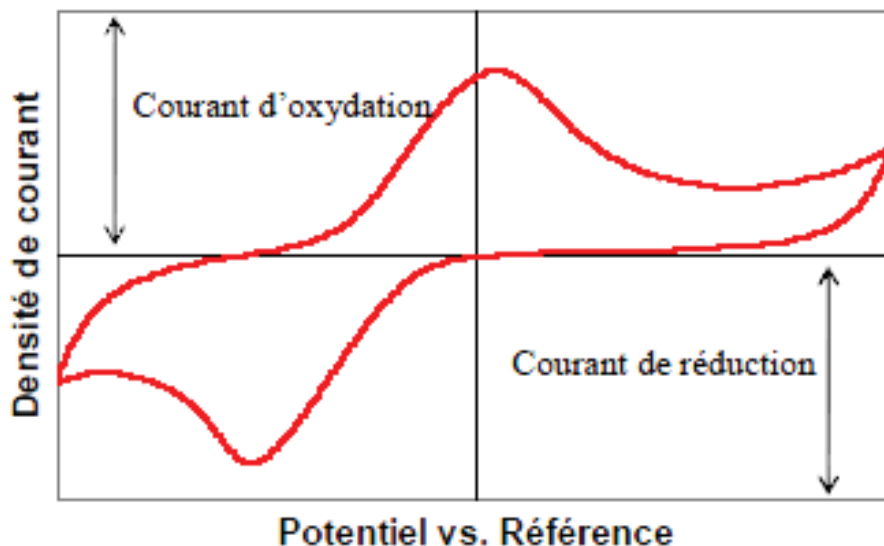
**Figure III.7 :** Allure des courbes A) de puissance de la pile, B) de polarisation « Tension – Intensité de courant » de la pile.

Les courbes de polarisation « Intensité – Potentiel » de chaque électrode sont obtenues par la même procédure que les courbes de puissance de la pile, mais le potentiel de chaque électrode est alors mesuré par rapport à une électrode de référence. Ces courbes mettent en évidence la performance ou éventuellement la déficience de l'une ou l'autre électrode, ainsi que leur évolution lorsqu'elles sont tracées régulièrement au cours du temps figure. III.7.

### III.2. Voltamétrie cyclique :

La voltammétrie cyclique (VC) consiste à faire varier linéairement le potentiel de l'électrode de travail au cours du temps en effectuant des aller-retour entre deux valeurs limites. Pendant ce balayage, le potentiostat mesure le courant résultant des réactions électrochimiques qui se produisent à la surface de l'électrode de travail. On obtient alors un voltammogramme cyclique, qui représente la réponse en courant en fonction du potentiel appliqué figure III.8. Par convention, les courants d'oxydation sont notés positivement et les courants de réduction négativement. Ainsi, l'oxydation d'un composé à la surface de l'électrode de travail donne un pic sur la partie supérieure du voltammogramme (courant positif). Par opposition, la réduction

d'un composé se manifeste sous la forme d'un pic sur la partie inférieure du cycle (courant négatif). Cette méthode permet d'observer des phénomènes électrochimiques transitoires.



**Figure. III.8 :** Allure d'un voltampérogramme obtenue en cellule électrochimique.

Le dispositif nécessite trois électrodes, une électrode de référence (ECS, Ag/aGcL), une électrode auxiliaire (fil de platine) et enfin une électrode de travail (carbone graphite).

Les tests électrochimiques ont été effectués en utilisant le dispositif indiqué dans la figure III.8, et consiste en une cellule électrochimique à trois électrodes connectées au potentiostat/galvanostat Voltalab de type PGP 400 (Radiomètre Analytique) assisté par ordinateur. Le choix de la méthode, le traitement des données et le tracé des courbes sont effectuées à l'aide du logiciel voltamaster 4.

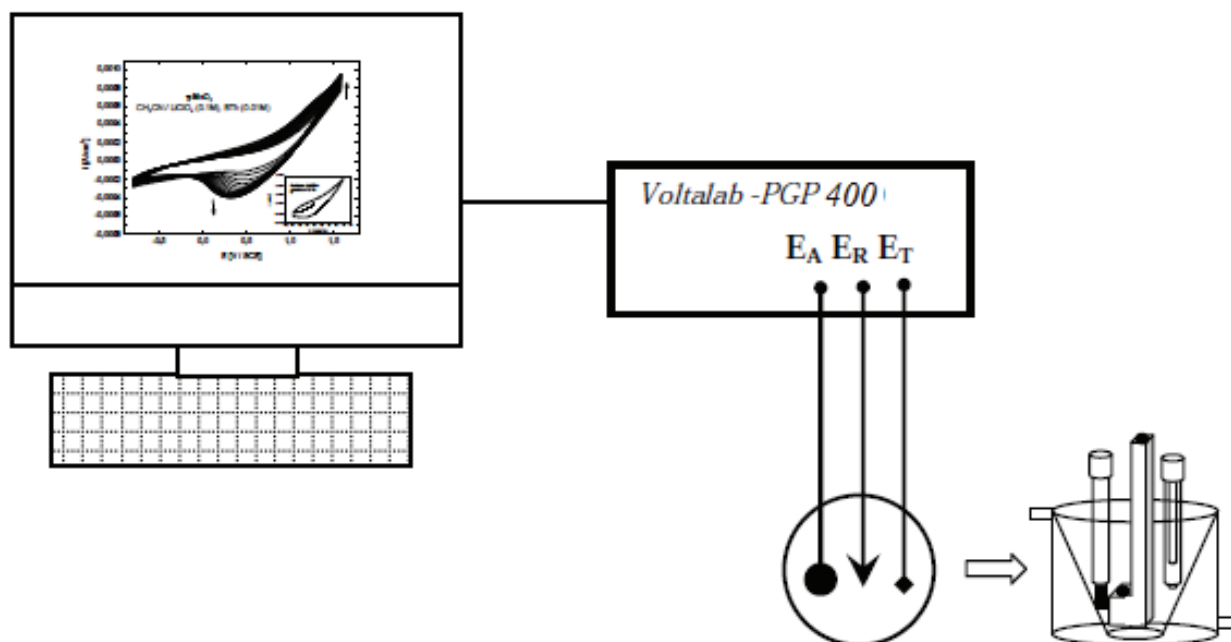


Figure III.9 : Montage expérimental utilisé en électrochimie

### III.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique à trois électrodes:

Cette méthode consiste à introduire une perturbation au moyen d'un signal électrique alternatif (sinusoïdal) de faible amplitude et étudier la façon avec laquelle le système électrochimique répond à cette perturbation autour de l'état stationnaire [115, 116].

Le signal d'entrée est donné par :

$$E = E_0 \sin(\omega t) \quad (\text{III.19})$$

Le signal de sortie est donné par:

$$I = I_0 \sin(\omega t + \Phi) \quad (\text{III.20})$$

Le rapport entre le signal de sortie et celui d'entrée transformé dans le plan de Laplace, définit la fonction de transfert qui est l'impédance ( $Z=E/I$ ). Cette impédance est une grandeur complexe pouvant être représentée dans le plan complexe par ses composantes, partie imaginaire ( $-Z_{Im}$ ) en fonction de la partie réelle ( $Z_{Réel}$ ) paramétrées en fonction de  $\omega$ . ( $\omega = 2\pi f$ ) où  $f$  désigne la fréquence en Hz.

$$Z = Z_{réel} - j Z_{img} \tag{III.21}$$


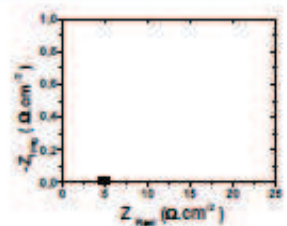

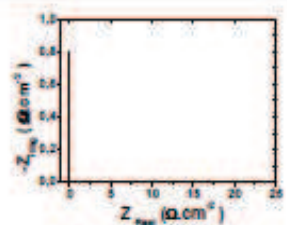
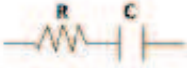
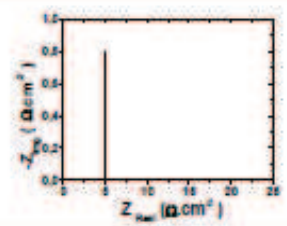

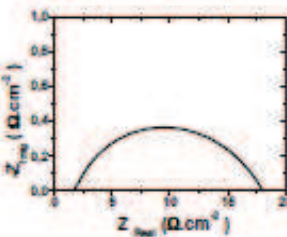
où :  $j = \sqrt{-1}$

Le module de l'impédance est la longueur du vecteur donné par:

$$|Z| = \sqrt{(Z_{réel})^2 + (Z_{img})^2} \tag{III.22}$$

Sur le tableau ci-dessous, nous quelques diagrammes d'impédance relatifs aux composants et circuits électriques.

**Tableau III.1** : Spectres d'impédance complexe de quelques circuits électriques simples.

Élément	Impédance	Circuit équivalent	Diagramme d'impédance
Résistance	$Z = Z_{réel} = R$		
Condensateur	$Z = Z_{img} = 1/jC\omega$		
Résistance + Condensateur en série	$Z = Z_{réel} + Z_{img} = R + 1/jC\omega$		
Résistance + Condensateur en parallèle	$1/Z = 1/Z_{réel} + 1/Z_{img} = 1/R + jC\omega$		

L'angle de déphasage entre l'axe des x et le vecteur définit la phase  $\theta$  qui est donné par :

$$\tan(\theta) = Z_{réel} / Z_{img} \quad (\text{III.23})$$

La spectroscopie d'impédance permet de différencier les divers phénomènes élémentaires sur la base de leurs constantes de temps respectives. En pratique, il s'agit de se placer à un potentiel stationnaire et d'appliquer une sur-imposition sinusoïdale (de faible amplitude et de pulsation).

Aux hautes fréquences, la réponse comprend uniquement les mouvements purement électroniques. La résistance série englobe donc la résistance de l'électrolyte, la résistance de contact à l'interface collecteur de courant par rapport à la matière active et la résistance intrinsèque de la matière active. Les collecteurs de courant étant métalliques, leur résistance est négligeable. Lorsque la fréquence diminue, on distingue deux phénomènes : le transfert de charge lié au passage des électrons lors de la réaction redox, qui se caractérise par un demi-cercle, et la diffusion des ions dans l'électrolyte au sein de l'électrode, qui se traduit par une droite d'angle  $45^\circ$  dite de Warburg. Aux basses fréquences, on observe une droite presque verticale, représentative de la capacité du système.

Ainsi les courbes de la spectroscopie d'impédance sont simulées à l'aide d'un logiciel pour faire le calcul des paramètres d'impédances. Les électro-chimistes utilisent le plus souvent le plan de Nyquist (partie imaginaire fonction de la partie réelle) pour la représentation graphique de l'impédance. Quant à eux, les automaticiens utilisent d'avantage le diagramme de Bode (module et argument en fonction de la fréquence). Dans notre étude, nous avons utilisé la cellule à trois électrodes et un potentiostat pour la caractérisation par spectroscopie d'impédance.

#### **IV. Conclusion :**

Afin de bien comprendre le fonctionnement de la pile à combustible microbienne, nous avons passé en revue toutes les techniques de caractérisation électrochimique. Il y a celles qui sont spécifiques pour la membrane échangeuse de cations (en l'occurrence Nafion117<sup>®</sup>) et d'autres spécifiques à la biopile (bioanode). En effet, la compréhension des propriétés de ces deux matériaux (membrane et bioanode) permet d'optimiser la biopile la plus énergétique.



***CHAPITRE IV***  
***Matériel et méthodes***

## I. Introduction :

Ce chapitre regroupe le matériel et les méthodes mis en œuvre au cours de la réalisation de toutes expériences conduites au Laboratoire de PCMCE et l'Institut Européen des Membranes de Montpellier. La première partie est dédiée aux méthodes de caractérisation de la membrane Nafion117<sup>®</sup> et la seconde partie est consacrée aux différents réacteurs électrochimiques utilisés pour les piles à combustible microbiennes.

## II. Membrane Nafion 117<sup>®</sup> :

### II.1. Structure, nature et synthèse :

La membrane employée dans nos piles à combustible, est la Nafion 117<sup>®</sup> de Du pont (USA), sans aucun traitement au préalable. Cette membrane échangeuse de cations a été introduite par la société Dupont De Nemours en 1966. Chimiquement, elle est constituée d'un squelette de polytétrafluoroéthylène et de chaînes pendantes de perfluorovinyle éther, régulièrement espacées, terminées par un groupe ionique sulfonique. Elle est synthétisée en quatre étapes selon le procédé de Dupont de Nemours :

1. Réaction du tétrafluoroéthylène avec  $\text{SO}_3^-$  pour former le cycle sulfone.
2. Condensation de ces produits avec du carbonate de sodium suivie d'une copolymérisation avec du tétrafluoroéthylène pour former une résine insoluble.
3. Hydrolyse de la résine pour former un polymère perfluorosulfonique.
4. Échange chimique du contre-ion  $\text{Na}^+$  avec le proton dans un électrolyte approprié.

La formule chimique générale de cette membrane est représentée sur la figure IV.1. Les valeurs de x, y, z peuvent varier pour obtenir des membranes de capacités d'échange différentes.

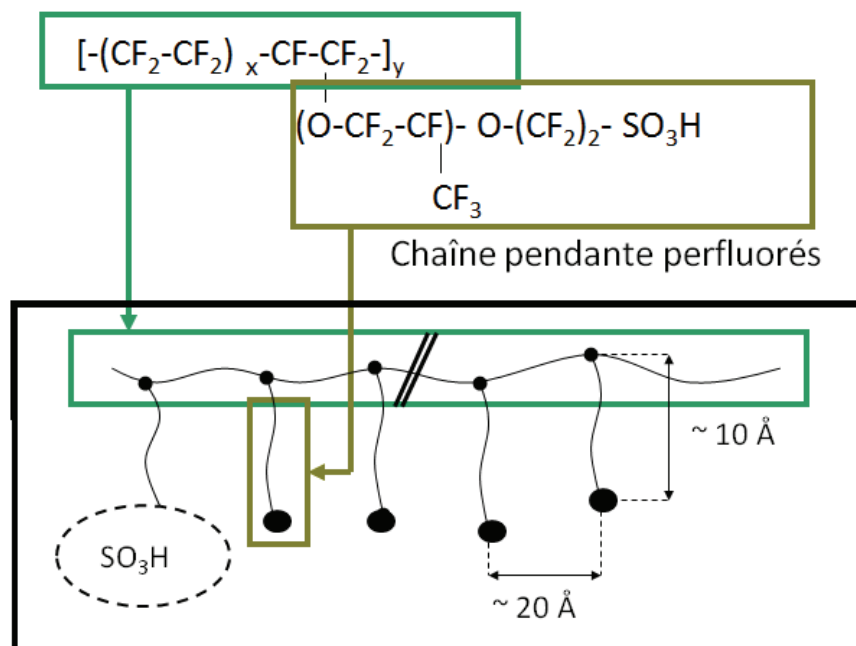
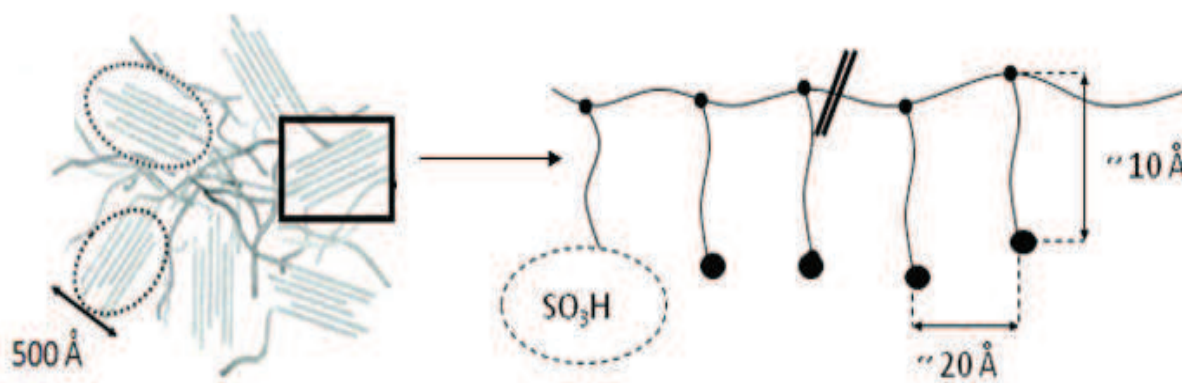


Figure IV.1: Formule semi-développée de la membrane Nafion 117<sup>®</sup>  
Avec  $x = 5 - 13.5$  ;  $y = 1000$  et  $z = 1, 2, 3$ .



Structure du Nafion<sup>®</sup> à l'échelle microscopique

Structure du Nafion<sup>®</sup> à l'échelle nanométrique

Figure IV.2: Structure de la membrane Nafion 117<sup>®</sup>.

## II.2. Mesure de la capacité d'échange cationique membranaire :

Afin de mesurer la capacité d'échange cationique de la membrane Nafion 117<sup>®</sup> en présence de trois électrolytes HCl, NaCl et KCl de concentration 0,1 N, nous avons suivi les étapes suivantes :

1. Préparation des solutions électrolytiques HCl, NaCl, KCl ou une solution mixte de ces trois électrolytes de concentration 0,1 N.
2. Immersion de la membrane Nafion 117<sup>®</sup> sèche dans une solution électrolytique.
3. Immersion de la dans une autre solution pour faire échanger les cations métalliques.
4. Dosage des cations métalliques résorbés.
5. Calculer la capacité d'échange (voir chapitre V).

## II.3. Mesure du nombre de transport :

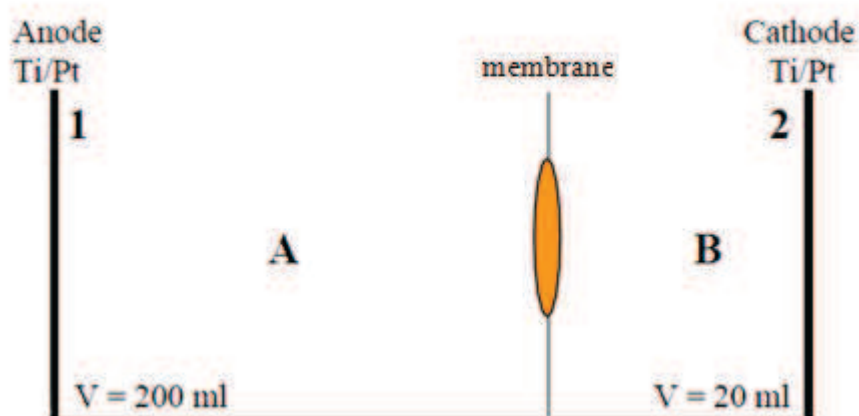
Le nombre de transport du contre-ion a été déterminé par la méthode de HITTORF en suivant le protocole expérimental ci-dessous:

### II.3.1. Description de la cellule de Hittorf et du dispositif expérimental :

La cellule électrochimique de Hittorf utilisée pour mesurer le nombre de transport des contre-ions à travers la membrane à caractériser, est constituée de deux compartiments en téflon. La membrane est placée entre deux joints en viton<sup>®</sup> afin d'assurer l'étanchéité. Le compartiment anodique, de capacité de 200 ml, contient une solution électrolytique d'un sel métallique (dont le contre-ion dont nous voulons déterminer son nombre de transport) de concentration 0,1 N. Le compartiment cathodique, de capacité 20 ml, contient une autre solution électrolytique d'un acide de la même concentration 0,1 N figure IV.3.

Le grand volume du compartiment anodique permet de minimiser la variation de la concentration du contre-ion. Une tige d'agitation en verre reliée à un moteur à variateur assure l'homogénéité de la solution dans le compartiment cathodique, ainsi qu'un barreau magnétique jouant le même rôle dans le compartiment anodique. La surface effective de la membrane est d'environ 7 cm<sup>2</sup>. Les électrodes d'alimentation de la cellule, en titane platiné

sont reliées à un générateur délivrant un courant d'intensité constante. L'intensité de courant et la tension débitées sont contrôlées par deux multimètres, placés en série et en parallèle, respectivement. Lorsqu'un champ électrique est appliqué aux bornes de la cellule, les cations migrent du compartiment anodique vers le compartiment cathodique, en traversant la membrane. Le schéma de montage de la cellule de Hittorf est représenté par la figure IV.3.



**Figure IV.3:** Schéma de la cellule électrochimique de HITTORF pour la mesure du nombre de transport d'un électrolyte à travers une membrane échangeuse d'ions.

(A) : Compartiment anodique ; (B) : Compartiment cathodique 1,2 : Electrodes de travail.



**Figure IV.4:** Dispositif expérimental de la cellule électrochimique de HITTORF.

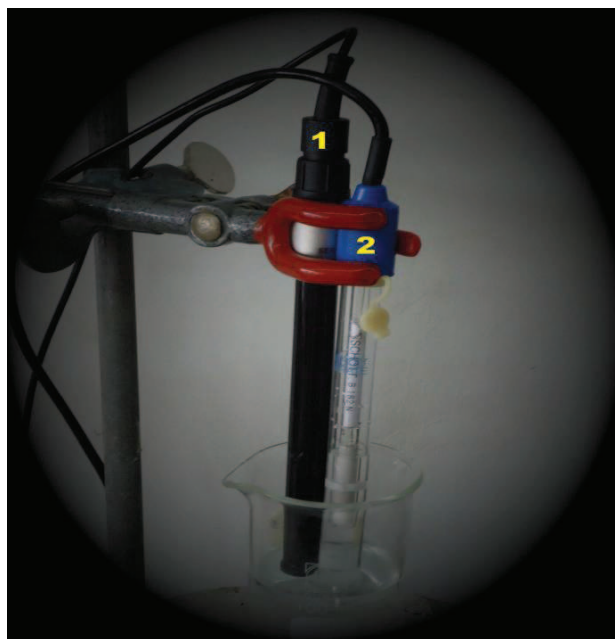
Cette expérience a permis de déterminer les nombres de transports des contre-ions  $\text{Na}^+$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{K}^+$  et  $\text{Cu}^{2+}$  à travers la Nafion 117<sup>®</sup>. Puisque le cuivre se dépose sur la cathode sous forme métallique, il est préférable de travailler avec des faibles teneurs.

#### II.4. Analyses :

Les cations métalliques  $\text{K}^+$  et  $\text{Cu}^{2+}$  ont été dosés avec les électrodes spécifiques de potassium et de cuivre respectivement.

##### II.4.1. Electrode spécifique du cuivre :

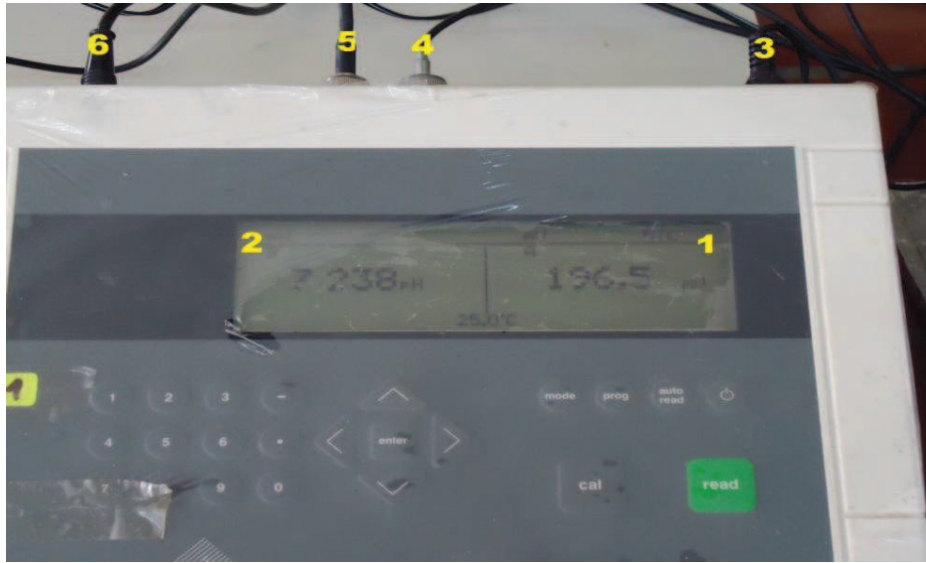
L'électrode spécifique est constituée d'une membrane solide cristalline avec une référence driTEK intégrée. Elle est conçue pour la détection et l'analyse des ions de cuivre dans des solutions aqueuses [117]. Afin de donner des valeurs correctes, cette électrode est combinée avec une deuxième électrode de référence qui est dans notre cas Ag/AgCl (chlorure d'argent).



**Figure IV.5 :** Les électrodes spécifiques :

(1) : l'électrode spécifique du cuivre ;

(2) : l'électrode de référence.



**Figure IV.6 :** Ionomètre : (1) lecture du DDP ; (2) lecture de pH ; (3) branchement d'alimentation ; (4) branchement de l'électrode spécifique ; (5) branchement de l'électrode de pH ; (6) branchement de l'électrode de référence.

#### II.4.2. Electrode de référence Ag/AgCl:

Cette électrode de référence sert à fournir un potentiel constant permettant de mesurer les variations dues à l'électrode indicatrice. Par ailleurs, il est très important de bien choisir un électrolyte support de référence approprié. Pour cela, il faut :

1. Travailler à force ionique constante.
2. L'électrolyte ne doit pas réagir avec l'échantillon.
3. L'électrolyte ne doit pas contaminer l'échantillon. Il ne doit jamais contenir l'ion à mesurer [117].

#### II.4.3. Mise en route de l'électrode :

Pour la mise en état de fonction de l'électrode, celle-ci doit être avant tout connectée à un ionomètre. Elle est généralement utilisée après un pré-équilibre dans une solution de cuivre

de 100 ppm, pendant 10 minutes. La force ionique des solutions d'étalonnage et des échantillons doit être constante. Ceci est réalisable par une simple addition d'un tampon d'ajustement de la force ionique tel que le nitrate de potassium qui est le plus souhaitable dans ce cas. L'addition de 2 ml de cette solution à 100 ml des solutions tampon et des échantillons, permet de maintenir leurs forces ioniques constantes. Pour les solutions de concentrations très faibles (inférieure à 50 ppm), l'ajout de la solution tampon de potassium n'est pas nécessaire. En outre, la correction à la température n'est pas non plus nécessaire. Toutefois, les mesures des étalons et des échantillons devraient être à la même température [117].

#### II.4.4.Procédure de mesure :

L'étalonnage doit être réalisé avec la plus faible concentration en métal et doit couvrir toute la gamme des concentrations à mesurer. Quand ceci n'est pas possible et les résultats sont plutôt supérieures ou inférieures, on doit utiliser la technique incrémentale. Après chaque mesure, on doit nettoyer l'électrode avec de l'eau dé-ionisée. Il est préférable d'éviter d'utiliser l'électrode dans les solutions fortement acides, dans les solutions alcalines et dans les solvants organiques [117].

#### II.4.5.Equation de Nernst : détermination de la concentration du cuivre :

La valeur de la concentration du cuivre est calculée à partir de l'équation de Nernst suivante :

$$E = RT \ln(a) / Z F \quad (\text{IV.1})$$

R : Constante des gaz parfaits.

T : Température absolue.

Z : L'électrovalence du cuivre.

F : Constante de Faraday.

(a): L'activité du cuivre.

Si on remplace toutes les constantes par leurs valeurs, on obtiendra en mV :

$$E = 29.51.\log_{10}(a) \quad (\text{IV.2})$$

Or, étant donné que :



$$a = \gamma * C \quad (IV.3)$$

$\gamma$  : coefficient d'activité.

L'équation devient :

$$E = 29.51.log_{10}(\gamma) + 29.51.log_{10}(C) \quad (IV.4)$$

En outre, puisque le coefficient d'activité dépend de la force ionique, dans l'étalonnage on doit tenir compte de la variation du coefficient d'activité. Le tableau IV.1, regroupe les valeurs des coefficients d'activité du cuivre en fonction de leurs forces ioniques.

Ceux-ci peuvent être calculés avec la loi limite d'activité de Debye-Huckel.

Nous rappelons la formule de la force ionique:

$$I = \sum C_i z_i^2 / 2 \quad (IV.5)$$

Où  $C_i$  et  $z_i$  les concentrations et les électrovalences de tout ions en solution. Par contre, si la force ionique de toutes les solutions est maintenue constante par addition d'une solution de force ionique élevée (qui n'interfèrent pas avec les solutions étalons et échantillons), l'électrode peut être calibrée en concentrations sans considérer l'effet de l'activité [118].

**Tableau IV.1** : Valeurs des coefficients d'activité du cuivre en fonction de la force Ionique [118].

<b>Force ionique :</b>	0.001	0.005	0.01	0.05	0.1	0.2
<b>Coefficient d'activité :</b>	0.975	0.946	0.926	0.853	0.808	0.755

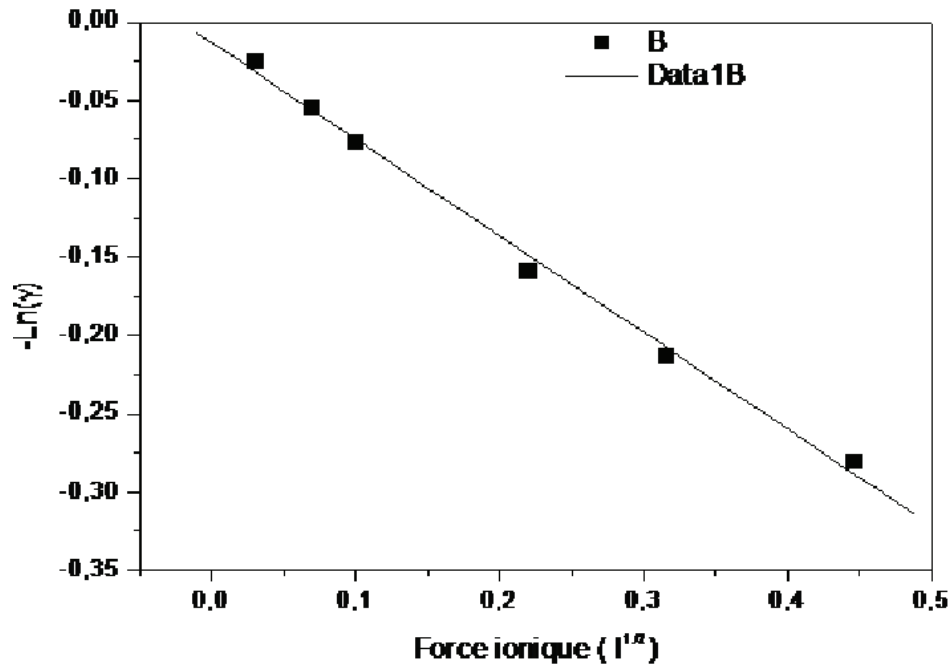


Figure IV.7 : Coefficient d'activité du cuivre en fonction de la force ionique.

En faisant un lissage linéaire, on obtient l'équation de la droite suivante, Avec un coefficient de régression :  $R=99.75\%$  [118]:

$$\ln(\gamma) = - 0.61696 I^{1/2} - 0.01325 \quad (\text{IV.6})$$

#### II.4.6. Dispositif expérimental et mode opératoire :

a- Vérifier d'abord l'état de l'électrode.

b- Placer l'électrode dans support  $\text{KNO}_3$  et immerger dans une solution de nitrate de cuivre 0.1 M.

c- Laisser la s'équilibrer pendant deux heures jusqu'à ce que son potentiel contre une électrode d'Ag/AgCl devient stable. Le stockage pendant toute la nuit est recommandée.

d-L'électrode est maintenant prête à utiliser [117].

**II.4.7. Préparation des solutions étalons :**

- a- Préparer une solution de nitrate de cuivre 0.1M
- b- Préparer par dilution les solutions 0.01 M, 0.001 M et 0.0001 M
- c- Maintenir la force ionique constante. Ceci peut être réalisé en présence d'une solution de nitrate de potassium (126.4 g de  $\text{KNO}_3$  dans 250 ml d'eau dé-ionisée appelée solution d'équilibrage) [117].

**II.4.8. Calibration et mesures :**

- a- Maintenir la température constante pendant les mesures.
- b- Agiter uniformément la solution étalons et les échantillons.
- c- Sélectionne (mV) sur l'ionomètre.
- d- Ajouter 2 ml de la solution d'équilibrage à 100 ml (0.1 M), 100 ml (0.01 M), 100 ml (0.001 M) et 100 ml (0.0001 M). Les solutions sont prêtes pour mesurer leurs potentiels.
- e- Après chaque mesure, rincer l'électrode avec l'eau dé-ionisée, et ensuite essuyer avec un tissu propre (papier filtre propre) [117].

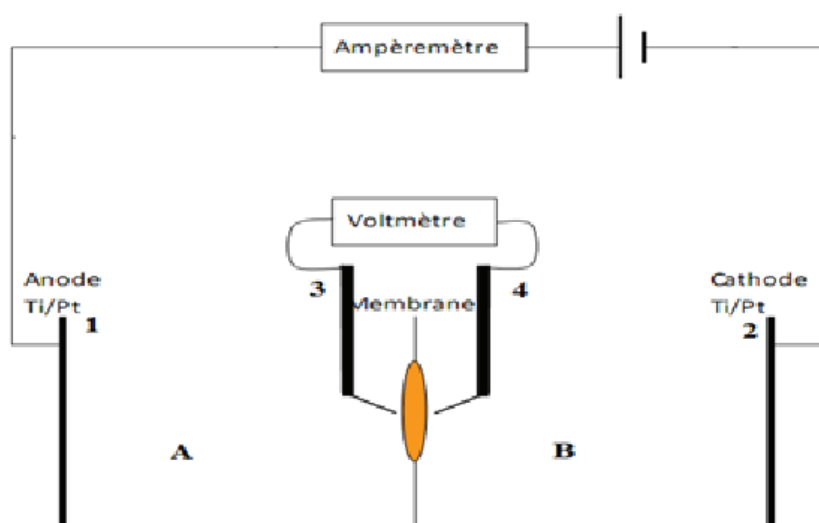
**II.5. Etude voltampérométrique :**

Cette technique électrochimique sert à tracer les caractéristiques courant-tension, pour connaître la valeur du courant limité.

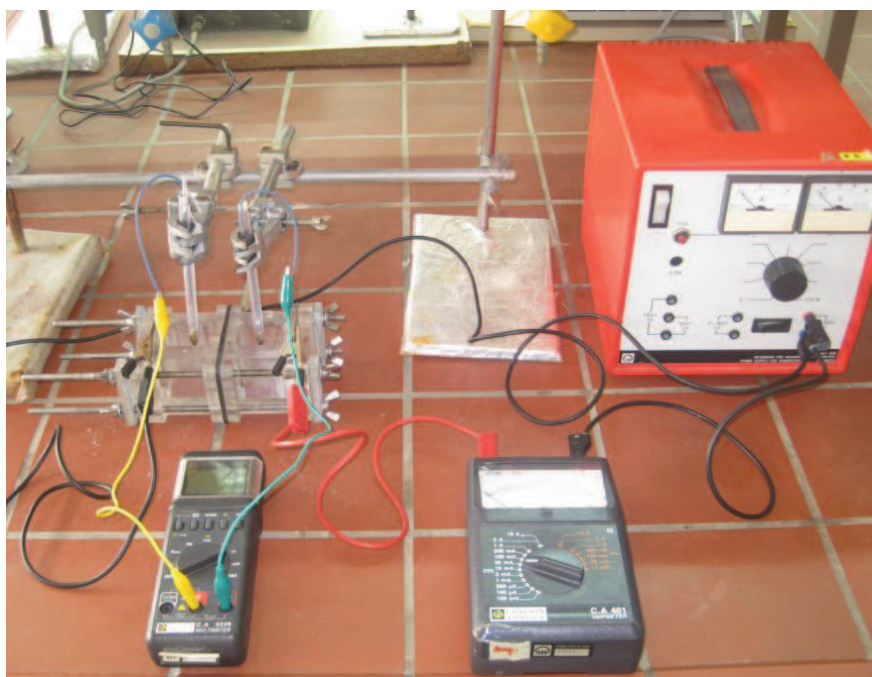
**II.5.1. Description de la cellule symétrique :**

La cellule symétrique utilisée dans cette étude est composée de deux compartiments en Plexiglas de volumes identiques (75 ml). On place aux extrémités de la cellule les électrodes d'alimentation qui sont en titane platiné. Entre les deux compartiments une ouverture de  $5\text{cm}^2$  est réservée à l'emplacement de la membrane. L'utilisation de joints en viton<sup>®</sup> rend l'ensemble de la cellule étanche. Afin de mesurer la différence de potentiel transmembranaire appliqué au voisinage de la membrane à étudier, un ajout de deux autres électrodes est entrepris. Ces derniers sont les électrodes de référence en Ag/AgCl qui sont fabriquées par électrolyse de deux fils d'argent dans une solution de HCl, Les membranes à étudier, d'une surface effective

de 5cm<sup>2</sup>, sont placées dans l'ouverture circulaire entre les deux compartiments. Ensuite, ces derniers sont remplis d'une solution électrolytique.



**Figure IV.8 :** Schéma de la cellule électrochimique symétrique, fabriquée en plexiglas (A) : Compartiment anodique ; (B) : Compartiment cathodique ; 1,2 : Electrodes de travail ; 3,4 : Electrodes de référence.



**Figure IV.9 :** Dispositif expérimental de l'analyse « voltampérométrique ».

### II.5.2. Mode opératoire :

Afin d'imposer le courant et de mesurer la tension trans-membranaire, deux multimètres numériques ont été placés, comme ampèremètre et voltmètre respectivement. La courbe caractéristique, courant-tension, est tracée point par point. A cet effet, et à l'aide d'un ampèremètre placé en série, nous appliquons une intensité de courant électrique à la cellule de mesure antérieurement décrite. A l'aide d'un voltmètre placé en parallèle, aux bornes des électrodes de référence, nous suivons la variation de la différence de potentiel transmembranaire ( $\Delta V$ ). Ainsi, à chaque valeur de ( $\Delta V$ ) va correspondre une valeur du courant  $I$  (mA) enregistrée sur l'ampèremètre. Ce courant dépend des conditions de travail (la cellule, la membrane,...etc). Il peut être exprimé en densité de courant  $i$  (mA/cm<sup>2</sup>) en se servant de la relation suivante :  $i = I / S$  où  $S$  est la surface effective de la membrane à étudier.

### II.5.3. Préparation des électrodes d'Ag/AgCl :

Les électrodes d'halogénure d'argent sont peut-être les électrodes les plus simples avec lesquelles on peut effectuer l'expérience de voltampérométrie. Les électrodes d'Ag/AgCl qui ont été utilisées dans ce travail, sont composées des fils d'argent recouverts des couches de chlorure d'argent.

Le procédé de fabrication de ces électrodes a été décrit par BAIELY [118]. Il a été mentionné que de telles électrodes étaient fortement reproductibles et stables à une valeur de potentiel égale à 0.1 mV ou bien plus, pendant longues périodes dans les solutions pures d'halogénure d'alcali.

Les électrodes utilisées dans cette étude, sont composées d'un fil d'argent de 0.7 millimètre de diamètre, qui a été inséré dans un tube de diamètre supérieur à celui du fil. A partir de l'une des deux extrémités du tube, un morceau de deux centimètres du fil d'argent est tendu.

Selon les instructions du nettoyage et de l'électrodéposition citées dans le livre par BAIELY, le procédé de fabrication de ces électrodes était comme suit. Le fil d'argent prolongé du tube capillaire a été plongé dans une solution forte d'ammoniaque jusqu'à ce qu'il soit devenu blanc. Ensuite, il a été rincé avec de l'eau distillée et immergé dans une solution à 50 % d'acide nitrique pendant une minute ; et finalement lavé, encore une fois, avec de l'eau distillée.

L'électrodéposition a été faite par le procédé d'électrolyse en utilisant une solution de 0.1 molaire d'acide chlorhydrique. Le fil d'argent ainsi nettoyé a été anodisé contre un fil de platine avec une densité de courant et pendant une période bien précises. Ce procédé sert à plaquer un dépôt de AgCl sur le fil d'argent en formant, ce qu'on appelle, une électrode de référence type Ag/AgCl. Cette électrode ainsi fabriquée, est stockée dans une solution de chlorures de potassium (KCl) saturée.

Afin de les tester l'une contre l'autre, les électrodes fabriquées doivent être immergées, pendant une durée de dix minutes, dans une solution aqueuse de chlorure de potassium (0.1 M) pour atteindre l'équilibre. En suite, leurs potentiels peuvent être mesurés à l'aide d'un voltmètre. Les fem d'électrodes mesurées dépendent de la densité du courant et de la durée de l'électrodéposition a joué sur la densité de courant et sur la durée de l'électrolyse afin d'établir une gamme dans laquelle l'obtention de bonnes combinaisons sera possible. Il a déduit que plus la couleur des électrodes est brune foncée, plus elles étaient meilleures. Après avoir fait ces études expérimentales, il a déduit que la densité de courant et la durée de l'électrolyse qu'on doit appliquer sont 0,55 mA/cm<sup>2</sup> approximativement et une heure respectivement. Ces paramètres donnent une densité de charge approximative de 2 C/cm<sup>2</sup>.

## II.6.Spectroscopie d'impédance avec électrodes bloquantes :

Pour les mesures de spectroscopie d'impédance, nous avons utilisé l'impédancemètre Novocontrol GPIB ISA qui est constitué d'une cellule à deux électrodes bloquantes.

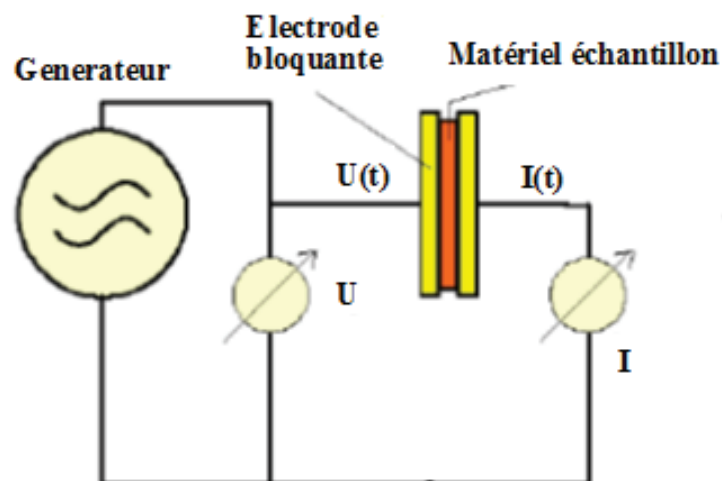


Figure IV.10 : Schéma du circuit équivalent.

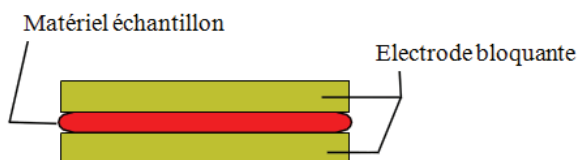


Figure IV.11 : Cellule à électrodes bloquantes.

Electrodes connecteurs

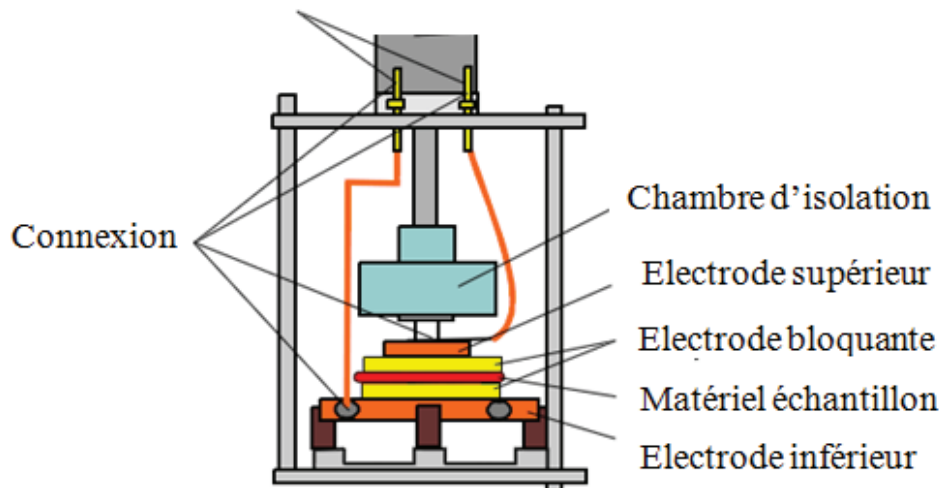


Figure IV.12 : Constituants de l'impédancemètre Novocontrol.



Figure IV.13 : Dispositif expérimental de l'impédance mètre Novocontrol GPIB ISA.

### III. Pile à combustible microbienne:

#### III.1.Sources de biocatalyseurs des biopiles:

##### III.1.1Lixiviat du terreau de jardin:

Toutes les études potentiostatiques, ainsi que les études en pile microbienne, ont été effectuées avec du lixiviat de terreau de jardin. Il été préparé à partir d'un mélange de 500 g de terreau de jardin avec une solution d'un litre de KCl 60 mM. Le mélange a été placé dans un erlene de volume 2 ou 3 L et agité pendant 24 h avec un barreau magnétique. Ensuite, le mélange a été filtré à travers un tissu de feutre. Le filtrat a été stocké dans des flacons de culture de 500 ml.



**Figure IV.14** : Préparation de lixiviat de terreau de jardin.

Le terreau utilisé pour la préparation du lixiviat est commercial dont les caractéristiques sont les suivantes :

Nom : Terreau universel-Botanic.

Support de culture REF : MFU44551.

Matière sèche : 30%.

Matière organique : 60%.

Capacité de rétention eau : 680 ml/l.

pH= 6.5.

Conductivité = 50 mS/m.



## III.2. Montage expérimental de la cellule de la PACM :

### III.2.1. Design :

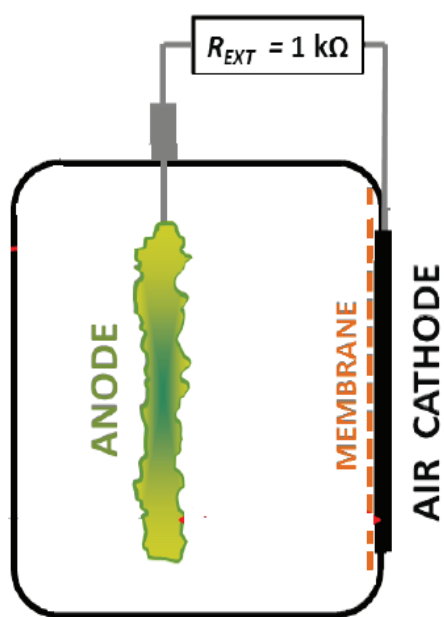
Il existe deux types de PACMs : PACM à deux compartiments et PACM à un seul compartiment, appelées aussi PACM à cathode à ai. Chaque type de pile peut se présenter sous différentes formes (design). La plupart des PACMs rencontrées dans la bibliographie sont composées d'un compartiment anodique et d'un compartiment cathodique tous deux séparés par une membrane échangeuse de protons ; en Anglais (PEM). Les PACMs présentées ici mettent en jeu des micro-organismes uniquement du côté anodique.

Il est aussi possible de générer du courant en plaçant les électrodes directement dans le milieu naturel ou dans des conditions similaires à celui-ci. C'est ainsi que des PACMs en milieu lixiviat de terreau de jardin ont été développées: une anode dans le lixiviat de terreau de jardin (en présence de matière organique) et une cathode dans HCl ou de ferricyanure aérée (en présence d'oxygène).

Dans nos expériences nous utilisons les PACMs constituées de deux compartiments.

Elles sont actuellement utilisées en laboratoire. Elles sont équipées d'un pont salin ou plus communément d'une membrane échangeuse de cations ; membrane Nafion117<sup>®</sup> (Dupont de Nemours) Cette membrane possède un rôle identique à celui qu'elle joue dans une PAC à hydrogène, c'est-à-dire assurer le transfert ionique (passage des protons du compartiment anodique au cathodique) tout en évitant le mélange de différents constituants (oxygène, substrat...) d'un compartiment à l'autre.

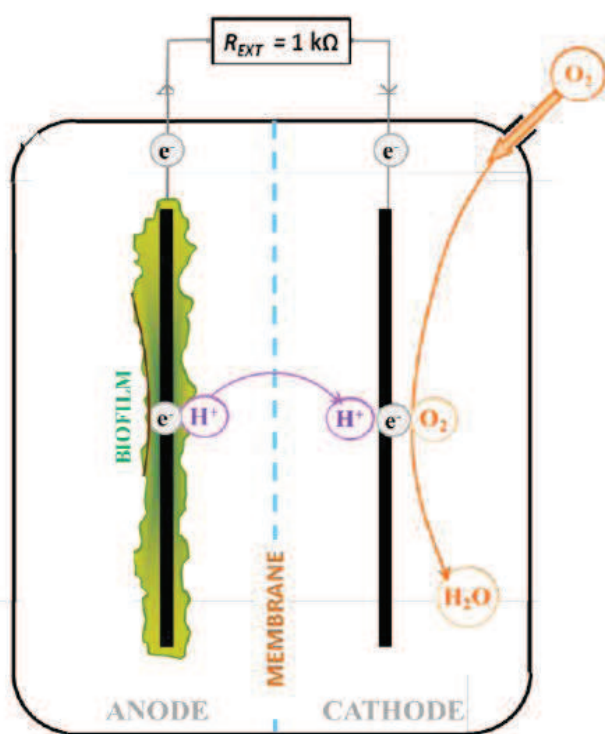
Ces PACMs à deux compartiments se retrouvent sous différentes formes. Dans nos expériences nous utilisons le design de la figure IV.15 b.



(a)



(a)

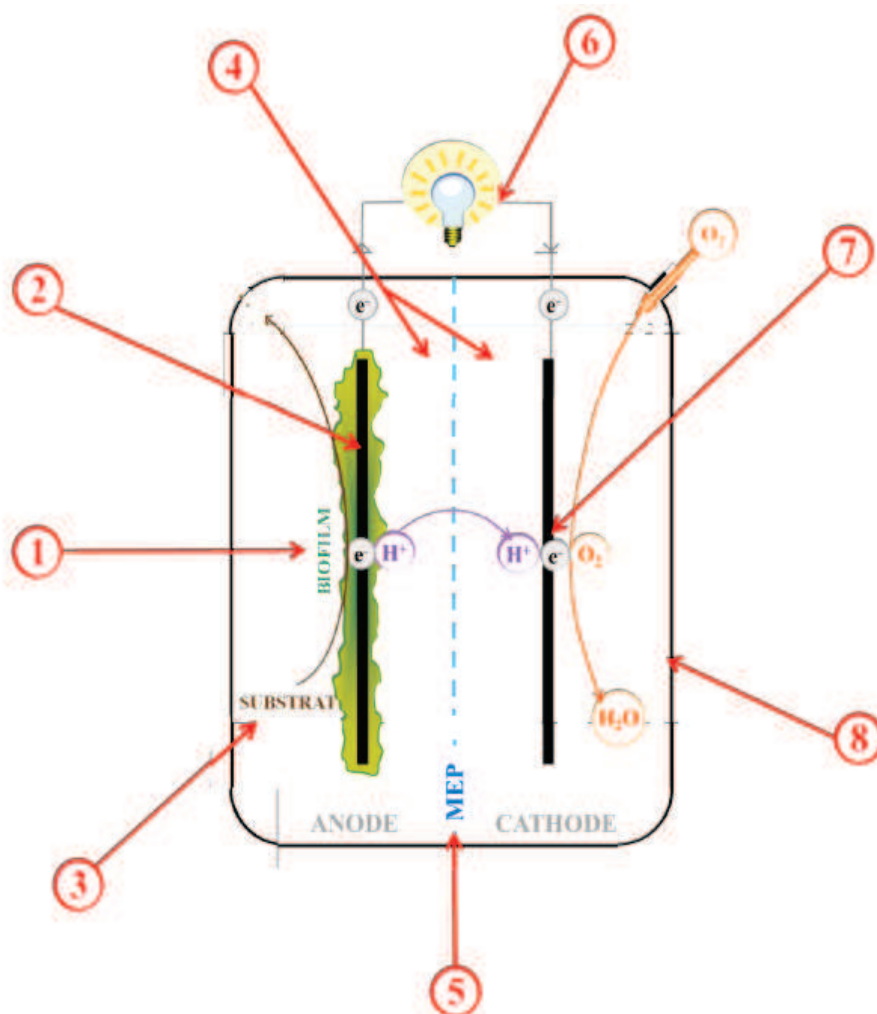


(b)



(b)

Figure IV.15: Vues schématique et photographie du prototype utilisé : (a) PACM à un seul compartiment ; (b) PACM à deux compartiments.



**Figure IV.16:** Les composantes principales d'une PCM : 1. Le biofilm, 2. L'anode, 3. Le substrat, 4. Les électrolytes, 5. La séparation anode/cathode, 6. Le circuit externe, 7. La cathode, 8. L'architecture du réacteur (cellule).

Ces types de PACMs fonctionnent en solution aqueuse, dans les deux compartiments. Elles génèrent des densités de puissances faibles, car limitées par la résistance interne élevée et des pertes aux électrodes. L'utilisation de ferricyanure  $K_3Fe(CN)_6$  dans le compartiment cathodique permet d'obtenir des puissances entre 1,5 et 1,8 fois supérieures à celles d'une cathode émergée dans le HCl.

Tableau IV.2 : La Cellule de la biopile.

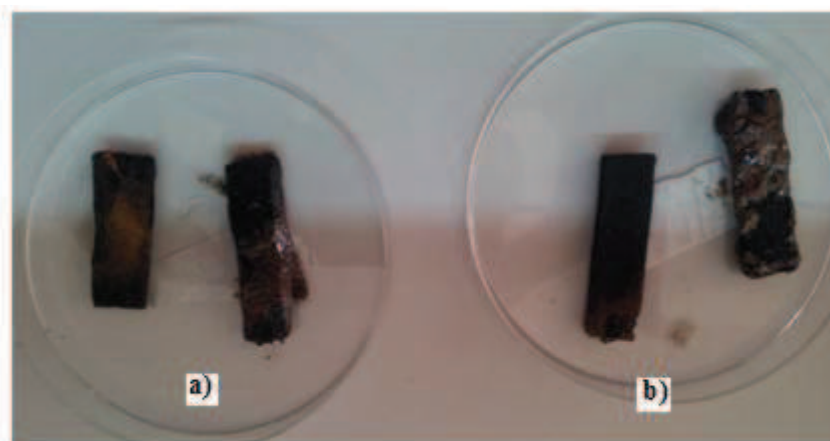
Matériau de construction	Verre transparent
Volume vide	80 cm <sup>3</sup>
Volume de liquide	50 cm <sup>3</sup>
Surface de membrane Nafion 117 <sup>®</sup>	5 cm <sup>3</sup>
Surface de la cathode	7 cm <sup>3</sup>
Surface de l'anode	7cm <sup>3</sup>

### III.3. Matériaux d'électrodes :

#### III.3.1. Anode:

Les matériaux utilisés doivent être stables et surtout biocompatibles. Le cuivre est donc un matériau à proscrire à cause de sa toxicité envers les bactéries. Les anodes actuelles sont principalement à base de carbone, par exemple du graphite ou du carbone vitreux. Il existe diverses formes de graphite: les disques et barreaux sont les plus simples à utiliser et les moins coûteux. Utilisation du feutre à base de graphite permet d'augmenter la surface active de l'électrode. La fibre, le papier, la mousse et le tissu à base de carbone sont également utilisés.

La densité de courant augmente en fonction du matériau anodique utilisé selon l'ordre : barreau < feutre < mousse de carbone. Tout en se servant de matériaux compacts tels que le carbone vitreux, il est possible d'accroître les surfaces actives, en utilisant différentes tailles de pores ou des couches successives de granules de carbone (diamètres entre 1,5 et 5 mm). Il faut veiller particulièrement à conserver une grande porosité afin d'assurer le transport et la disponibilité des éléments nutritifs pour les bactéries. Dans nos expériences nous avons utilisée le carbone graphite et le feutre de carbone (EINECS: 231-955-3 Alfa Aesar GmbH & Co KG . Zeppelinstrasse 7b . 76185 Karlsruhe, Germany).

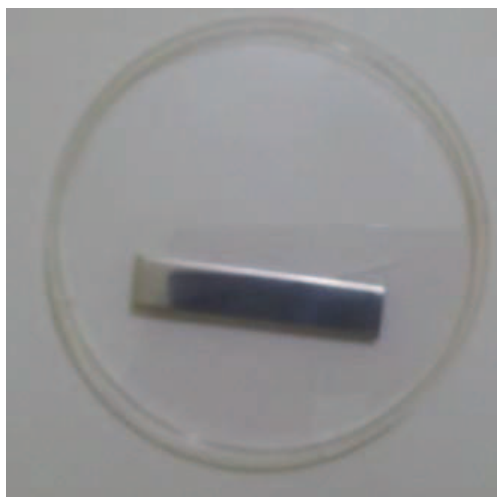


**Figure IV.17:** Bioanodes utilisés dans nos biopiles: a) carbone graphite ; b) feutre de carbone.

### III.3.2.Cathode :

Les matériaux de cathode sont eux aussi pour la plupart à base de carbone. Le ferricyanure  $K_3Fe(CN)_6$  utilisé comme accepteur du fait de son potentiel d'oxydoréduction très élevé, de sa gratuité et de sa disponibilité. À cause de la faible cinétique électrochimique de la réaction de réduction de l'oxygène sur le carbone, la présence de catalyseur tel que le platine est nécessaire. Le platine étant coûteux, afin de réduire le coût du système, la charge en platine peut être diminuée jusqu'à  $0,1mg.cm^{-2}$ . En outre, quand la cathode est placée en milieu aqueux (PACM à deux compartiments) le platine est facilement empoisonné par les impuretés, du fait de la richesse en minéraux des milieux de culture utilisés. Cette inhibition intervient très rapidement et rend la cathode peu stable dans le temps.

Actuellement, des matériaux moins nobles que le platine tels que le fer (II) pyrolytique ou le cobalt (CoTMPP : cobalt tetramethylphenylporphyrin) sont aussi employés sur la cathode pour la réduction de l'oxygène. L'utilisation de tels matériaux à la place du carbone permet d'augmenter la densité de puissance de trois à cinq. Dans notre travail de recherche, nos études ont été focalisées sur l'inox inoxydable. Il a été prouvé que l'acier inoxydable recouvert d'un biofilm permettait de réduire l'oxygène avec des puissances identiques à celles obtenues en présence de platine. Dans nos expériences nous avons utilisée l'acier inoxydable de type 316.



**Figure. IV.18:** Cathode en inox 316 utilisé dans nos biopiles.

#### **III.4.Membrane:**

La membrane échangeuse utilisée dans cette étude est la membrane cationique commerciale Nafion117<sup>®</sup>. Elle sert à séparer les deux compartiments anodique et cathodique. Son épaisseur est de 175  $\mu\text{m}$  et sa surface d'échange est de 5  $\text{cm}^2$ . Avant installation, la membrane subit un prétraitement: 1h dans une solution de  $\text{H}_2\text{O}_2$  3% à 110°C pour éliminer toutes les impuretés organiques puis 1h dans une solution de HCl 1N à 110°C pour la conditionner en protons. Elle est ensuite rincée et stockée dans l'eau distillée. Lors de son installation dans le réacteur, la membrane reste hydratée pour éviter toute déformation ultérieure.

#### **III.5.Combustible (substrat) acétate de sodium:**

Il a été également montré que l'efficacité énergétique de la voie électrogénique vis-à-vis de l'acétate semble favoriser la biodiversité au sein du biofilm .

Les résultats présentés dans ce travail sont sur des cycles d'alimentation avec l'acétate de sodium 20 mM comme substrat.

#### **III.6. Electrolyte (anolyte et catholyte) :**

La réflexion sur la manière dont la composition de l'électrolyte influence le fonctionnement d'une PCM peut être abordée de la même manière qu'il s'agisse de l'anolyte ou du catholyte. Les pistes d'amélioration pourront néanmoins diverger étant données les contraintes

électrochimiques différentes inhérentes aux électrodes. Nous utilisons comme anolyte le lixiviat de terreaux de jardin et comme catholyte le ferricyanure de potassium.

### III.7. Circuit externe :

De manière usuelle, on place une résistance aux bornes d'une PCM qui permet de contrôler la différence de potentiel entre les deux électrodes et la production de courant par le système. La valeur de cette résistance externe a une influence sur le phénomène limitant de la production du courant par le système. Pour nos études nos réacteurs fonctionnent sous une résistance électrique nominale de 1kΩ.

### III.8. Réaction d'oxydo-réduction :

Une PCM ne peut fournir un travail (énergie électrique, chaleur) que si la réaction chimique globale (équation IV.3). On prend l'exemple de la réaction globale dont le donneur d'électron à l'anode est l'acétate et l'accepteur d'électrons à la cathode est l'oxygène.



On peut dissocier cette réaction globale en deux demi-réactions d'oxydoréduction:

- oxydation de l'acétate à l'anode Réaction IV.2.

- réduction de l'oxygène a la cathode Réaction IV.3.



### III.9. Protocoles de caractérisation et techniques électrochimiques:

Cette partie regroupe l'ensemble des techniques de caractérisation utilisées pour mesurer les paramètres de fonctionnement afin d'établir des comparaisons entre différentes conditions opératoires.

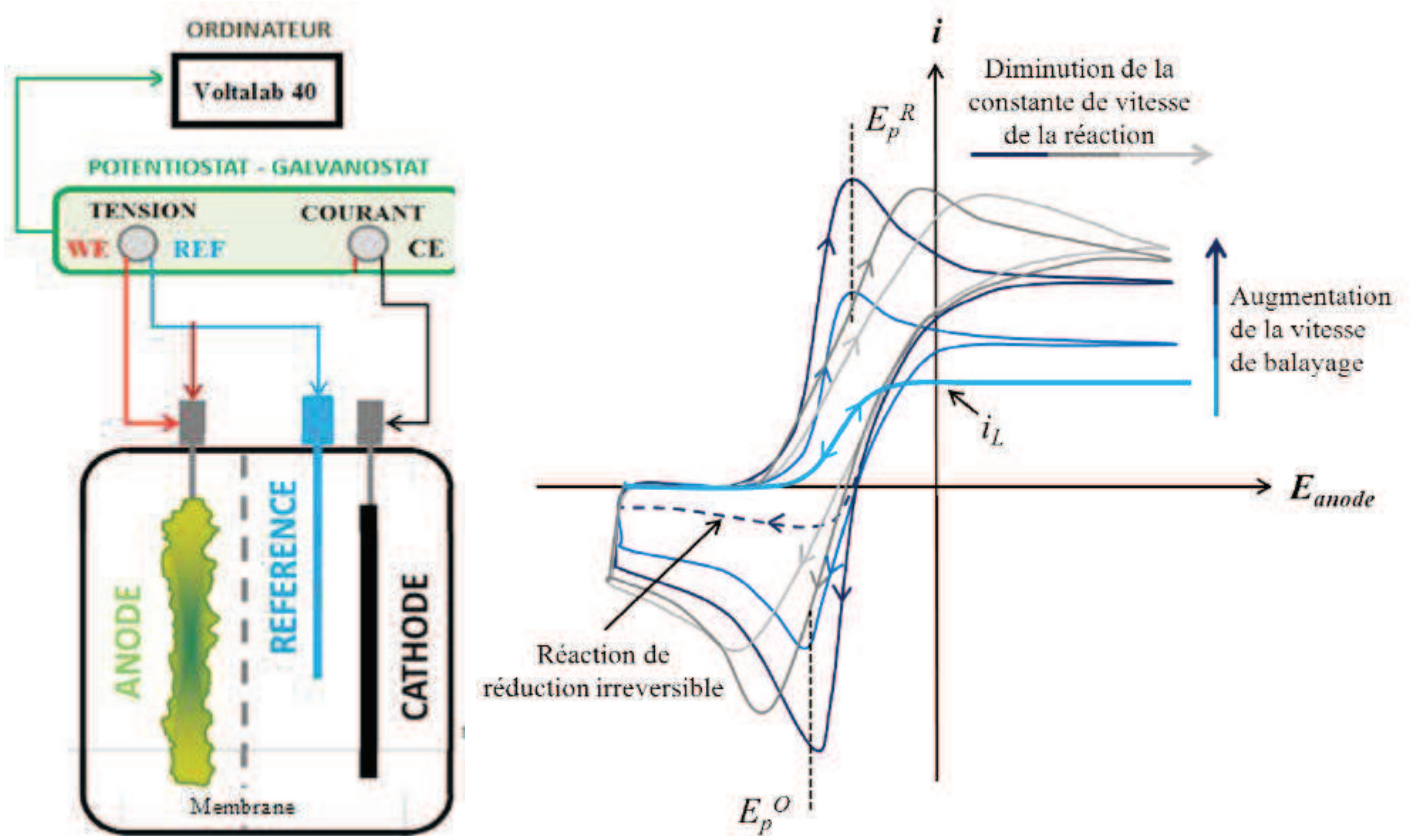
Les techniques électrochimiques font intervenir essentiellement trois grandeurs (ou une fonction qui en dérive, par exemple l'impédance) qui sont le courant, le potentiel et le temps. Pour caractériser et comparer les paramètres de fonctionnement des biopiles, deux types de techniques électrochimiques ont été mis en œuvre : la voltamétrie cyclique et la spectroscopie d'impédance à trois électrodes. Dans chaque cas, on distingue trois types d'électrodes : l'électrode de travail en potentiel (WE), l'électrode de référence (REF) dont le potentiel électrochimique est fixe et connu et la contre électrode (CE). On définit la tension comme la différence de potentiel entre WE et CE et le potentiel comme la différence de potentiel entre WE et REF.

#### III.9.1. Voltammétrie cyclique :

La voltammétrie cyclique est une technique couramment utilisée pour obtenir des informations qualitatives et quantitatives sur les réactions électrochimiques telles que les potentiels d'équilibres, les courants d'oxydoréduction ou les constantes d'équilibre des réactions. La technique consiste à faire varier linéairement entre une limite haute et une limite basse, le potentiel d'une électrode ou la tension d'une cellule et à mesurer la valeur de la réponse correspondante en courant. L'aspect cyclique implique que la variation de potentiel ou de tension soit effectuée au moins une fois dans chaque sens. On distingue deux types de voltammétrie.

Il s'agit d'établir le profil courant-potentiel d'une électrode seule (anode ou cathode), indépendamment du système dans lequel elle fonctionne. Les caractéristiques du profil obtenu dépendent de plusieurs facteurs, intrinsèques ou extrinsèques, parmi lesquels la cinétique des réactions d'oxydoréduction, la réactivité des composés chimiques électro-actifs ou la vitesse de balayage en tension.





**Figure IV.19 :** (a) Schéma du montage pour une mesure de voltamétrie cyclique anodique ; (b) Exemples de voltamogrammes pour différentes vitesses de balayage et cinétiques de réaction.  $E_p^R$  et  $E_p^O$  sont respectivement les valeurs du potentiel du pic de réduction et d'oxydation. La valeur moyenne  $(E_p^R - E_p^O)/2$  est constante ;  $i_L$  est le courant catalytique limite que peut produire l'anode.

Dans nos expériences de la voltamétrie cyclique nous avons utilisé deux potentiostat



(a)



(b)

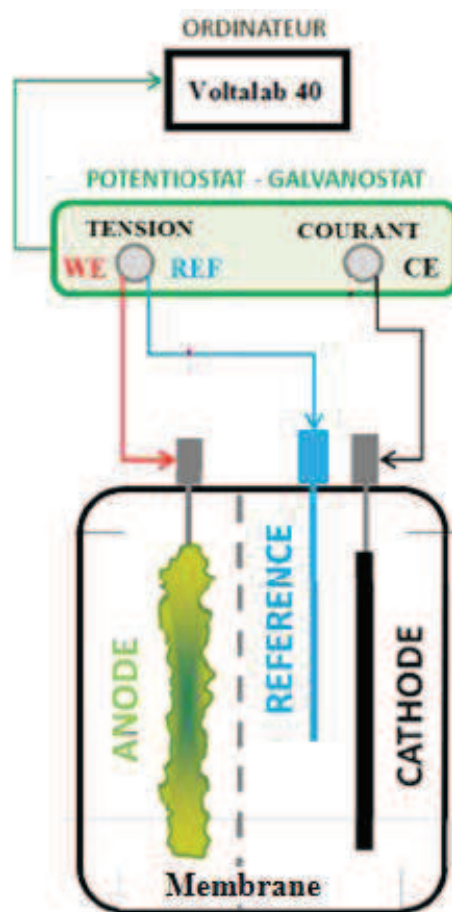


(a)

**Figure. IV.20** : Dispositif expérimental utilisé pour les études potentiostatiques (voltamétrie cyclique) : (a) voltalab 40 ; (b) versastat3.

### III.9.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique à trois électrodes (SIE) :

L'impédance est une mesure de l'amplitude d'un système électrique. D'un point de vue électrique, un système électrochimique peut être considéré comme un circuit électrique équivalent comprenant des éléments capacitifs, résistif et inductifs prenant en compte les phénomènes physiques qui s'y déroulent. L'un des objectifs de la spectroscopie d'impédance électrochimique est d'aboutir à cette modélisation électrique du système.



**Figure IV.21:** Schéma du montage pour les mesures de l'impédance de l'anode.

Nous avons utilisé le potentiostat/galvanostat Orignalys couplé au logiciel Origa.Master5. L'impédance électrochimique est mesurée en appliquant un potentiel d'excitation périodique à une électrode, et en mesurant le courant induit. Dans le cas où le potentiel d'excitation est de forme sinusoïdale, de fréquence  $f$  et d'amplitude  $E_0$ , l'expression du potentiel au cours du temps ( $E(t)$ ) s'écrit :

$$E(t) = E_0 \cdot \sin(2\pi f \cdot t) \quad (\text{IV.4})$$

Avec :

$E_0$  : Amplitude du signal (V).

$f$  : Fréquence du signal ( $s^{-1}$ ).

$t$  : Temps (s).

Le courant induit  $I(t)$  peut présenter un décalage de phase ( $\Phi$ ) et une différence d'amplitude par rapport au signal d'excitation ( $I_0$ ).

$$I(t) = I_0 \cdot \sin(2\pi f \cdot t + \Phi) \quad (\text{IV.5})$$

Avec:

$I_0$  : Amplitude du signal (A).

$f$  : Fréquence du signal ( $s^{-1}$ ).

$t$  : Temps (s).

$\Phi$  : Décalage de phase (rad)

Une expression analogue à la loi d'Ohm permet de calculer l'impédance du système exprimée en termes d'impédance ( $Z_0$ ) et de décalage de phase ( $\Phi$ ) :

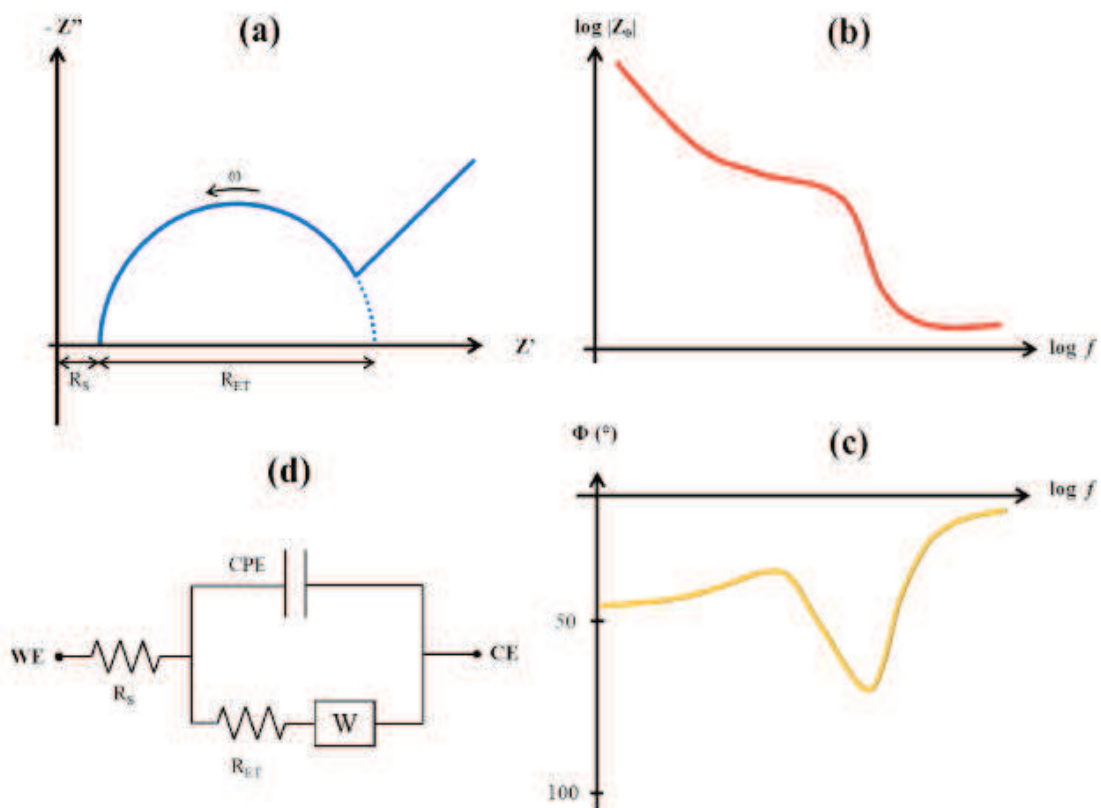
$$Z = \frac{E(t)}{I(t)} = \frac{E_0 \cdot \sin(2\pi f \cdot t)}{I_0 \cdot \sin(2\pi f \cdot t + \Phi)} = Z_0 \cdot \frac{\sin(2\pi f \cdot t)}{\sin(2\pi f \cdot t + \Phi)} \quad (\text{IV.6})$$

Sous forme complexe (avec  $\omega = 2 \pi f$ , la pulsation du signal), on a :

$$Z_{\omega} = Z_0 \cdot (\cos(\Phi) + j \cdot \sin(\Phi)) \quad (\text{IV.7})$$

Avec  $j$  imaginaire:  $j = (-1)^{1/2}$

L'expression de  $Z_{\omega}$  est ainsi composée d'une partie réelle ( $Z'$ ) et d'une partie imaginaire ( $Z''$ ). Si la partie réelle est représentée en abscisse et la partie imaginaire en ordonnée, on obtient la représentation de Nyquist figure IV.22 a dont la forme est caractéristique des phénomènes électrochimiques. La représentation de Nyquist ne permet pas de voir la dimension fréquentielle. Une autre présentation graphique classique est le diagramme de Bode figure IV.22 : b et c avec en abscisse la fréquence en échelle logarithmique, et en ordonnée la valeur absolue de l'impédance ( $|Z_0|$ ) en échelle logarithmique et le décalage de phase ( $\Phi$ ).



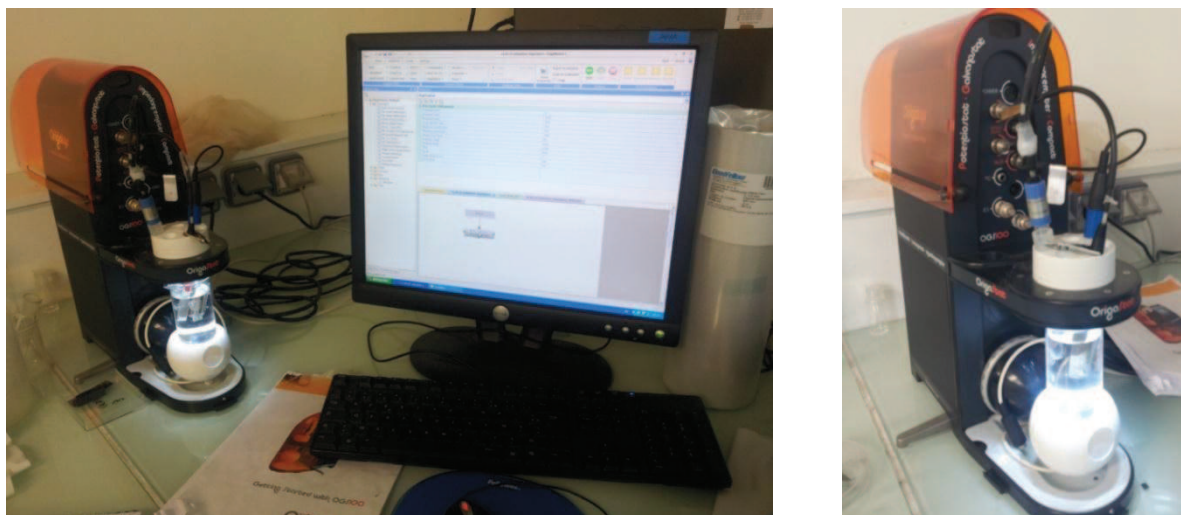
**Figure IV.22 :** Exemple de diagrammes de Nyquist (a) et de Bode (b) ; circuit électrique équivalent correspondant à l'allure des signaux (c). Les courbes et le circuit équivalent sont typiques d'une cellule électrochimique contrôlée par les 2 processus : cinétique et diffusion.

Les résultats obtenus par la spectroscopie d'impédance électrochimique sont analysés en modélisant les phénomènes par le circuit électrique équivalent figure IV.22.d. La plupart des éléments du modèle sont des composants électriques, cités dans le Tableau IV.3, associés en série ou en parallèle.

**Tableau IV.3:** Liste des éléments utilisés pour la modélisation des circuits équivalents.

Éléments équivalents	Impédance
R (Résistance pure)	$Z_R = R$
L (Inductance)	$Z_L = j \cdot \omega \cdot L$
C (Capacitance idéale)	$Z_C = \frac{1}{C \cdot j \omega}$
CPE (Élément à phase constante ≈ capacitance non idéale)	$Z_Q = \frac{1}{Y_0 \cdot (j \omega)^N}$
W (Warburg semi-infinie = élément de diffusion d'épaisseur infinie)	$Z_W = \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} - j \cdot \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}}$
O (Warburg finie = élément de diffusion d'épaisseur finie)	$Z_W = \left( \frac{\tanh(B \sqrt{j \omega})}{Y_0 \sqrt{j \omega}} \right)$

Aux hautes fréquences, les phénomènes rapides sont considérés (transferts électroniques, transferts de charges) tandis qu'aux basses fréquences, ce sont les processus lents qui sont considérés (phénomènes de diffusion, d'adsorption, cinétiques réactionnelles). Couplée à la mesure, la modélisation permet de discriminer et quantifier les phénomènes biochimiques, physiques et mécanistiques ayant cours au sein des PCM. En la combinant avec les méthodes décrites par ailleurs dans ce chapitre, la spectroscopie d'impédance permet d'évaluer de multiples paramètres de fonctionnement électrique (contacts électriques, double-couche électrique...), électrochimiques (diffusion, transferts de charges, cinétiques, courants d'échange...), biologiques (évolution temporelle du biofilm, comportement biochimique, catalyse, biofouling...) ou physico-chimiques (surfaces active réelles, conductivité de l'électrolyte, conductivité de la membrane...).



**Figure IV.23 :** Dispositif expérimental utilisé pour les études de l'impédance Origalys couplé au logiciel Origa.Master5.

## **IV. Protocole de modification de la membrane par un dépôt de poudre de carbone :**

### **IV.1. Modification chimique :**

La modification de surface de polymères peut être réalisée par des réactions classiques de chimie organique. Les polymères organiques solides sont mis en contact avec des réactifs chimiques en solution qui réagissent à l'interface polymère-solution.

Plusieurs équipes de recherche se sont intéressées à la modification chimique de membranes échangeuses de cations afin d'améliorer sa performance.

Le plan de la modification chimique de la Nafion<sup>®</sup> avec la poudre de carbone est résumé selon les étapes suivantes :

1. Equilibrer la membrane Nafion 117<sup>®</sup> dans l'acide sulfurique pendant 24h afin de gonfler le maximum sa matrice polymère figure IV.24.a.
2. Conditionner la membrane équilibrée avec l'acide sulfurique dans une solution d'eau/poudre de carbone avec une agitation pendant 24h figure IV.24.b.
3. Sécher pendant 10 minutes et après agiter dans la solution de poudre de carbone KS6 24 h et enfin rincer la membrane dans l'eau distillée figure IV.24.c.



(a)

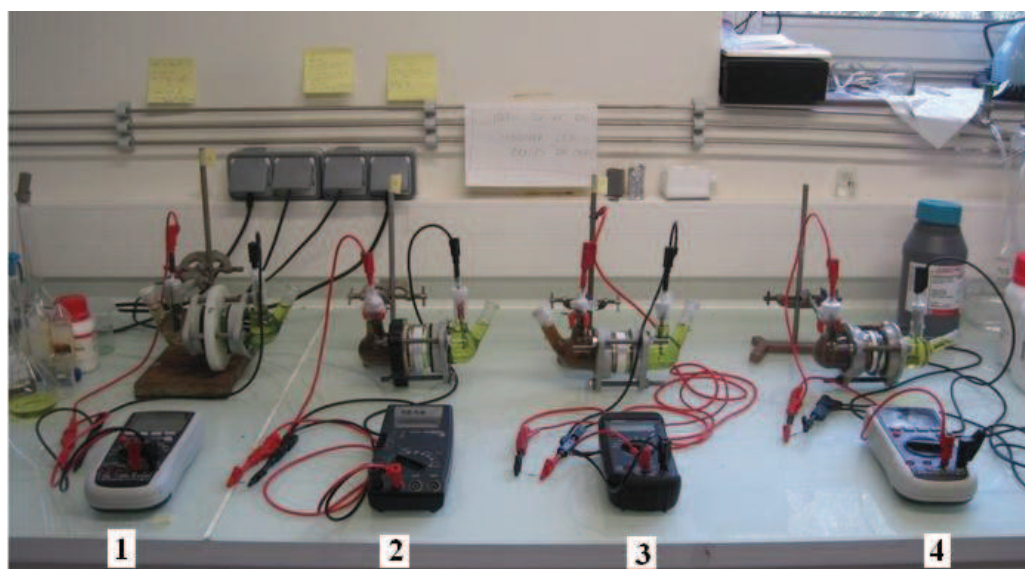
(b)

(c)

**Figure IV.24** : Protocole de modification de la membrane Nafion117<sup>®</sup> par un dépôt de poudre de carbone : (a) Agitation ; (b) séchage et (c) rinçage de la membrane modifiée.

**Tableau IV.4**: Différents matériaux utilisés dans la modification chimique de la Nafion117<sup>®</sup>

Matériau	Taille des particules (µm)	Surface spécifique (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	Conductivité Electrique ( S,m <sup>-1</sup> )
KS 4	4,7	26	30660
KS 6	6,5	20	30900
Fluka	1-20	13,5	30900
Super P	0,04	62	930
Carbone Vulcan <sup>®</sup>	0,03-0,06	250	500



**Figure IV.25** : Les quatre biopiles élaborées.



## V. Comparaison entre plusieurs biopiles microbiennes:

### V.1. Première biopile:

- Anode : Carbone graphite
- Cathode : Inox 316
- Compartiment anodique : Lixiviat de terreau de jardin
- Compartiment cathodique : Ferricyanure de potassium (potassium hexacyanoferrate III ;  $K_3Fe(CN)_6$ ).
- Séparateur : Membrane Nafion 117<sup>®</sup>

### V.2. Deuxième biopile:

- Anode : Carbone graphite
- Cathode : Inox 316
- Compartiment anodique : Lixiviat de terreau de jardin
- Compartiment cathodique : Ferricyanure de potassium
- Séparateur : Membrane Nafion 117<sup>®</sup> modifiée avec la poudre de carbone .

### V.3. Troisième biopile:

- Anode : Membrane Nafion 117<sup>®</sup> modifiée avec la poudre de carbone.
- Cathode : Inox 316
- Compartiment anodique : Lixiviat de terreau de jardin
- Compartiment cathodique : Ferricyanure de potassium (potassium hexacyanoferrate III ;  $K_3Fe(CN)_6$ ).
- Séparateur : Membrane Nafion 117<sup>®</sup>

### V.4. Quatrième biopile:

- Anode : Membrane Nafion 117<sup>®</sup> modifiée avec la poudre de carbone.
- Cathode : Inox 316
- Compartiment anodique : Lixiviat de terreau de jardin
- Compartiment cathodique : Ferricyanure de potassium (potassium hexacyanoferrate III ;  $K_3Fe(CN)_6$ ).

-Séparateur : Membrane Nafion 117<sup>®</sup> modifiée avec la poudre de carbone.

Le montage est fait avec une résistance de 1k $\Omega$ .

## **VI. Conclusion:**

Dans ce chapitre, nous avons tout le matériel utilisé et les méthodes de caractérisation mis en œuvre pour la réalisation des quatre biopiles. Les justifications de l'utilisation des méthodes électrochimiques utilisées pour la caractérisation de la membrane, la bioanode ainsi que la biopile, sont clairement expliquées. Enfin, les quatre biopiles élaborées sont proposées, chacune avec ses spécificités.

***CHAPITRE V***  
***Résultats et discussion***

## I. Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons tous les résultats obtenus à l'issue de cette étude. Dans la première partie, nous exposons les résultats relatifs à la caractérisation physico-chimique de la membrane Nafion117<sup>®</sup> dans les deux milieux : aqueux et lixiviat du terreau de jardin. Dans la deuxième partie, faisons une application de cette membrane dans une pile à combustible microbienne à base du terreau de jardin.

## II. Capacité d'échange :

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

### II.1.Méthode de calcul :

- pesée de la membrane sèche (masse sèche  $m_s$ ).
- conditionnement dans la solution.
- pesée de la membrane hydratée (masse humide  $m_h$ ).
- désorption dans une solution acide ou saline.
- taux d'humidité  $\tau = (m_h - m_s) / m_s$  (%) (dans l'eau bidistillée).
- CEC = nombre d'équivalents de métal désorbé / masse membrane sèche (meq/g).

### II.2. Solutions individuelles ( $H^+$ ), ( $Na^+$ ), ( $K^+$ ) :

Lors de son fonctionnement dans la pile à combustible microbienne, la membrane Nafion117<sup>®</sup> échange naturellement les contre-ions  $H^+$ ,  $K^+$  et  $Na^+$ . Quant au proton  $H^+$ , est généré par oxydation d'acétate de sodium au niveau de la bio-anode. C'est la raison pour laquelle, nous présentons la capacité d'échange cationique de la membrane en présence du

contre-ion tout seul et après en présence des trois contre-ions afin de voir l'influence du lixiviat de terreau de jardin sur leur échange. En effet, en présence du contre ion seul, nous avons les résultats suivants :

$$\text{CEC}(\text{H}^+) = 1.19614 \text{ meq/g} ; \text{CEC}(\text{K}^+) = 0.34704 \text{ meq/g} ; \text{CEC}(\text{Na}^+) = 0.11324 \text{ meq/g}$$

$$\text{CEC}(\text{Na}^+) < \text{CEC}(\text{K}^+) < \text{CEC}(\text{H}^+)$$

La membrane Nafion117<sup>®</sup> a plus d'affinité envers le proton par rapport aux autres contre-ions. En effet, ce dernier représente l'ion ayant la plus grande mobilité. Ensuite, la CEC enregistrée en présence du potassium c'est avérée plus importante comparée à celle du sodium, car ce dernier à une faible mobilité.

### II.3. Solution mixte (H<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>) :

En milieu mixte, nous avons les résultats suivants :

$$\text{CEC}(\text{H}^+) = 0.85058 \text{ meq/g} ; \text{CEC}(\text{K}^+) = 0.26570 \text{ meq/g} ; \text{CEC}(\text{Na}^+) = 0.08878 \text{ meq/g}$$

$$\text{CEC}(\text{Na}^+) < \text{CEC}(\text{K}^+) < \text{CEC}(\text{H}^+)$$

Dans la solution mixte, le sens d'inégalité reste inchangé. Donc l'échange est préservé.

### II.4. Solution mixte (H<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, lixiviat+ acétate de sodium) :

En présence du lixiviat de terreau de jardin nous avons les résultats suivants :

$$\text{CEC}(\text{H}^+) = 1,40878 \text{ meq/g} ; \text{CEC}(\text{K}^+) = 0.2877 \text{ meq/g} ; \text{CEC}(\text{Na}^+) = 0,07602 \text{ meq/g}.$$

$$\text{CEC}(\text{Na}^+) < \text{CEC}(\text{K}^+) < \text{CEC}(\text{H}^+)$$

La présence du lixiviat n'a pas tellement changé l'affinité de la membrane envers les trois contre-ions. Toutefois, une valeur élevée a été enregistrée pour la capacité d'échange du proton, et ceci est dû probablement au pouvoir tampon de lixiviat qui modifie les valeurs de dosage des H<sup>+</sup>.

### III. Caractérisation voltampérométrique de la membrane échangeuse de cation Nafion 117<sup>®</sup> dans un milieu aqueux :

#### III.1. Configuration de la cellule d'étude :

(+) électrolyte (Concentration variable) / Nafion 117<sup>®</sup> / (-) électrolyte (Concentration variable)

La concentration de l'électrolyte dans le compartiment anodique est égale à celle du compartiment cathodique.

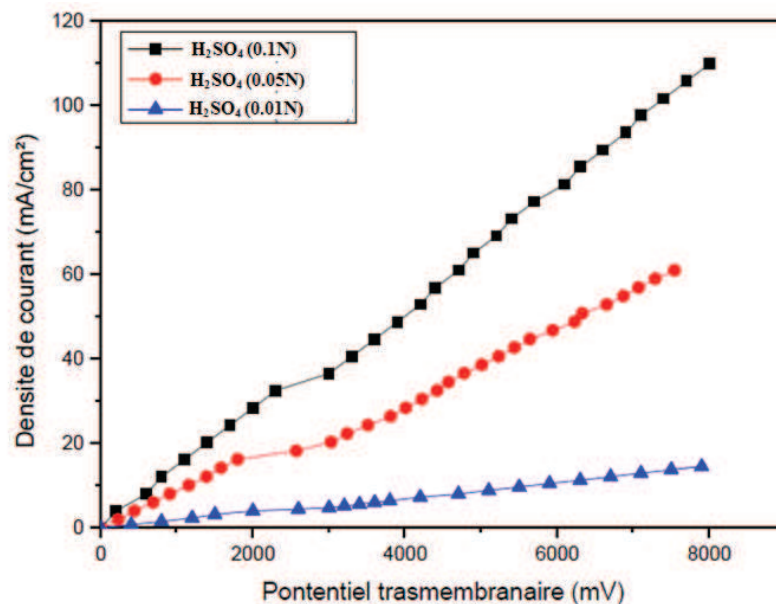
#### III.2. Caractérisation de la Nafion 117<sup>®</sup> dans un milieu sulfates :

##### III.2.1. En présence de l'électrolyte H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> :

Les configurations utilisées dans cette étude sont comme suite :

- H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(0,1N) /Nafion117<sup>®</sup>/ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(0,1N)
- H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(0,05N) /Nafion117<sup>®</sup>/ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(0,05N)
- H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(0,01N) /Nafion117<sup>®</sup>/ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(0,01N)

Les résultats obtenus à partir de ces configurations sont représentés dans la figure V.1

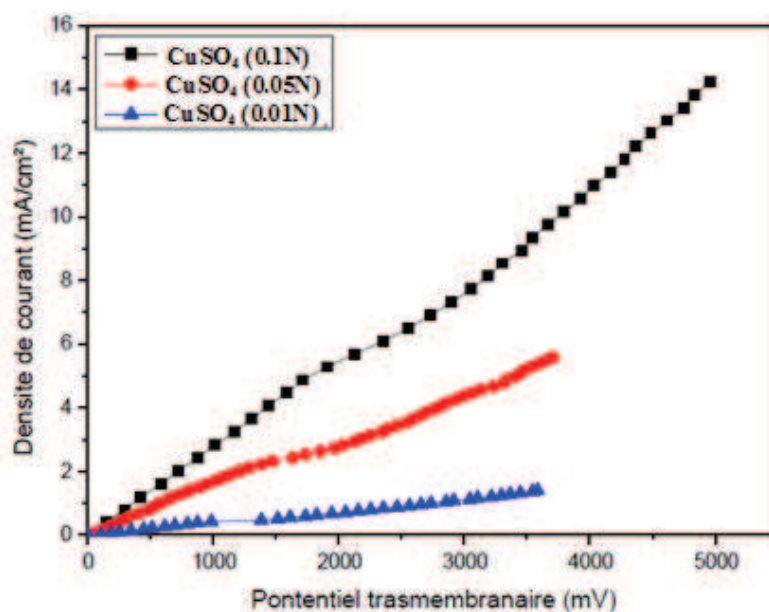


**Figure V.1** : Influence de la concentration de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sur les courbes I-V de la Nafion 117<sup>®</sup>.

### II.2.2. En présence de l'électrolyte $\text{CuSO}_4$ :

Les configurations utilisées dans cette étude sont comme suite :

- $\text{CuSO}_4(0,1\text{N}) / \text{Nafion117}^{\text{®}} / \text{CuSO}_4(0,1\text{N})$
- $\text{CuSO}_4(0,01\text{N}) / \text{Nafion117}^{\text{®}} / \text{CuSO}_4(0,01\text{N})$
- $\text{CuSO}_4(0,05\text{N}) / \text{Nafion117}^{\text{®}} / \text{CuSO}_4(0,05\text{N})$



**Figure V.2** : Influence de la concentration de  $\text{CuSO}_4$  sur les courbes I-V de la Nafion 117<sup>®</sup>.

### III.2.3. En présence de l'électrolyte $\text{K}_2\text{SO}_4$ :

Les configurations utilisées dans cette étude sont comme suite :

- $\text{K}_2\text{SO}_4(0,1\text{N}) / \text{Nafion117}^{\text{®}} / \text{K}_2\text{SO}_4(0,1\text{N})$
- $\text{K}_2\text{SO}_4(0,01\text{N}) / \text{Nafion117}^{\text{®}} / \text{K}_2\text{SO}_4(0,01\text{N})$
- $\text{K}_2\text{SO}_4(0,05\text{N}) / \text{Nafion117}^{\text{®}} / \text{K}_2\text{SO}_4(0,05\text{N})$

Les résultats obtenus à partir de ces configurations sont représentés dans la figure V.3

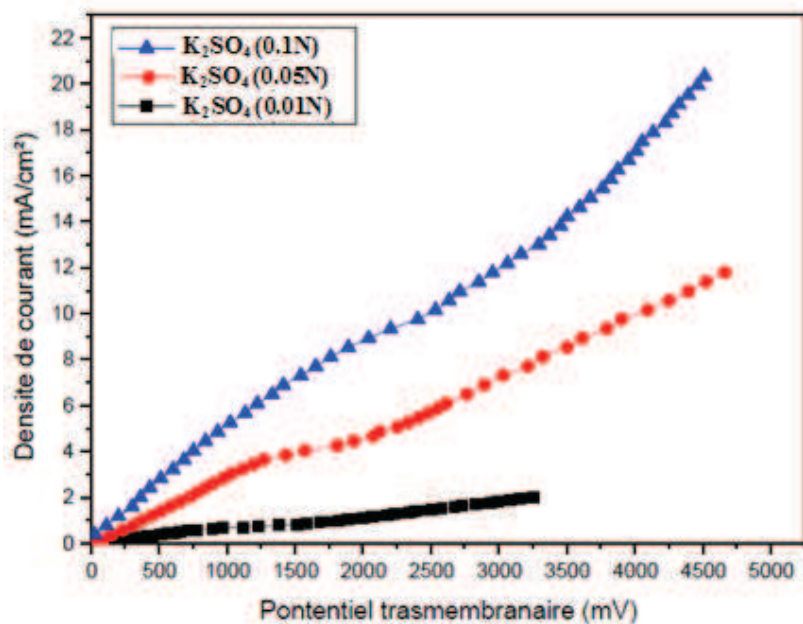


Figure V.3: Influence de la concentration de  $K_2SO_4$  sur les courbes I-V de la Nafion 117<sup>®</sup>.

### III.2.4. En présence de l'électrolyte Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> :

Les configurations utilisées dans cette étude sont comme suite :

- Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(0,1N) /Nafion117<sup>®</sup>/ Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,1N)
- Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,01N) /Nafion117<sup>®</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,01N)
- Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,05N) /Nafion117<sup>®</sup>/ Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,05N)

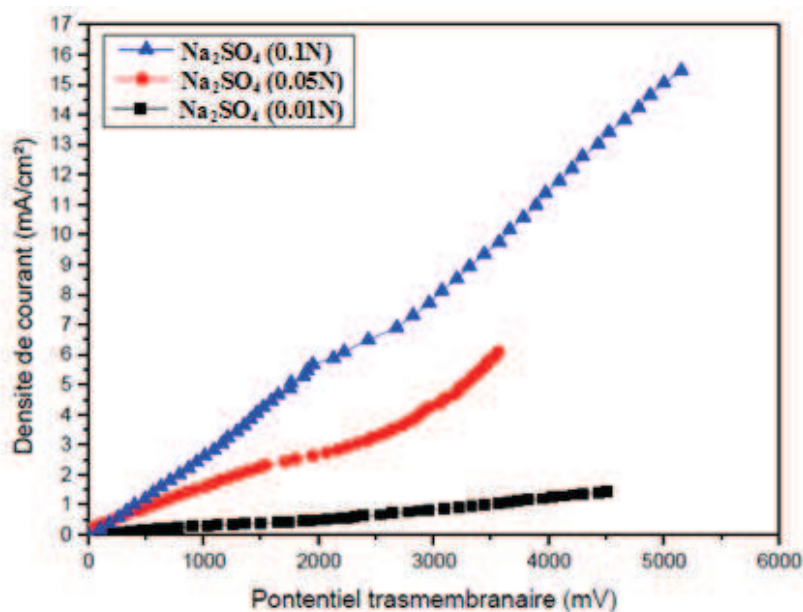


Figure V.4 : Influence de la concentration de  $Na_2SO_4$  sur les courbes I-V de la Nafion117<sup>®</sup>.

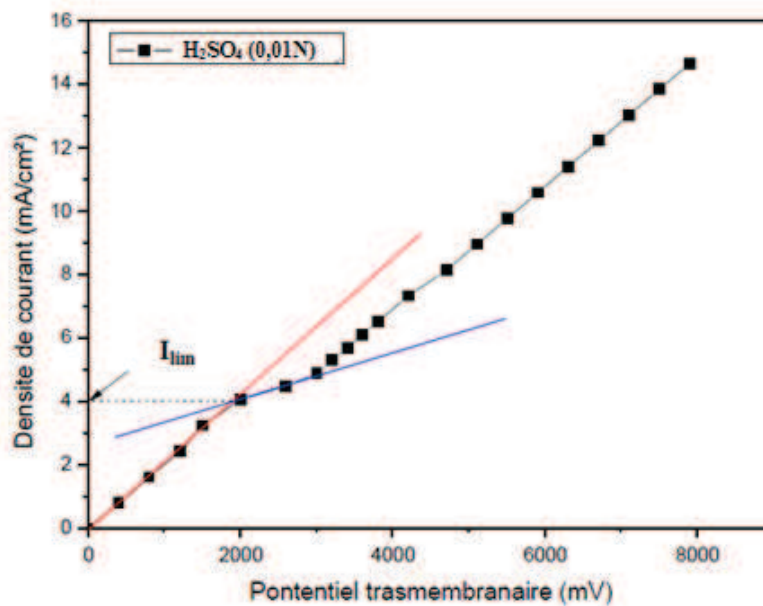


Pour chaque solution électrolytique utilisée ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) et pour chaque concentration, les figures.V.1–4 montrent un exemple typique de courbes Courant – Potentiel. Dans ces courbes, trois régions peuvent être distinguées : la première région, une variation linéaire est observée systématiquement entre le courant appliqué et la tension transmembranaire mesurée. Cette région décrit le système « Solution – Membrane – Solution » suit un comportement ohmique. À mesure que la densité de courant augmente, la polarisation de concentration devient de plus en plus prononcée, et la concentration dans la couche limite du diluât diminue et par conséquent la résistance membranaire augmente. Lorsque la densité de courant limite est atteinte, nous observons un plateau (région II) décrivant le phénomène de la polarisation totale de la concentration. Au-delà de ce plateau, nous observons de nouveau une variation quasi-linéaire de la densité de courant en fonction de potentiel appliqué, due cette fois-ci à la dissociation de l'eau en ions  $\text{H}^+$  et  $\text{OH}^-$  à la surface de la membrane du côté diluât, et au transport du courant à l'aide de ces ions ainsi produits. Cette région s'appelle la région du courant supra-critique ou d'électro-convection (région III).

### III.2.5. Les méthodes graphiques pour la détermination de la densité de courant limite :

#### a. Méthode du point d'inflexion :

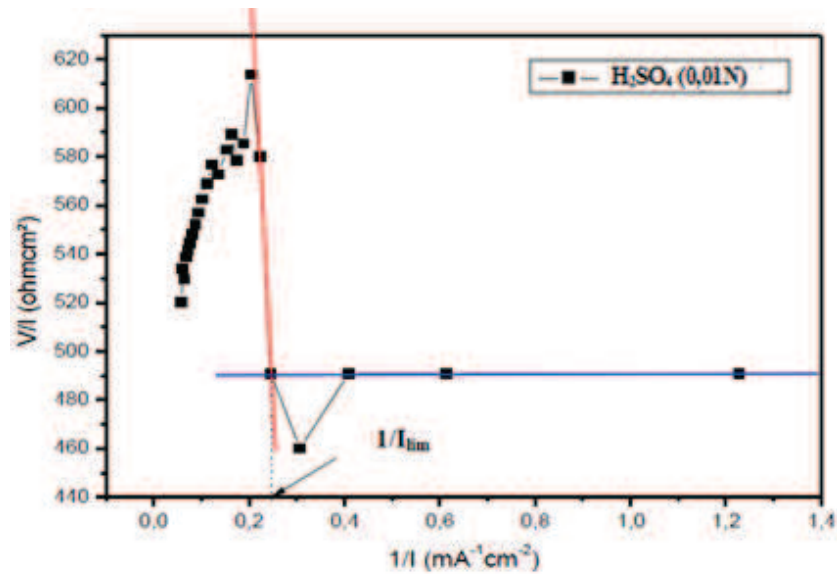
Dans la courbe I-V, figure V.5, la valeur de la densité de courant limite est déterminée à l'aide du point d'intersection entre la pente de la région ohmique et celle du plateau [116].



**Figure V.5 :** Densité de courant limite de la membrane Nafion 117<sup>®</sup> caractérisée avec  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (0,01N) déterminé avec la méthode d'inflexion.

### b. Méthode de Cowan-Brown :

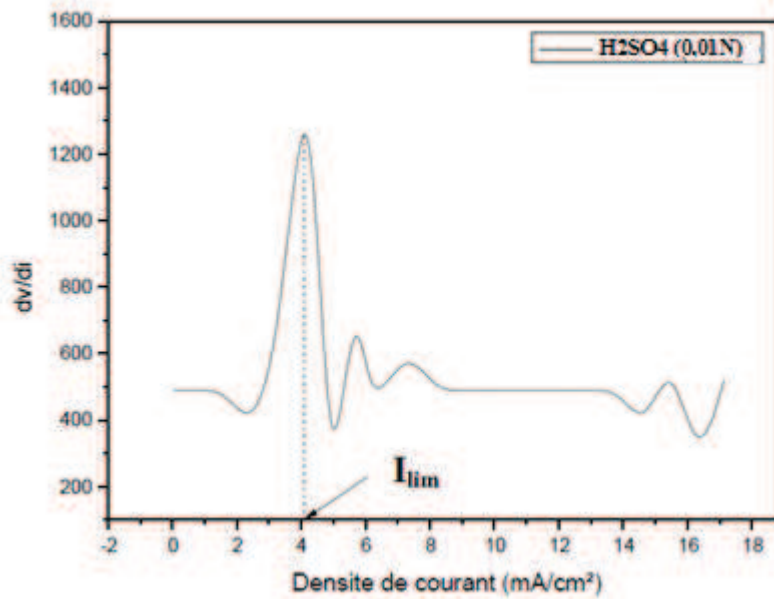
Cette méthode consiste à tracer le rapport ( $V/i$ ) en fonction de l'inverse de la densité de courant appliqué ( $1/i$ ). Tel que le montre la figure V.6, la courbe obtenue contient un point de changement de pente, déterminé par l'intersection des deux pentes : celle de la région ohmique et celle du plateau [117]. Ce point est appelé point de polarisation totale, donnant la valeur de courant limite correspondante  $I_{lim}$ . Cette méthode est appelée méthode de Cowan et Brown [118].



**Figure V.6 :** Densité de courant limite de la membrane Nafion 117<sup>®</sup> caractérisée avec H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,01N) déterminée avec la méthode de COWAN-BROWN.

### c. Méthode de la dérivée :

Cette méthode consiste à tracer la dérivée ( $dV / di$ ) en fonction de la densité de courant appliqué. Tel que la présente la figure V.7, la courbe obtenue montre un point dont la dérivée est à son maximum. Ce point correspond à la densité de courant limite.



**Figure V.7 :** Densité de courant limite de la membrane Nafion117<sup>®</sup> caractérisée avec  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (0,01N) déterminée avec la méthode de dérivée.

Théoriquement les trois méthodes donnent approximativement la même valeur. Mais pratiquement il y a toujours une différence due à la représentation graphique.

### III.2.6. Récapitulatif des résultats obtenus à partir des courbes I-V avec la membrane Nafion 117<sup>®</sup> :

Les valeurs de la densité de courant limite ( $I_{\text{lim}}$ ) relatives à chaque solution électrolytique et à chaque concentration, ont été déterminées à partir des trois méthodes graphiques citées ci-dessus. Pour chaque configuration (type d'électrolyte et sa concentration) la valeur de  $I_{\text{lim}}$  prise en considération est la plus petite d'entre celles données par ces trois méthodes. Ainsi, pour chaque configuration, les résistances de la zone ohmique et de la troisième zone correspondant au courant supra-critique ont été déterminées. Ces résistances ont été calculées à partir de la pente de la courbe dans la région ohmique et celle d'électro-convection, respectivement (Tableau V.2). Les tableaux suivants regroupent toutes les valeurs obtenues à partir des courbes I-V :

**Tableau V.1** : Valeurs de la densité de courant limite (mA/cm<sup>2</sup>) obtenues à partir des trois méthodes.

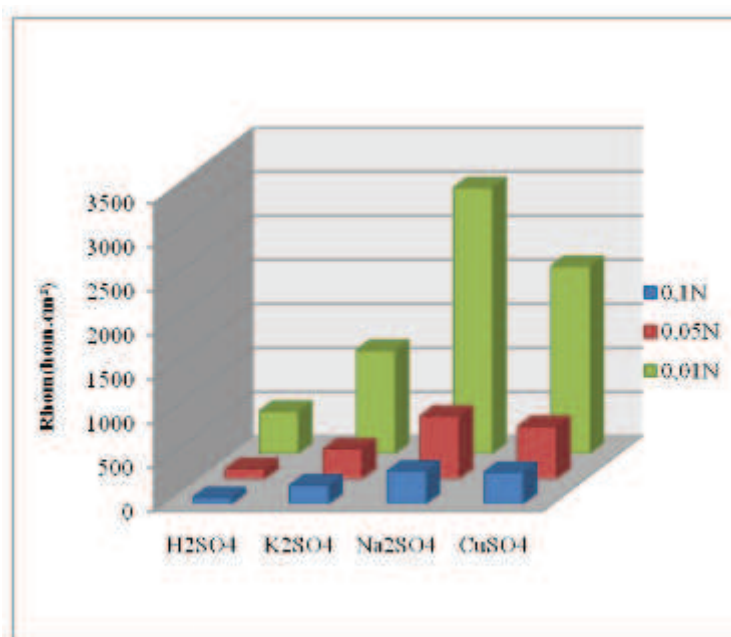
Méthodes Graphiques	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Cu <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
<b>Concentration de l'électrolyte = 0.1N</b>				
<b>Point d'inflexion</b>	31,82	7,48	5,63	5,13
<b>Cowan-Brown</b>	31,68	8,05	5,48	4,48
<b>Dérivée</b>	31,38	8,95	5,54	5,33
<b>Concentration de l'électrolyte = 0.05N</b>				
<b>Point d'inflexion</b>	16,24	3,85	2,45	2,18
<b>Cowan-Brown</b>	16,13	3,34	2,18	2,11
<b>Dérivée</b>	16,20	3,98	2,31	2,30
<b>Concentration de l'électrolyte = 0.01N</b>				
<b>Point d'inflexion</b>	3,99	0,61	0,35	0,48
<b>Cowan-Brown</b>	3,91	0,59	0,32	0,46
<b>Dérivée</b>	3,93	0,69	0,41	0,49

D'après le tableau V.1, pour chaque électrolyte et chaque concentration, les valeurs de la densité de courant limite, obtenues à partir des trois méthodes graphiques décrites précédemment, sont très voisines. Donc, cette remarque prouve la fiabilité de ces trois méthodes pour la détermination de la densité de courant limite qu'il ne faut en aucun cas la dépasser lors d'un procédé électro-membranaire.

**Tableau V.2** : Valeurs de  $I_{lim}$  et des résistances  $R_{ohm}$  et  $R_{ec}$  obtenues avec la membrane Nafionn117<sup>®</sup> caractérisée dans le milieu sulfates.

Electrolyte	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Cu <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
<b>Concentration de l'électrolyte = 0.1N</b>				
<b>R<sub>hom</sub> (Ω .cm<sup>2</sup>)</b>	72,22	214,48	375,63	370,21
<b>R<sub>ec</sub> (Ω .cm<sup>2</sup>)</b>	65,54	180,05	295,48	301,21
<b>I<sub>lim</sub> (mA/cm<sup>2</sup>)</b>	31,62	8,16	5,55	4,98
<b>Concentration de l'électrolyte = 0.05N</b>				
<b>R<sub>hom</sub> (Ω .cm<sup>2</sup>)</b>	115,95	346,51	702,91	592,33
<b>R<sub>ec</sub> (Ω .cm<sup>2</sup>)</b>	103,04	364,77	403,11	605,86
<b>I<sub>lim</sub> (mA/cm<sup>2</sup>)</b>	16,19	3,72	2,31	2,19
<b>Concentration de l'électrolyte = 0.01N</b>				
<b>R<sub>hom</sub> (Ω .cm<sup>2</sup>)</b>	483,11	1187	3044	2234
<b>Cowan-Brown</b>	499,28	1513,76	2654,98	2453
<b>I<sub>lim</sub> (mA/cm<sup>2</sup>)</b>	3,94	0,63	0,36	0,47

Les figures V.8-10 regroupent les valeurs des caractérisations :  $R_{ohmique}$ ,  $R_{electroconvection}$  et  $I_{lim}$ .



**Figure V.8** : Effet du type de l'électrolyte sur la résistance transmembranaire ohmique.

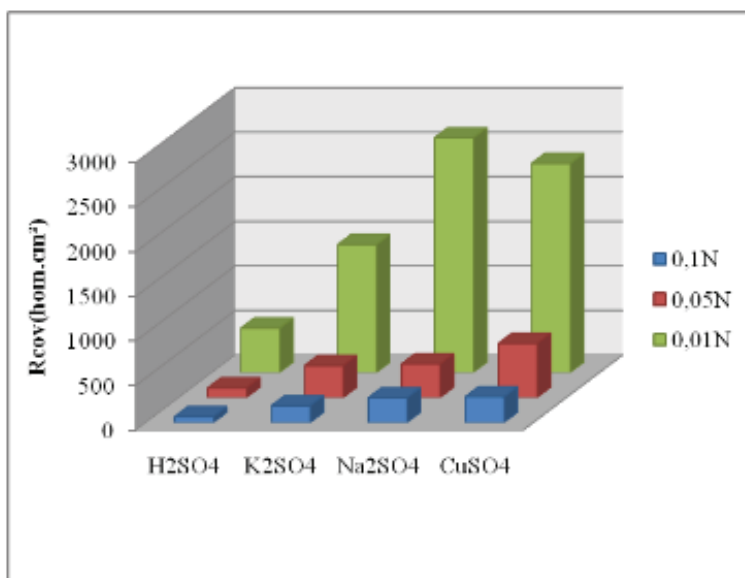


Figure V.9: Effet du type d'électrolyte sur la résistance transmembranaire d'électro-convection.

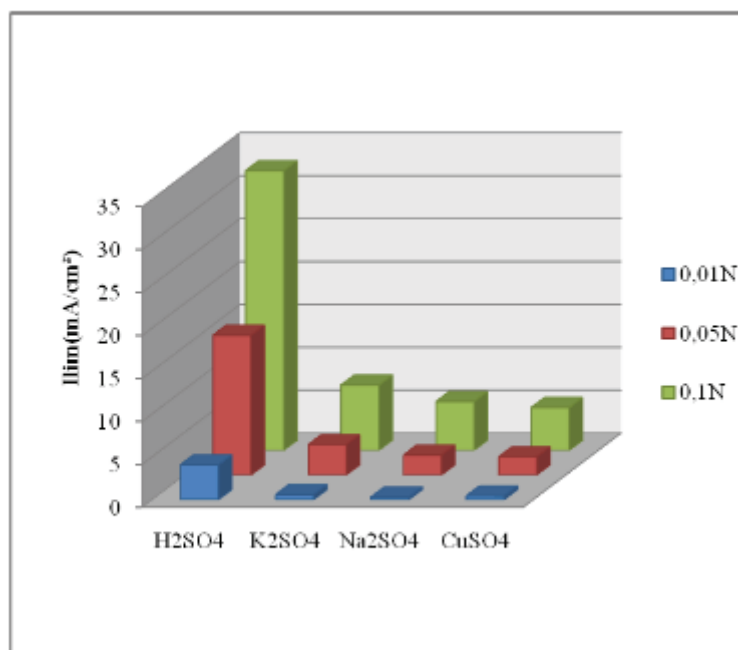


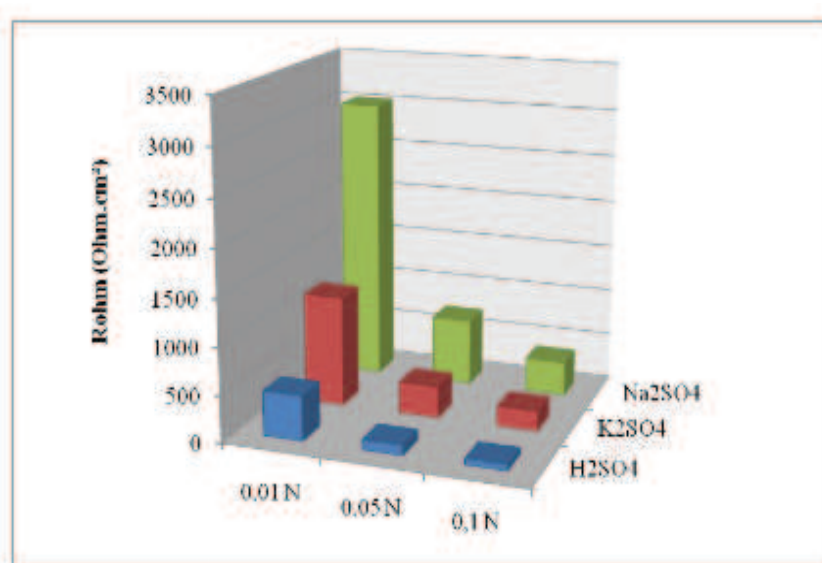
Figure V.10: Effet du type de l'électrolyte sur la densité de courant limite.

A partir des résultats obtenus dans le tableau V.2, nous remarquons que le phénomène de la polarisation de concentration devient de plus en plus prononcé quand la concentration d'électrolyte diminue. En plus, selon le tableau V.2 et les figures V.8-10 nous pouvons conclure que :

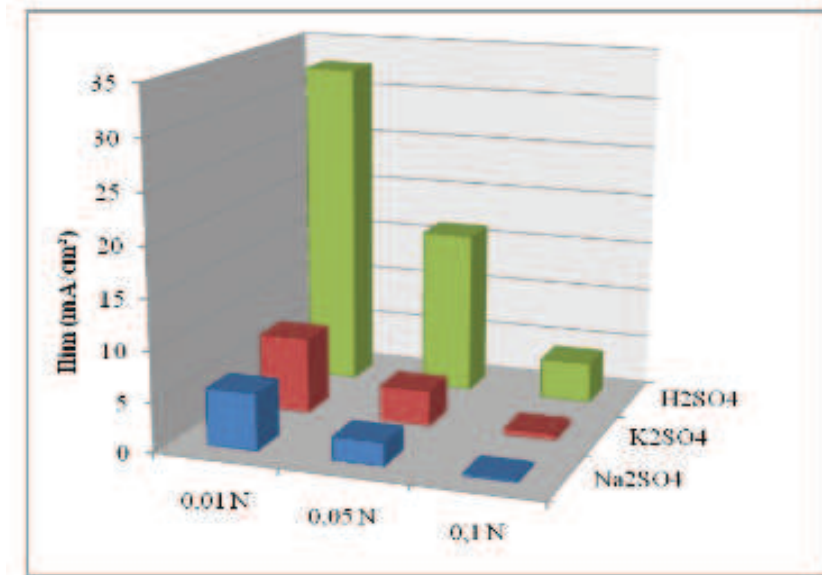
- La résistance transmembranaire diminue avec l'augmentation de la concentration de la solution électrolytique avec laquelle la membrane a été caractérisée.
- La valeur de la densité de courant limite augmente avec l'augmentation de la concentration de l'électrolyte.
- Le système qui a la résistance ohmique la plus élevée est celui qui a la valeur la moins élevée de la densité de courant limite  $I_{lim}$ . Ce qui nous amène à dire que la valeur de la densité de courant limite diminue avec l'augmentation de la résistance transmembranaire ohmique.

### III.3. Etude de l'influence de la masse molaire du contre-ion :

Afin d'étudier l'effet de la masse molaire du contre-ion sur la résistance transmembranaire ainsi que sur la densité de courant limite (autrement dit, sur son transport ionique à travers la membrane) nous avons comparé les contre-ion ayant une même charge et des masses molaires différentes. Dans ce cas, nous avons deux cas de figures figure V.11 et V.12 :



**Figure V.11** : Effet du type d'électrolyte sur la résistance transmembranaire ohmique.



**Figure V.12 :** Effet du type d'électrolyte sur la densité de courant limite.

La comparaison entre ces trois contre-ions figures V.11-12 et tableau V.2 ayant une même charge et différentes masses molaires, montre que, contrairement à la densité de courant limite, la résistance transmembranaire qui diminue avec l'augmentation de la masse molaire du contre-ion transporté. Donc, le contre-ion le mieux transporté demeure celui qui a la masse molaire la plus importante. Ces résultats sont en accord avec la théorie, car pour les métaux alcalins (ayant une même charge) le nombre de molécules d'eau qui entourent le cation diminue avec l'augmentation de sa taille, donc, avec sa masse molaire. Ceci conduit à un rayon ionique hydraté inférieur d'où une meilleure mobilité.

Concernant le proton H<sup>+</sup>, et contrairement à ce que nous attendions, nous remarquons que malgré sa petite masse, il est nettement mieux transporté par rapport aux autres contre-ions, et cela est dû à sa grande mobilité. C'est l'exemple de la conductivité type Grotthuss, qui se superpose au procédé habituel de transport. Autrement dit, l'ion hydronium H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> peut transférer un proton à une molécule d'eau voisine.

**Tableau V.3:** Ordre de grandeur des mobilités des contres ions H<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> [119]:

Cations	Mobilité (cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> V <sup>-1</sup> )
H <sup>+</sup>	3,3.10 <sup>-3</sup>
K <sup>+</sup>	6,75.10 <sup>-4</sup>
Na <sup>+</sup>	4,6.10 <sup>-4</sup>



#### IV. Mesure du nombre de transport du contre-ion :

L'étude du transport des contre-ions à travers les membranes Nafion117<sup>®</sup> a été effectuée, en utilisant la méthode de HITTORF. Cette méthode sert à mesurer le nombre de transport du contre-ion qui traverse une membrane échangeuse d'ions, en se basant sur la deuxième loi de Faraday. Le dosage du potassium et du cuivre a été fait à l'aide des deux électrodes spécifique (du potassium et du cuivre).

##### IV.1. Caractérisation de la membrane Nafion 117<sup>®</sup> dans le milieu aqueux :

Sur le tableau V.4, nous regroupons les nombres de transport des deux contre-ions métalliques (potassium et cuivre) ainsi que celui du proton. Ce dernier a été déduit par la loi  $\sum t_i = 1$ .

**Tableau V.4 :** Nombres de transport des cations  $K^+$ ,  $Cu^{+2}$  et du proton  $H^+$  enregistrés en présence de la Nafion 117<sup>®</sup> caractérisée avec différentes configurations (milieu aqueux).

Solution du compartiment anodique	pH	Nombre de transport de potassium	Nombre de transport de cuivre	Nombre de transport de proton	Rapport des nombre de transport
$K_2SO_4$ (0.1N)	2.1	0.81 0.78 0.83	-	0.23	3.82
$CuSO_4$ (0.1N)	2.8	-	0.63 0.65 0.69	0.47	1.36
$K_2SO_4$ (0.1N) + $H_2SO_4$ (0.1N)	1.7	-	-	-	-
$CuSO_4$ (0.1N) + $H_2SO_4$ (0.1N)	2.1	-	0.23 0.22 0.21	0.81	0.47
$K_2SO_4$ (0.1N) + $CuSO_4$ (0.1N)	2.9	0.47 0.43 0.45	0.29 0.28 0.26	0.33	0.62

A partir du tableau V.4, nous remarquons que, lorsque le cation métallique est en compétition avec le proton  $H^+$ , ce dernier a plus d'affinité pour la membrane que le cation métallique. Donc, cette membrane est plus perméable au proton  $H^+$  qu'au cation métallique. De plus, cette perméabilité vis-à-vis du proton  $H^+$  augmente avec l'augmentation de la charge du cation

métallique. Cette différence des nombres de transport entre le proton et les autres contre-ions, qui fait que ce dernier reste toujours le mieux transporté, est due essentiellement à sa grande mobilité ionique qui dépasse largement celle de n'importe quel autre ion. D'autre part, la membrane Nafion117<sup>®</sup> présente une perméabilité préférentielle vis-à-vis les cations monovalents tels que le potassium  $K^+$  par rapport aux cations bivalents tels que le cuivre  $Cu^{+2}$ , lorsque ces dernier ont été mis en compétition ; mais cette perméabilité n'est pas suffisante pour pouvoir les séparer. Ceci peut être expliqué par le fait que, lorsque la charge du contre-ion augmente, ce dernier a tendance à attirer plus de molécules d'eau ; ainsi son rayon ionique hydraté devient important en provoquant la diminution de sa mobilité (son transport) dans la solution et à travers la membrane. Donc, ces résultats concordent parfaitement avec ceux obtenus avec la méthode voltampérométrique.

## V. Spectroscopie d'impédance à électrodes bloquantes appliqué pour la caractérisation de la membrane Nafion 117<sup>®</sup> :

Dans ce genre de spectroscopie, on observera la réponse de la membrane soumise à l'action d'un échelon de tension sinusoïdale de fréquence variable. On mesure donc le déphasage entre la tension et le courant. L'interface membrane/électrode peut être modélisée par le circuit équivalent composé par une capacité (composante capacitive  $Z_C$ ) en parallèle à une résistance (composante conductrice  $Z_R$ ) comme illustré par la figure ci-dessous. Le circuit équivalent de l'impédance électrique est donné par l'équation suivante :

$$(Z_{eq})^{-1} = (Z_C)^{-1} + (Z_R)^{-1} \quad (V.1)$$

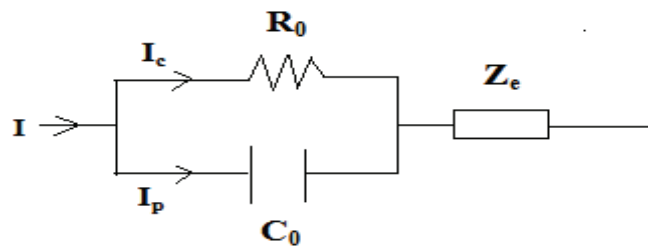
$$Z_C = (jC_0\omega)^{-1} \quad (V.2)$$

$$Z_R = R_0 \quad (V.3)$$

$R_0$  est la résistance membranaire,  $C_0$  est la capacité géométrique de la cellule membranaire,  $\omega$  est la fréquence angulaire ( $\omega=2\pi f$ ) et le nombre complexe  $j=\sqrt{-1}$ . Toutefois, selon Austin et al [121], l'impédance équivalente réelle de l'interface membrane/électrode peut être corrigée

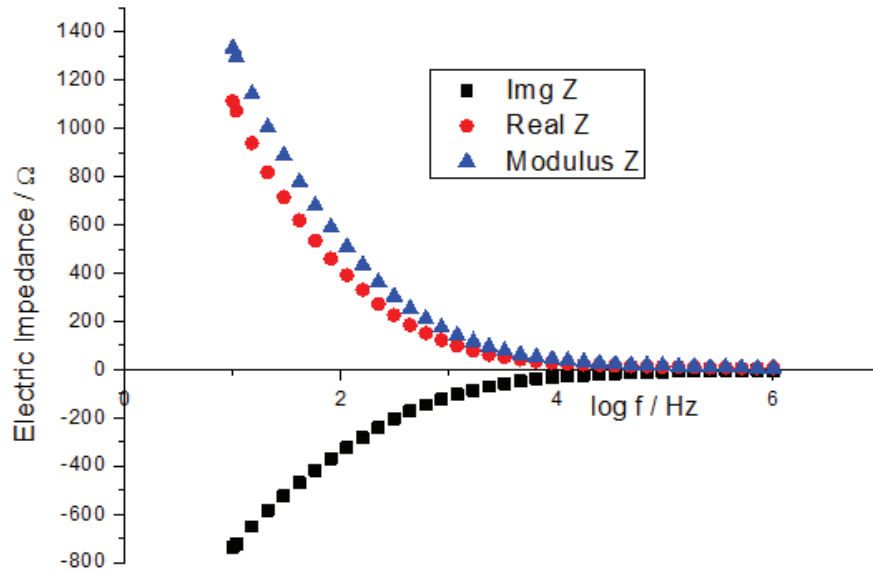
pour tenir compte de l'impédance interfaciale  $Z_e$  entre la membrane et l'électrode, sur un intervalle de fréquence suffisamment large. De ce fait, cette impédance interfaciale supplémentaire est en série à la précédente, et par conséquent la nouvelle sera donné donc par la nouvelle impédance  $Z'_{eq}$  :

$$Z'_{eq} = Z_{eq} + Z_e \quad (\text{V.4})$$



**Figure V.13:** Circuit équivalent de l'interface membrane/électrode.

L'équation V.1 stipule que l'impédance équivalente possède deux composantes ( $Z_{réelle}$  et  $Z_{imaginaire}$ ) qui dépendent toutes les deux de la fréquence. Comme montré sur la figure V.14, la composante  $Z_r$  varie dans le sens opposé à  $Z_{img}$ . Elles ont des valeurs négatives ou positives importantes à basses fréquences. Ceci indique qu'à basses fréquences, dans un milieu diélectrique comme c'est le cas pour l'interface membranaire, il existe des mécanismes microscopique différents (des défauts en général) qui influent sur le système. C'est la raison pour laquelle, nous introduisons le concept de composantes réelle et imaginaire de l'impédance. Par ailleurs, quand la fréquence augmente, la composante imaginaire augmente aussi mais la composante réel diminue figure V.14. Il est donc tout à fait évident que la partie réelle tend vers une valeur constante inférieure à  $200 \Omega$  dans l'intervalle de fréquence (10-100) KHz. Nous pouvons donc conclure que la fréquence affecte beaucoup plus la composante conductrice que la composante capacitive dans le cas de notre système membranaire. Quant au module de l'impédance, il suit toujours l'allure de la composante réelle, comme indiqué sur la figure.14.



**Figure V.14 :** Impédance électrique de la Nafion117<sup>®</sup> hydraté en fonction de la fréquence.

Les spectres d'impédance de la membrane Nafion 117<sup>®</sup> sèche et hydraté ont été relevés dans l'intervalle de fréquences ( $10\text{-}10^6\text{Hz}$ ), en utilisant l'analyseur de fréquences NOVOCTROL, dans les diagrammes de Nyquist figures V.15-16. Les courbes d'impédance montrent deux régions différentes bien définies sur le domaine fréquentiel utilisé : un demi-cercle observé dans la région hautes fréquences, qui est dû à la masse/volume de l'électrolyte ( membrane), et une partie linéaire attribuée à l'effet des deux électrodes bloquantes, à basse fréquence, comme s'est déjà reporté dans la littérature [122]. Ces deux parties ont la même forme dans le domaine fréquentiel réduit ( $10\text{ Hz-}1\text{MHz}$ ).

Donc, en réduisant suffisamment l'intervalle hautes fréquences, nous avons cinq points alignés qui permettent de déduire la valeur de la résistance membranaire à ( $-Z'_{\text{imag}}=0$ ), en supposant une interpolation linéaire. Après extrapolation, nous trouvons les valeurs  $14.92\ \Omega\cdot\text{cm}^2$  et  $4.39\ \Omega\cdot\text{cm}^2$  des membranes Nafion 117<sup>®</sup> sèche et hydraté respectivement. Ces deux valeurs semblent raisonnables, celle trouvée avec cette même membrane conditionnée dans l'acide est égale à  $0.3\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ [120]. La membrane sèche présente une résistance relativement

élevée par rapport aux deux autres membranes (hydratée et protonnée). Nous avons donc la séquence suivante :

$$R (\text{sèche}) > R (\text{hydratée}) > R (\text{protonnée})$$

Quantitativement, les valeurs des résistances membranaires obtenues avec la spectroscopie d'impédance concordent avec celles obtenues avec les membranes réticulées CAT ( $0.7 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ ), CMV ( $0.8 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ ) et CMS ( $0.9 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ ) conditionnées dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [123]. La différence entre les valeurs est peut-être due à l'interaction proton/poly-anion greffé sur la chaîne polymère de la membrane, en présence des molécules d'eau à l'intérieur de l'espace interstitiel.

En outre, selon le diagramme de Bode, la courbe  $\log_{10}Z$  en fonction de  $\log_{10}f$  devrait donner une ligne droite dont la pente est la valeur de  $\alpha$  (définissant la topographie de l'interface électrode) et l'intersection avec l'axe de  $\log_{10}Z$  donne une valeur de la constante de K (définissant le type d'électrolyte/concentration) [121]. Dans notre cas, nous trouvons les valeurs 4.694 et 3.665 pour les membranes sèches et hydrate respectivement. Cependant pour la constante  $\alpha$ , nous trouvons la valeur 0.5 pour les deux membranes (sèche et hydratés). Ces résultats sont logiques car nous avons utilisé la même interface membrane/électrode.

**Tableau V.5:** Résistances surfaciques de la membrane Nafion<sup>®</sup> 117 obtenues avec la spectroscopie d'impédance.

Membrane	Nafion 117 <sup>®</sup> sèche	Nafion117 <sup>®</sup> hydratée (H <sub>2</sub> O)	Nafion 117 <sup>®</sup> hydratée (H <sup>+</sup> )
Résistance surfacing ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	14.92	4.39	0.3

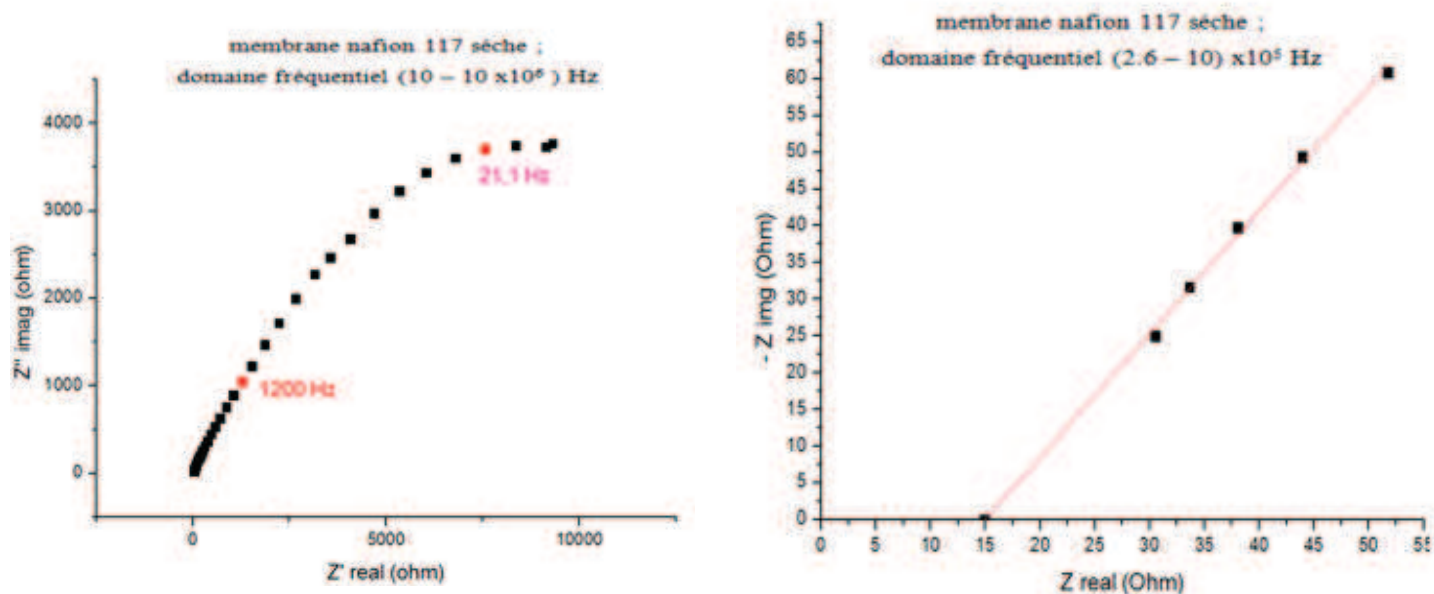


Figure V.15 : Diagramme de Nyquist de la membrane Nafion117<sup>®</sup> sèche.

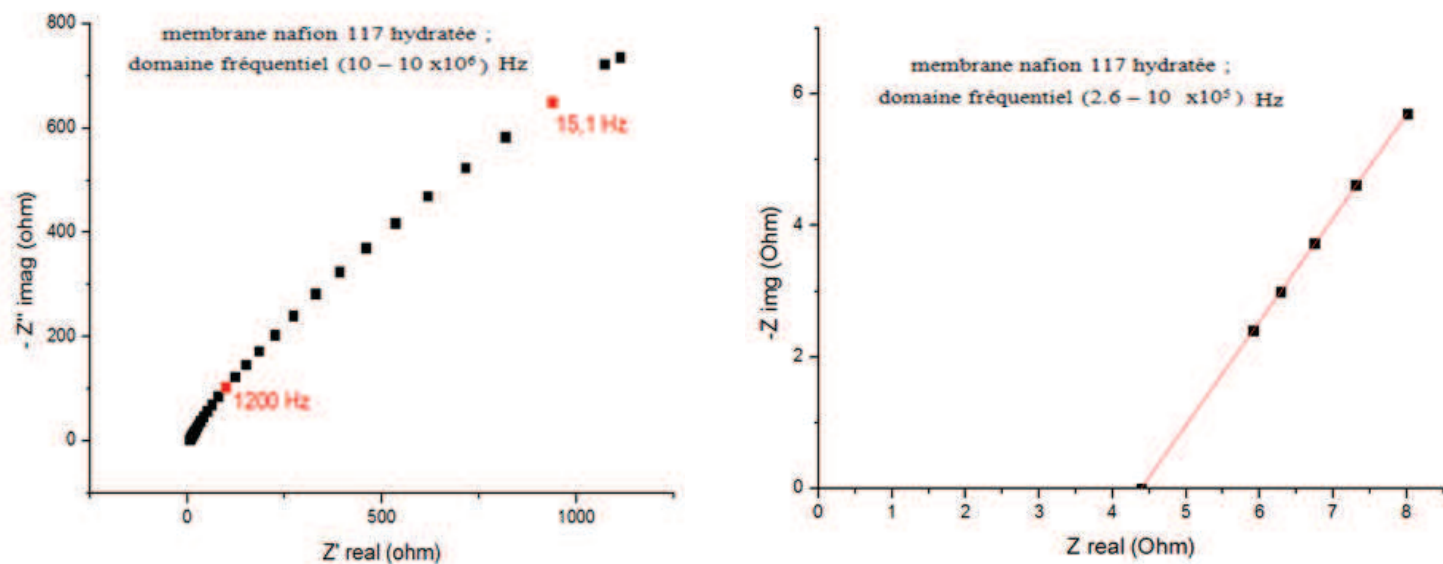


Figure V.16 : Diagramme de Nyquist de la membrane Nafion 117<sup>®</sup> hydratée.

### V.1. Analyse conductimétrique :

Sous l'action d'un courant alternatif, la conductivité électrique complexe résulte de la somme des deux conductivités : conductivité à courant continu  $\sigma_{dc}$  (due au courant de conduction direct) et la conductivité de polarisation  $\sigma_{\omega}$  (créée par la réorientation dipolaire des porteurs de charges c.à.d. ( $\sigma_{ac} = \sigma_{dc} + \sigma(\omega)$ )).

En effet, dans un diélectrique réel, à basses fréquences il existe toujours une faible conductivité due au mécanisme microscopique (plus particulièrement des défauts). Ceci permet de définir la conductivité comme une fonction complexe ayant deux composantes : réelle et imaginaire. Comme nous pouvons voir sur la figure V.17, les deux composantes sont presque les mêmes à la fréquence 250 KHz. Au-delà de cette valeur, les déviations deviennent importantes, entraînant une augmentation de la partie réelles et une diminution de la partie imaginaire. Par conséquent, le module de la conductivité croît avec la fréquence, mettant en évidence la réorientation dipolaire des molécules d'eau au voisinage des sites sulfoniques de la membrane ( $SO_3^-$ ). Comme il est montré sur la figure V.18, la présence du proton à l'intérieur de la membrane, la rend plus conductrice. En effet à la fréquence 1MHz, la valeur de la conductivité de la membrane conditionnée dans  $H_2SO_4$  (0.005 N) est quasiment 5 fois plus élevée que la membrane hydratée. Donc la concentration de l'électrolyte à l'intérieur de la membrane a un effet important. Plus la concentration est grande, plus la conductivité est élevée.

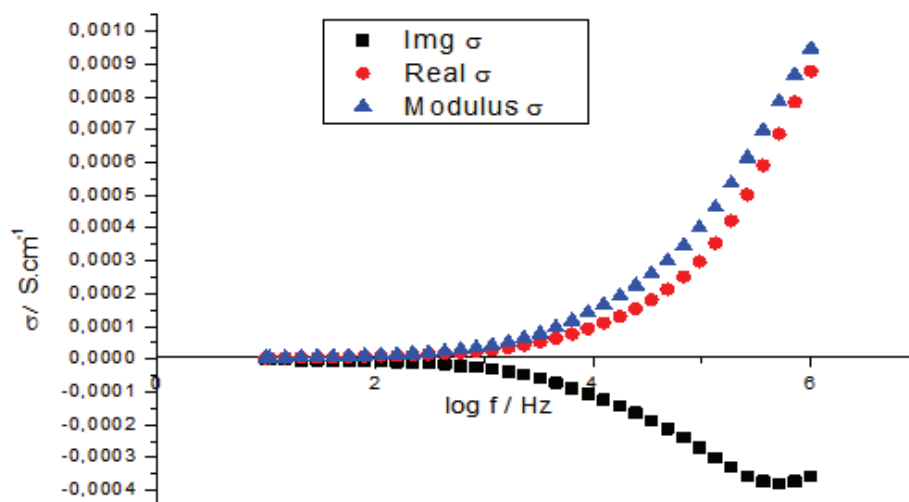
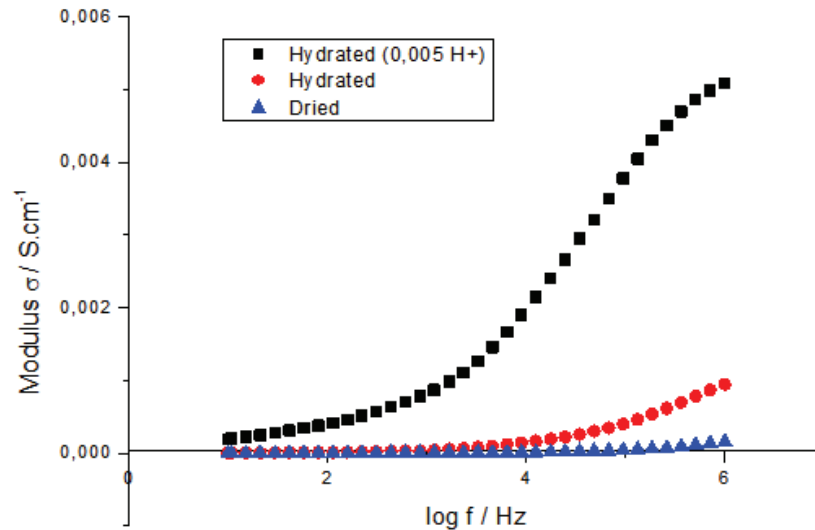


Figure V.17 : Conductivité de la membrane Nafion 117<sup>®</sup> hydratée.



**Figure V.18 :** Comparaison entre les membranes Nafion 117<sup>®</sup> hydraté et sèche.

les résultats préliminaires de l'impédance et la conductivité électrique à 1.2 KHz montrent que la membrane Nafion117<sup>®</sup> hydratée donne une résistance 10 fois plus petite que la membrane sèche ; La membrane hydratée est donc 10 fois plus conductrice que la membrane sèche. Ceci est certainement dû à la présence des molécules d'eau au sein de la membrane rendant le milieu plus conducteur. Plus précisément, nous trouvons :

Pour l'impédance, nous avons le rapport :  $Z_{\text{sèche}}/Z_{\text{hydratée}} = 11.47$

Pour la conductivité nous avons le rapport :  $\sigma_{\text{hydratée}} / \sigma_{\text{sèche}} = 11.50$

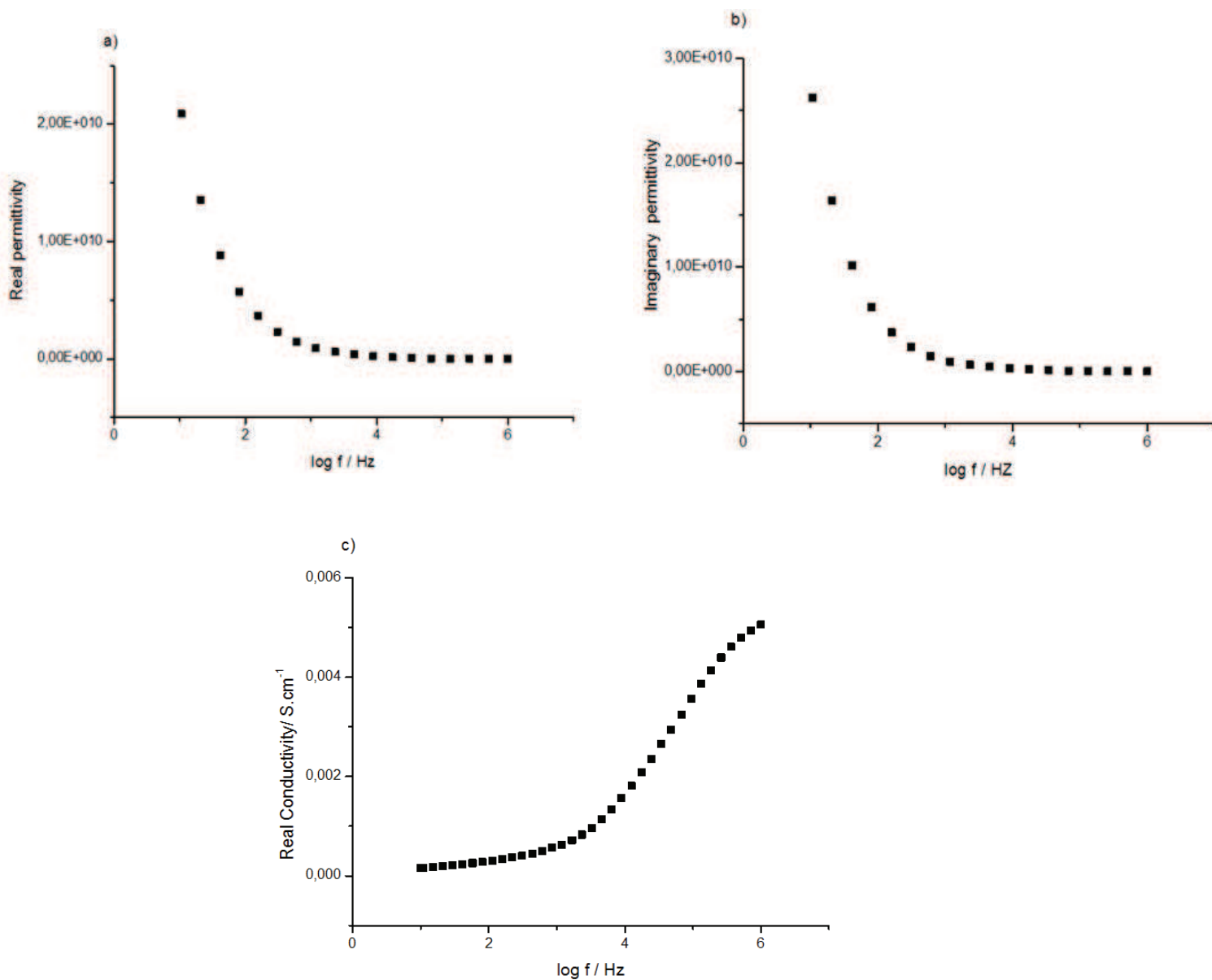
Nous trouvons quasiment les mêmes rapports ; ceci prouve que le transport du contre ion et son comportement au sein de la membrane est décrit identiquement par la spectroscopie d'impédance en utilisant soit la conductivité complexe soit l'impédance complexe séparément.

## V.2.Fonction diélectrique complexe

La spectroscopie diélectrique est appliquée pour l'étude du phénomène de la relaxation relative à la réorientation dipolaire des molécules et le mouvement de translation des charges ionique [124]. La contribution principale à la spectroscopie diélectrique provient de ces deux considérations. La composante réelle de la fonction complexe diélectrique décrit la propriété capacitive (c.a.d.  $\epsilon' = C/C_0$ ), quant à la composante imaginaire décrit la perte diélectrique qui résulte de la faible conductivité à basses fréquences (c.a.d.  $\epsilon'' = \sigma_{ac}/(\epsilon_0\omega)$ ). En effet à partir des courbes des Figures V.19 a-b, il est tout à fait clair que les deux composantes réelle et imaginaire de la fonction



diélectrique complexe, décroissent en fonction de la fréquence et atteignent des valeurs constantes à hautes fréquences. Les valeurs sont plus élevées à plus basses fréquences. Mais quand la fréquence du champ appliqué augmente les valeurs commencent à diminuer parce que les dipôles sont incapables de suivre la variation du champ et aussi à cause de l'effet de polarisation dipolaire. Donc la région de la dispersion à basse fréquence est attribuée à l'accumulation de la charge à l'interface électrode/membrane et au terme de la conductivité. Par ailleurs, à hautes fréquences le retour périodique du champ électrique se produit rapidement de façon à ce qu'il n'y ait pas d'excès de diffusion ionique dans le sens du champ électrique appliqué. Quantitativement, ces commentaires concordent avec ceux déjà mentionnés par Polu et al [122].



**Figure V.19:** Les différents types des processus de conduction protonique de la membrane Nafion 117<sup>®</sup>.

## VI. Caractérisation voltampérométrique de la membrane Nafion 117<sup>®</sup> intégrée dans une pile à combustible microbienne :

Sachant que la biopile fonctionne en présence de lixiviat de terreau de jardin, de KCl et d'acétate de sodium, il est jugé utile de caractériser la membrane Nafion 117<sup>®</sup> qui fait partie de la biopile en présence de ces solutions électrolytiques. La configuration de la cellule d'étude est la suivante :

(+) électrolyte / Nafion 117<sup>®</sup> / électrolyte (-)

Nous mettons le même électrolyte avec la même concentration, dans les compartiments anodique et cathodique.

### VI.1. En présence de l'électrolyte KCl :

La configuration utilisée dans cette étude :

- KCl (60 mM) / Nafion 117<sup>®</sup> / KCl (60 mM)
- pH KCl = 5.8

Les résultats obtenus sont représentés dans la figure V.20.

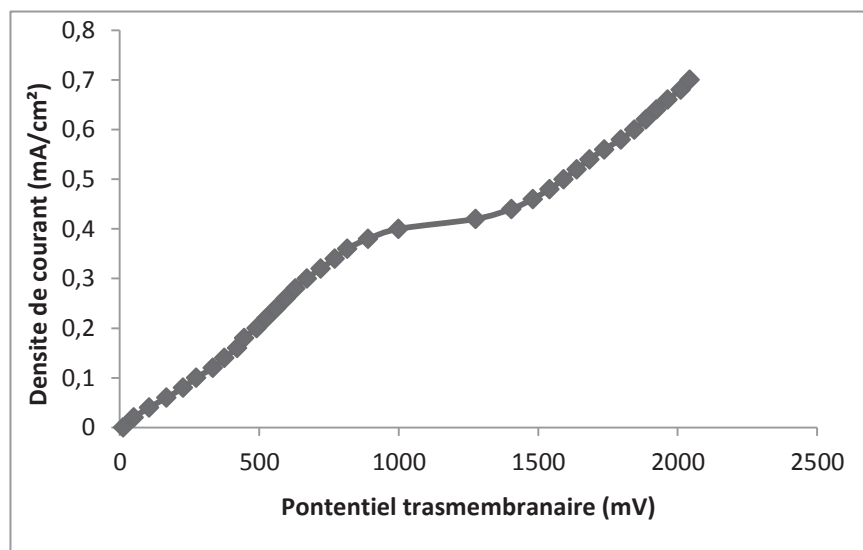


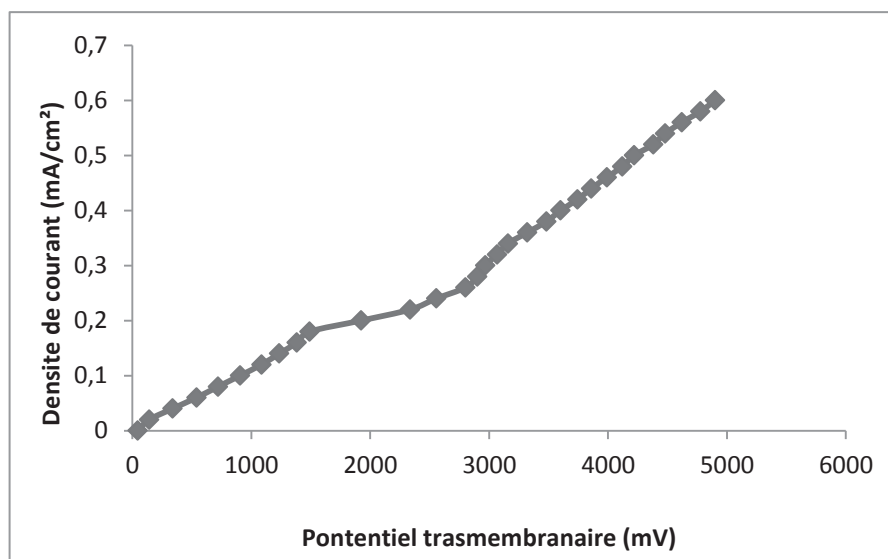
Figure V.20: Courbe I-V de la Nafion 117<sup>®</sup> en présence du KCl.

### VI.2. En présence de l'électrolyte acétate de sodium :

La configuration utilisée dans cette étude :

- $\text{CH}_3\text{COONa}$  (3 mM) / Nafion117<sup>®</sup> /  $\text{CH}_3\text{COONa}$  (3 mM)
- pH acétate de sodium = 6.5

Les résultats obtenus sont représentés dans la figure V.21.



**Figure V.21:** Courbe I-V de la Nafion 117<sup>®</sup> en présence de  $\text{CH}_3\text{COONa}$ .

### VI.3. En présence d'acétate de sodium + Lixiviat de terreaux de jardin :

La configuration utilisée dans cette étude :

- $\text{CH}_3\text{COONa}$  (3 mM) + lixiviat / Nafion117<sup>®</sup> /  $\text{CH}_3\text{COONa}$  (3 mM) + lixiviat
- pH acétate de sodium = 5.4

Les résultats obtenus sont représentés dans la figure V.22.

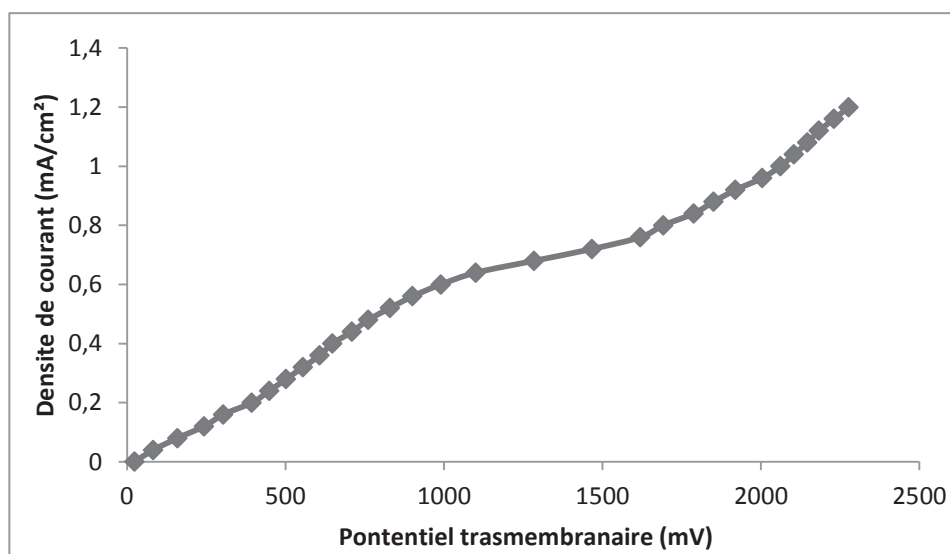


Figure V.22: Courbe I-V de la Nafion117<sup>®</sup> en présence de CH<sub>3</sub>COONa +Lixiviat.

#### VI.4. En présence de lixiviat de terreau de jardin :

La configuration utilisée dans cette étude :

- lixiviat /Nafion117<sup>®</sup>/ lixiviat
- pH lixiviat = 4.7

Les résultats obtenus représentés dans la figure V.23.

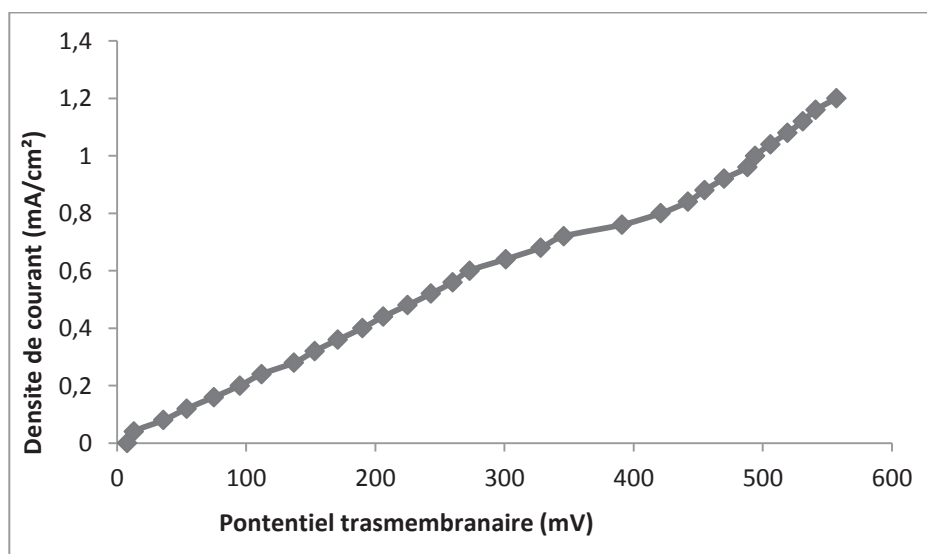


Figure V.23: courbe I-V de la Nafion 117<sup>®</sup> en présence de Lixiviat de terreaux.

Pour chaque solution électrolytique utilisée (acétate de sodium, KCl, lixiviat, lixiviat avec acétate de sodium), les Figure V.20.21.22.23 montrent un exemple typique de courbes Courant – Potentiel. Dans ces courbes, trois régions peuvent être distinguées.

Comme dans le cas précédent où nous avons caractérisé la Nafion 117<sup>®</sup> dans le milieu sulfate figure V.20, les courbes Courant/Tension révèlent l'apparition de trois régions : Une région ohmique décrite par une variation linéaire de la densité de courant en fonction du potentiel appliqué. Un plateau indiquant la polarisation totale de la membrane (courant limite). Une troisième région, dont le courant peut atteindre des valeurs supérieures au courant limite

#### VI.5.Récapitulatif des résultats obtenus à partir des courbes I-V de la Nafion 117<sup>®</sup> :

Comme nous l'avons démontré, les valeurs de la densité de courant limite ( $I_{lim}$ ) relatives à chaque solution électrolytique, sont déterminées à partir des trois méthodes graphiques (Point d'inflexion, Cowan–Brown, dérivé). Puisque la méthode de point d'inflexion demeure la plus simple à utiliser, nous l'avons donc choisi pour la détermination du courant limite de chaque configuration que nous avons étudiée.

Les tableaux suivants regroupent toutes les valeurs obtenues à partir des courbes I-V :

**Tableau V.6 :** Valeurs de la densité de courant limite (mA/cm<sup>2</sup>)

Electrolyte	CH <sub>3</sub> COONa	KCl	CH <sub>3</sub> COONa+Lixiviat	Lixiviat
$I_{lim}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	0.18	0.38	0.56	0.64

**Tableau V.7 :** Valeurs de  $I_{lim}$  et des résistances  $R_{ohm}$  et  $R_{ec}$  et obtenues avec la Nafion<sup>®</sup> 117.

Electrolyte	CH <sub>3</sub> COONa	KCl	CH <sub>3</sub> COONa +Lixiviat	Lixiviat
$R_{ohm}$ (Ω cm <sup>2</sup> )	10000	2000	1428 .5	476.1
$R_{ec}$ (Ω cm <sup>2</sup> )	5000	2500	2000	625
$I_{lim}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	0.18	0.38	0.56	0.64
Largeur du plateau ΔV (mv)	1310	590	719	141

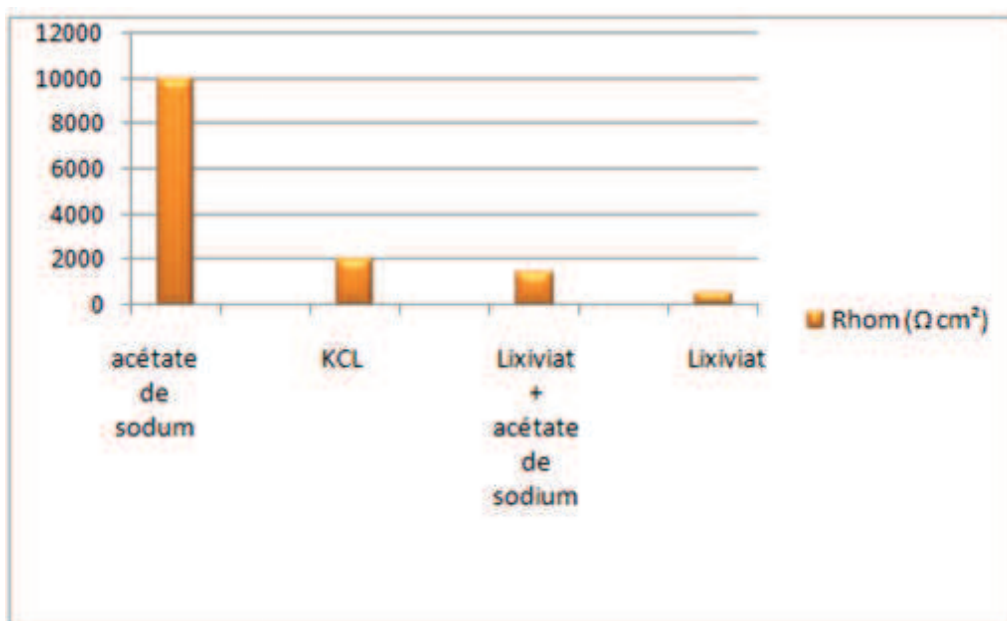


Figure V.24: Effet du type de l'électrolyte sur la résistance transmembranaire ohmique.

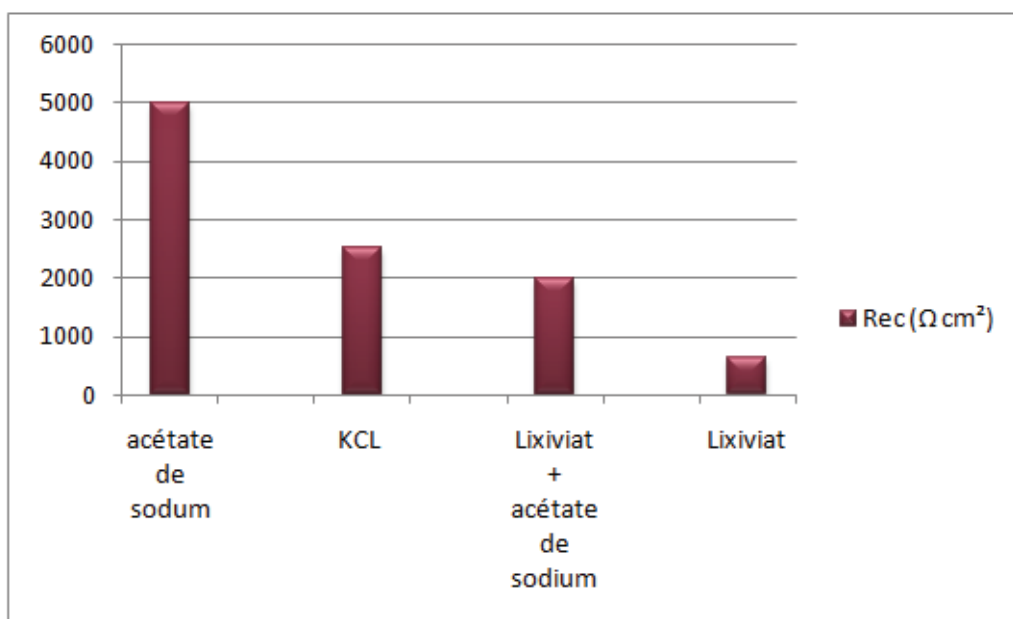
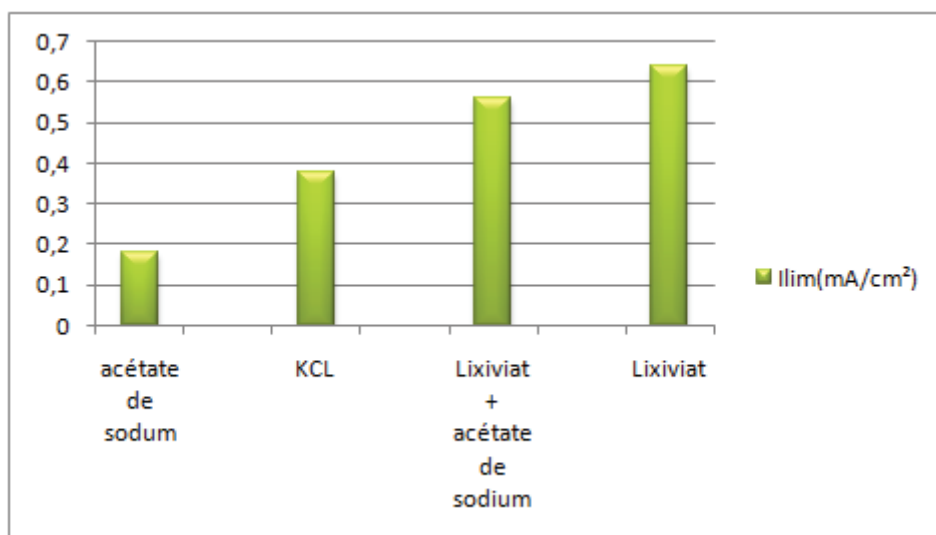


Figure V.25: Effet du type de l'électrolyte sur la résistance transmembranaire d'électroconvection.



**Figure V.26:** Effet du type de l'électrolyte sur la densité de courant limite.

Les résultats obtenus montrent une valeur relativement grande du courant  $I_{Lim}$  avec le lixiviat du terreau de jardin. Toutefois, les valeurs des résistances transmembranaire en présence de lixiviat est faible ( $500\Omega$ ) par rapport aux autres électrolytes. Donc c'est un milieu électrolytique conducteur utile dans une pile à combustible microbienne. L'ajout de l'acétate de sodium a provoqué une diminution du courant et par conséquent, une augmentation de la résistance ohmique ( $1500\Omega$ ). L'ajout d'acétate diminue la conduction de lixiviat. L'augmentation de pH induit l'introduction d'acétate, pourrait expliquer ces résultats.

Les courbes courant-tension et le nombre de transport obtenu avec les méthodes électrochimique mettent en relief la bonne conduction de la membrane Nafion 117<sup>®</sup> envers le proton par rapport aux cations métalliques. Donc, cette membrane est un bon conducteur dans une pile à combustible microbienne. En outre, les investigations entreprises avec la spectroscopie d'impédance et la conductivité supportent bien cette bonne conduction. En effet, les paramètres étudiés avec la spectroscopie mettent en évidence l'effet important de l'électrolyte à l'intérieur de la matrice polymère et par conséquent dans le large intervalle de fréquence ( $10-10^6$ Hz). A la fréquence de 1MHz, la conductivité de la membrane protonée est environ cinq fois plus élevée que celle de la membrane hydratée (mais sans électrolyte). Par ailleurs, la membrane exhibe un comportement mixte : conducteur (par le biais de la résistance) et polarisant (par le biais de la capacité). Tous ces résultats suggèrent que la Nafion 117<sup>®</sup> est un bon matériau conducteur qui peut être utilisé comme séparateur dans une biopile microbienne.

## VII. Caractérisation des piles à combustible microbienne :

Les différentes configurations de biopile utilisées dans cette étude sont résumées dans le tableau V.8. Les détails de ces configurations se trouvent dans le chapitre IV.

**Tableau V.8:** Les quatre piles à combustible microbienne PCM élaborées:

Type de PCM	Bioanode	Cathode	Séparateur
PCM1	Feutre de Carbone (6.5 cm <sup>2</sup> )	Inox 316 (8 cm <sup>2</sup> )	Nafion117
PCM2	Feutre de Carbone (6.5 cm <sup>2</sup> )	Inox316 (8 cm <sup>2</sup> )	Nafion117 modifiée avec de la poudre de carbone KS6
PCM3	Nafion117 modifiée avec de la poudre de carbone KS6 (6.5 cm <sup>2</sup> )	Inox 316 (8 cm <sup>2</sup> )	Nafion117
PCM4	Nafion117 modifiée avec de la poudre de carbone KS6 (6.5 cm <sup>2</sup> )	Inox 316 (8 cm <sup>2</sup> )	Nafion117 modifiée avec de la poudre de carbone KS6



**Figure V.27:** La membrane Nafion117<sup>®</sup> vierge (sans modification au préalable).





Figure V.28 : La membrane Nafion117<sup>®</sup> modifiée avec la poudre de carbone (comme décrit dans chapitre IV).

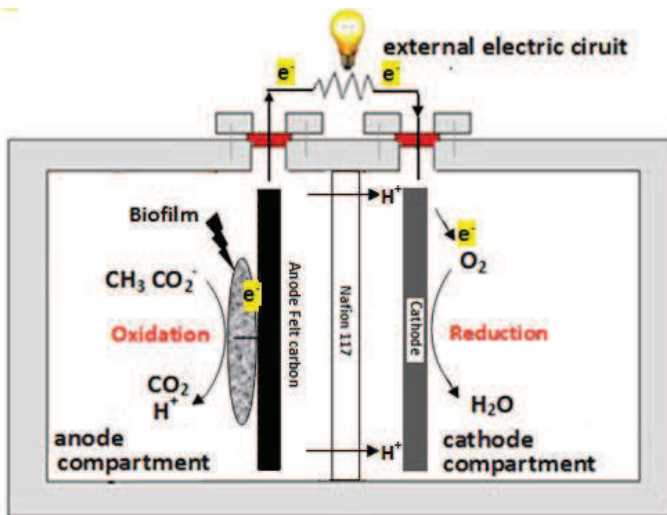


Figure V.29: PCM 1

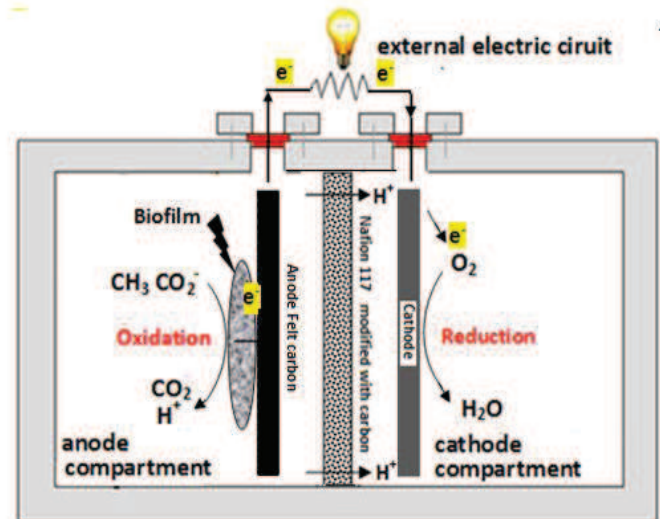
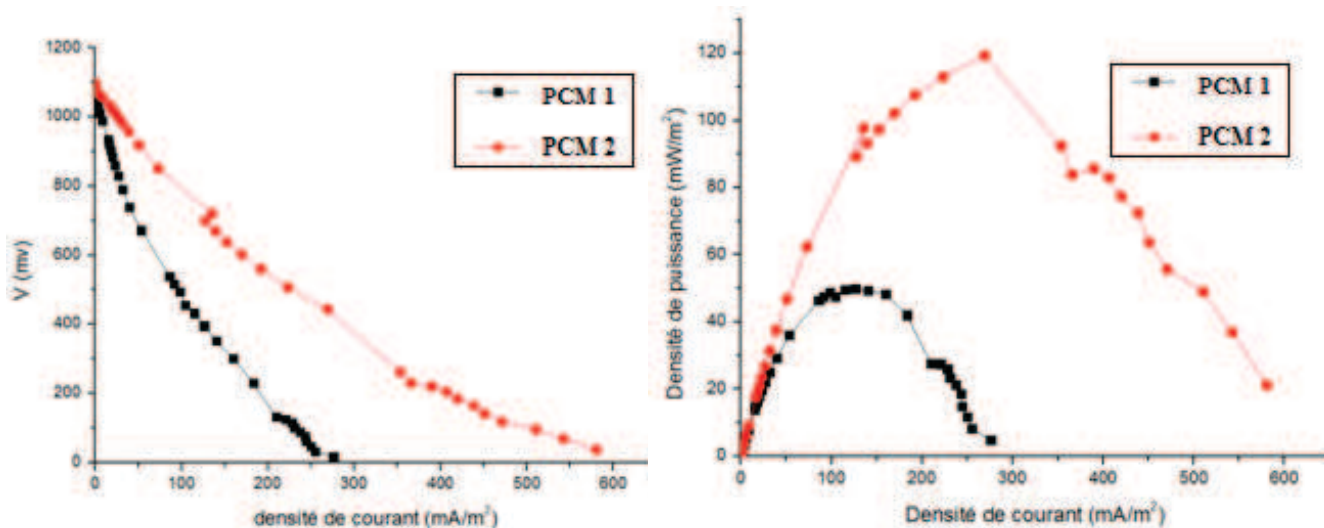


Figure V.30:PCM 2

La différence entre ces deux biopile est le séparateur entre les deux compartiments :

- Dans la première biopile (PCM 1) : la bioanode en feutre de carbone, le séparateur la membrane Nafion 117<sup>®</sup> vierge et la cathode inox 316.
- Dans la deuxième biopile (PCM 2), la bioanode en feutre de carbone, le séparateur une la membrane Nafion 117<sup>®</sup> modifiée avec du carbone et la cathode inox 316.

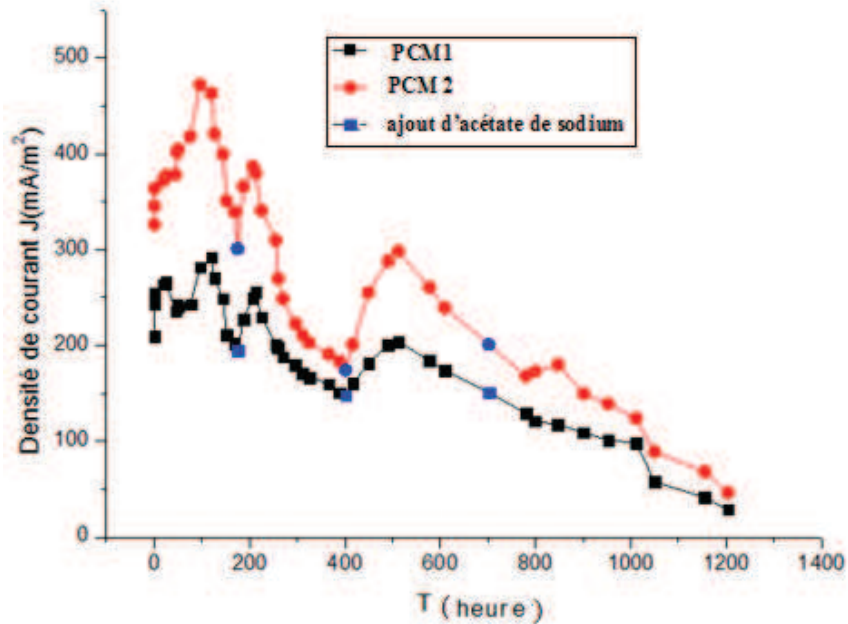
## VII.1. Les courbes de polarisation des piles à combustible microbienne PCM1 et PCM2 :



**Figure V.31** : Courbes de polarisation pour la comparaison entre deux biopiles une biopile avec une membrane Nafion 117<sup>®</sup> vierge (PCM1) et la deuxième biopile avec une membrane Nafion 117<sup>®</sup> modifiée avec du carbone (PCM2), avec une résistance externe de (1000  $\Omega$ ).

La figure V. 31 montre les courbes de polarisation des PCM 1 et PCM 2 la première atteint une densité de puissance de 50 mW /m<sup>2</sup> par contre la deuxième atteint 126 mA/m<sup>2</sup> ; donc il y a un écart entre les deux biopiles de (presque 2 fois). Ceci démontre l'influence de la membrane modifiée avec de poudre de carbone dans la biopile microbienne.

VII.2.courbe de suivi de la stabilité des piles à combustible microbienne PCM1 et PCM2 :



**Figure V.32 :** Courbes de suivi de la stabilité des biopiles pour la comparaison entre une biopile avec la Nafion 117<sup>®</sup> et une autre avec la Nafion 117<sup>®</sup> modifiée avec du carbone, avec une résistance externe de (1000 Ω).

D'après la figure. V.32, la performance de la PCM1 est étudiée pendant une longue durée (jusqu'à 1200 Heures). Elle atteint une densité de courant maximale de 290 mA/m<sup>2</sup> après 120 heures; et cette densité diminue d'environ 60% après 50 heures de fonctionnement. L'ajout de l'acétate de sodium comme carburant (5mL) augmente la performance de la PCM1 jusqu'à 250 mA/m<sup>2</sup>. Après cette augmentation, la biopile commence à s'épuiser et la densité de courant débitée diminue en fonction de temps, même après plusieurs ajouts de ce carburant. Après 1200 heures de fonctionnement, elle atteint 30 mA/m<sup>2</sup>.

En outre, la PCM2 suit la même allure que celle de la PCM1, mais avec une densité de courant plus élevée d'environ 50%. Donc, la biopile qui utilise la membrane modifiée avec la poudre de carbone comme séparateur, a donné plus d'énergie par rapport à la biopile simple. Cette augmentation peut être due au changement de matériau causé par la modification de la membrane avec du carbone. Par contre, les deux densités de courant se rapprochent au fur et à mesure que le temps augmente. Ce phénomène peut être expliqué par le fait que la poudre de carbone se détache de la membrane modifiée. Malgré tout cela, la PCM2 modifiée avec du carbone reste la biopile la plus énergétique. Pour confirmer cette conclusion, on est contraint à

faire appel à d'autres techniques de caractérisation, à savoir : la voltampérométrie, la voltamétrie cyclique et la spectroscopie d'impédance à trois électrodes.

### VII.3. Caractérisation voltampérométrique de la membrane Nafion 117<sup>®</sup> vierge et la modifiée avec du carbone :

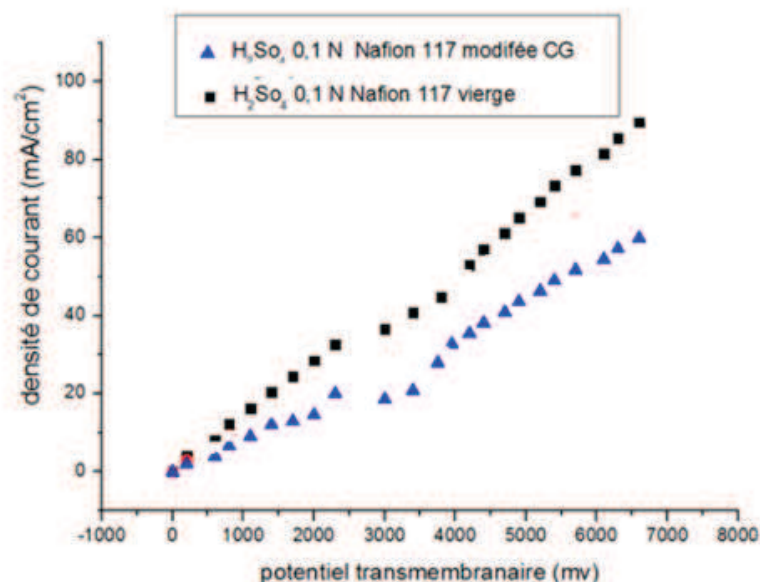


Figure V.33 : Courbe I V de la Nafion117<sup>®</sup> vierge et la Nafion 117<sup>®</sup> modifiée avec du carbone en présence de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1 N.

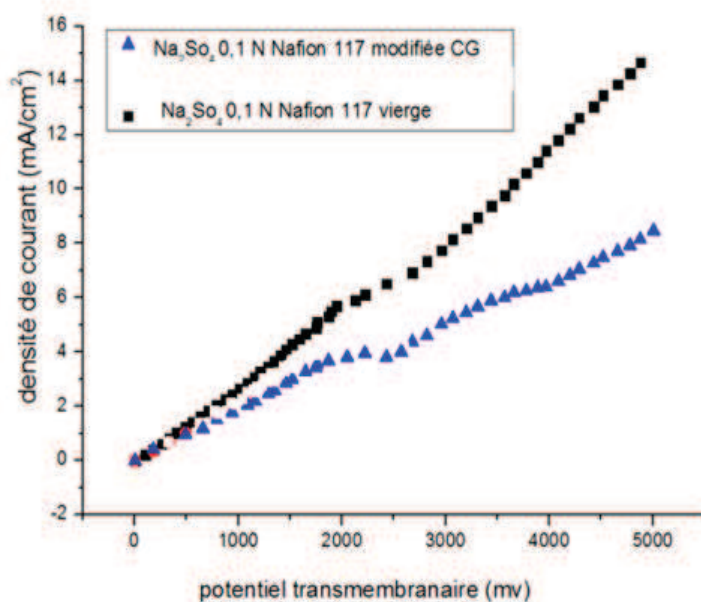
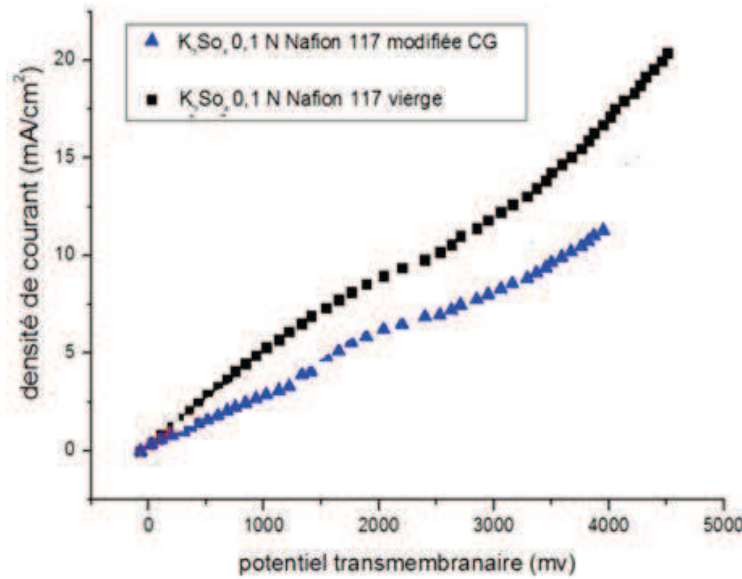


Figure V.34 : Courbe I V de la Nafion117<sup>®</sup> vierge et la Nafion 117<sup>®</sup> modifiée avec du carbone en présence de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1 N.

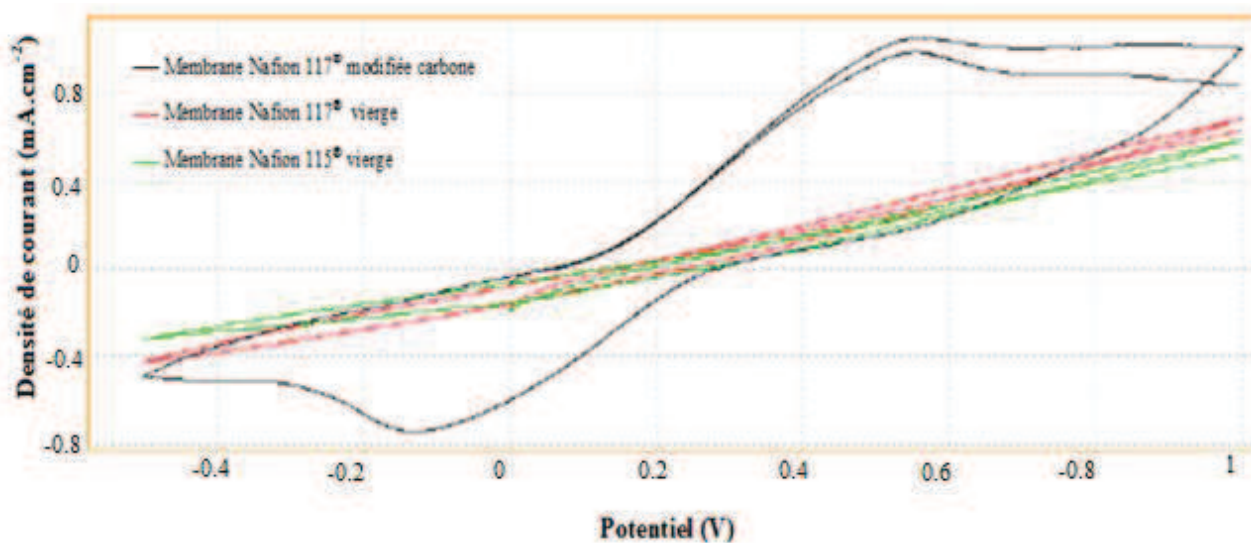


**Figure V.35 :** Courbe I V de la Nafion117<sup>®</sup> vierge et la Nafion 117<sup>®</sup> modifiée avec du carbone en présence de K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1 N.

**Tableau V.9:** Les valeurs de courant limites comparant entre la membrane Nafion 117<sup>®</sup> vierge et la membrane Nafion 117<sup>®</sup> modifiée avec du carbone.

Courant limite (mA/cm <sup>2</sup> )	H <sup>+</sup> (0,1N)	K <sup>+</sup> (0,1N)	Na <sup>+</sup> (0,1N)
Nafion 117 <sup>®</sup>	32.59	7.33	5.83
Nafion117 <sup>®</sup> modifiée avec du carbone	20.02	4.83	3.96

L'étude de ces résultats de caractérisation montre que la modification de la membrane Nafion 117<sup>®</sup> par le carbone entraîne une diminution de ses performances de transport, surtout dans le cas du transport de H<sup>+</sup>. Cette diminution est modérée. Elle ne peut donc pas expliquer les performances des biopiles enregistrées. La présence de support carboné (poudre de carbone) dans la membrane suggère que celle-ci puisse être capable de conduire les électrons. Pour cela nous avons caractérisé la membrane Nafion 117<sup>®</sup> par la voltampérométrie cyclique à trois électrodes.

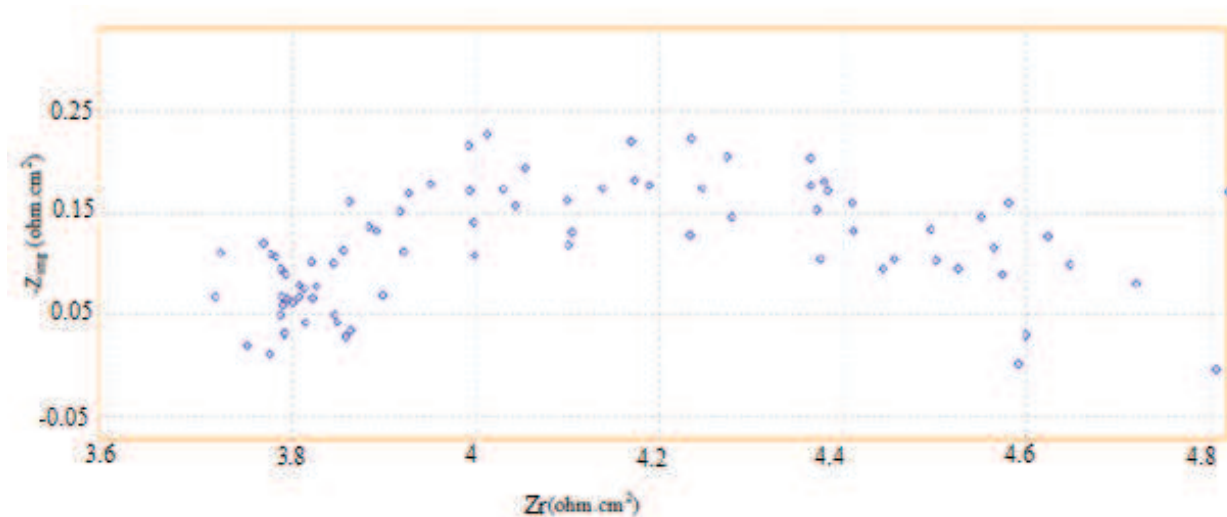
VII.4. Voltametricyclique de la membrane Nafion<sup>®</sup>

**Figure V.36 :** Voltamétrie cyclique de la membrane Nafion 117<sup>®</sup> modifiée avec le carbone, la Nafion 117<sup>®</sup> vierge et la Nafion 115<sup>®</sup> vierge conditionnée dans la solution de ferricyanure de potassium  $K_3Fe(CN)_6$  0.1M : Vitesse de balayage 20 mA/S.

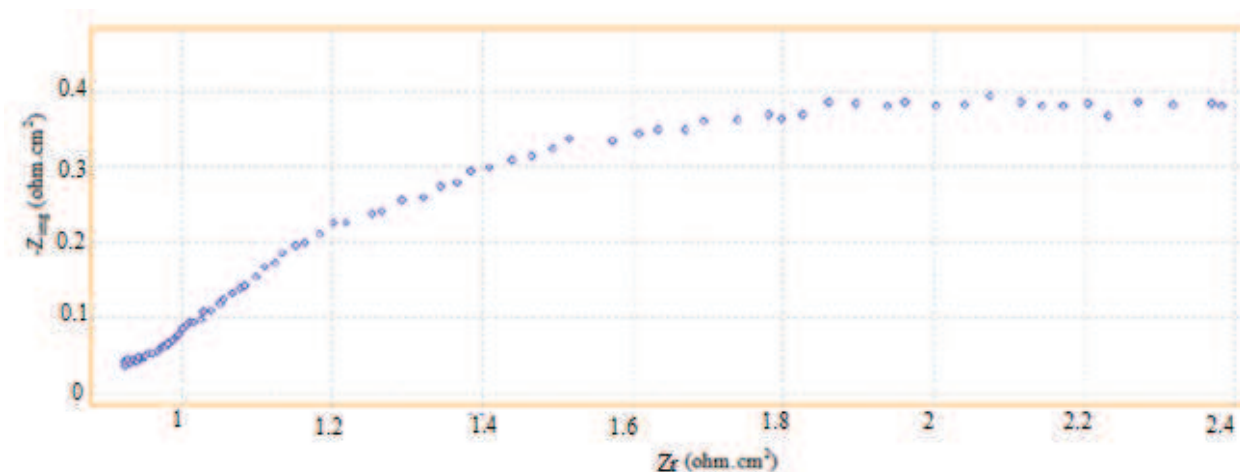
La figure V.36 montre que le signal redox de  $K_3Fe(CN)_6$  est visible sur la membrane Nafion 117<sup>®</sup> modifiée par le carbone, avec l'apparition des deux pics d'oxydation et de réduction dans le cycle I.V. Cela démontre que la Nafion 117<sup>®</sup> modifiée est un bon conducteur électronique.

### VII.5. Spectroscopie d'impédance à trois électrodes de la membrane Nafion 117<sup>®</sup> vierge et modifiée avec du carbone :

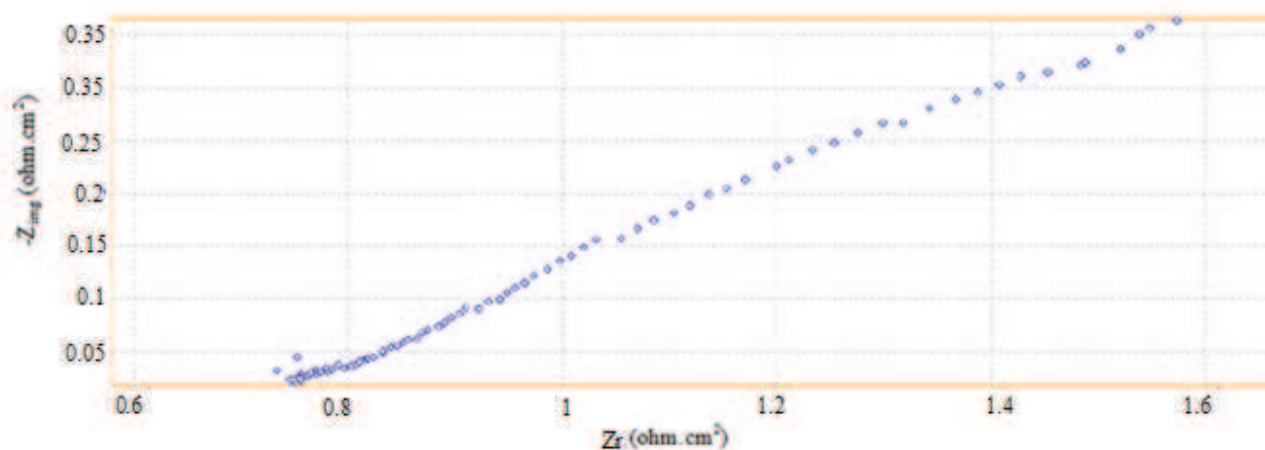
Pour confirmer la conduction électronique de la Nafion 117<sup>®</sup> modifiée, nous avons fait une caractérisation par la spectroscopie d'impédance à trois électrodes.



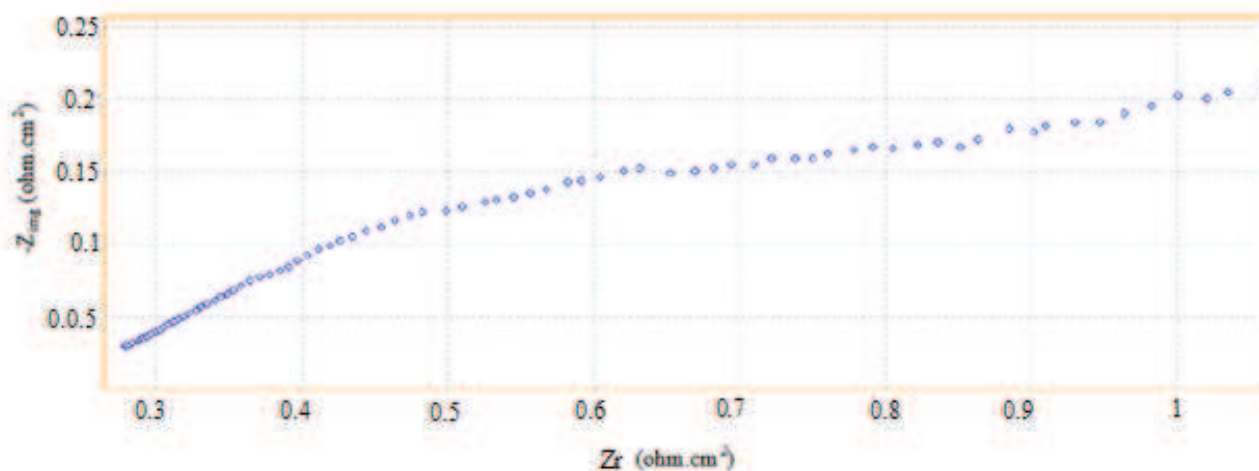
**Figure V.37:** Digramme de Nyquist de la membrane Nafion 117<sup>®</sup> vierge de surface 6 cm<sup>2</sup> et conditionnée dans le ferricyanure de potassium  $K_3Fe(CN)_6$  0.1M.



**Figure V.38 :** Digramme de Nyquist de la membrane Nafion 117<sup>®</sup> de surface 6 cm<sup>2</sup> modifiée avec le carbone modifiée une seule fois (protocole de modification chapitre IV) conditionnée dans le ferricyanure de potassium  $K_3Fe(CN)_6$  0.1M.



**Figure V.39 :** Digramme de Nyquist de la membrane Nafion 117<sup>®</sup> de surface 6 cm<sup>2</sup> modifiée avec le carbone deux fois (double de la quantité de poudre de carbone pendant la modification, protocole de modification chapitre IV) conditionnée dans le ferricyanure de potassium  $K_3Fe(CN)_6$  0.1M.



**Figure V.40:** Digramme de Nyquist de la membrane Nafion 117<sup>®</sup> de surface 6 cm<sup>2</sup> modifiée avec le carbone trois fois (le triple de la quantité de poudre de carbone pendant la modification, protocole de modification chapitre IV) conditionnée dans le ferricyanure de potassium  $K_3Fe(CN)_6$  0.1M.



Les diagrammes de Nyquist représentés par les figures V.38-40, confirment que l'augmentation de la quantité de carbone déposé sur la matrice polymère de la Nafion117<sup>®</sup> provoque la diminution de la résistance de cette membrane (utilisée comme bioanode) ; par conséquent, elle devient électriquement plus conductrice. Donc on peut utiliser la membrane Nafion 117<sup>®</sup> modifiée avec de la poudre de carbone comme bioanode, dans la pile à combustible microbienne. Cette dernière, devient capable de permettre la connexion de biofilm sur sa surface.

**VII.6. Utilisation de la membrane Nafion 117<sup>®</sup> modifiée avec du carbone comme bioanode dans les biopiles :**

Ayant démontré la conductivité électronique de la membrane Nafion 117<sup>®</sup> modifiée, nous avons envisagé un dispositif original de biopile figure 41-42, la membrane devient alors l'électrode.

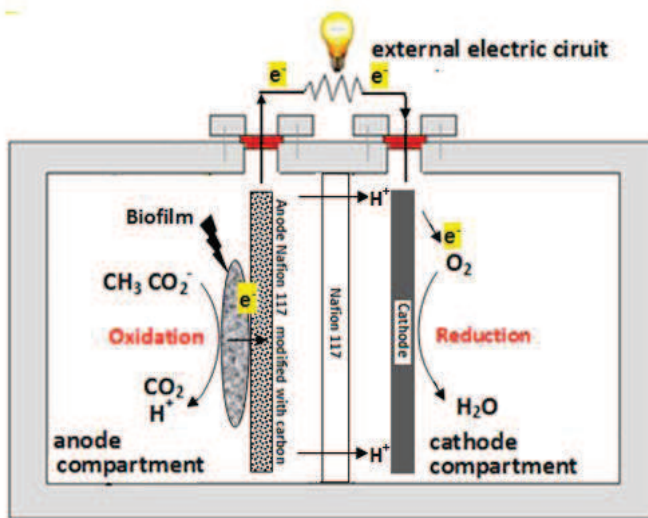


Figure 41: PCM3

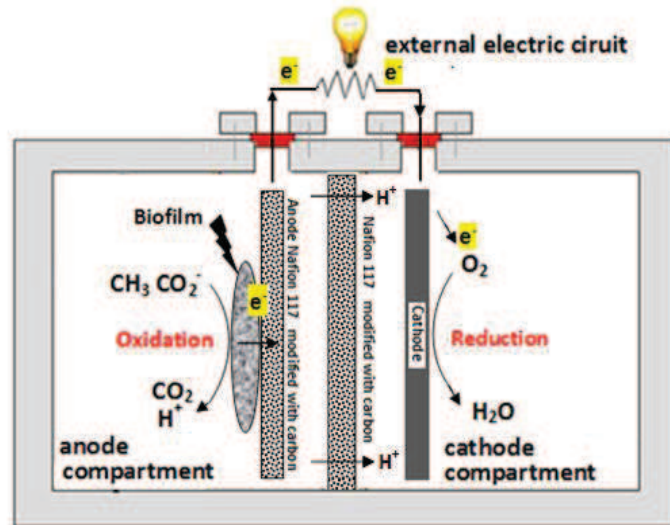
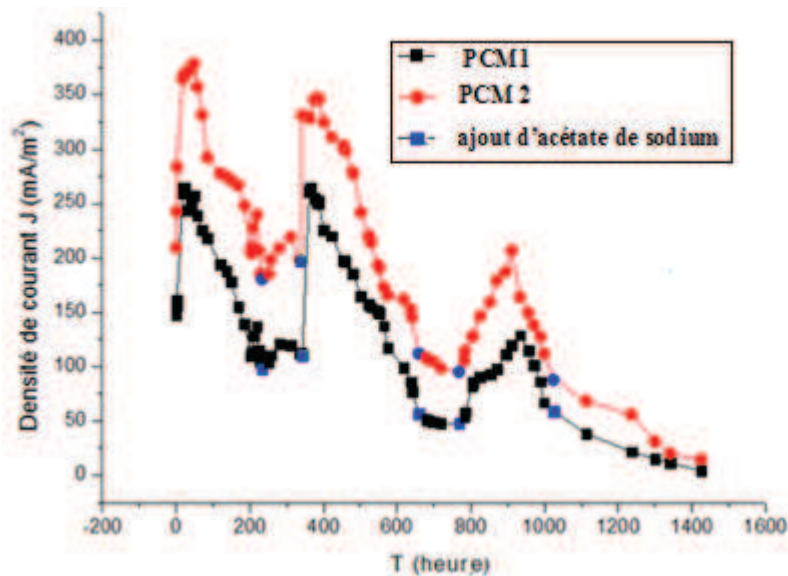


Figure 42: PCM 4

La différence entre ces deux biopiles est le séparateur entre les deux compartiments :

- Dans la troisième biopile (PCM3), la bioanode est la Nafion 117<sup>®</sup> modifiée avec la poudre de carbone, le séparateur est la membrane Nafion 117<sup>®</sup> vierge et la cathode inox 316
- Dans la quatrième biopile (PCM4), la bioanode la Nafion 117<sup>®</sup> modifiée avec la poudre de carbone, le séparateur est la membrane Nafion 117<sup>®</sup> modifiée avec du carbone et la cathode inox 316

### VII.7. Courbes de suivi de la stabilité des piles à combustible microbienne PCM3 et PCM4 :



**Figure V.43 :** Evolution de la densité de courant en fonction du temps des PCM3 et PCM4 , avec une résistance externe de (1000  $\Omega$ ).

La figure V.43 présente les caractérisations des biopiles PCM3 et PCM4.

Nous constatons une augmentation du courant de la biopile, traduisant l'établissement d'un biofilm et sa connexion sur l'anode. Ceci confirme, à la fois la bonne conduction de la membrane Nafion 117<sup>®</sup> modifiée avec du carbone graphite, comme électrode, mais aussi sa capacité à connecter le biofilm microbienne.

## VII.8. Courbes de polarisation des piles à combustible microbienne PCM1 et PCM2

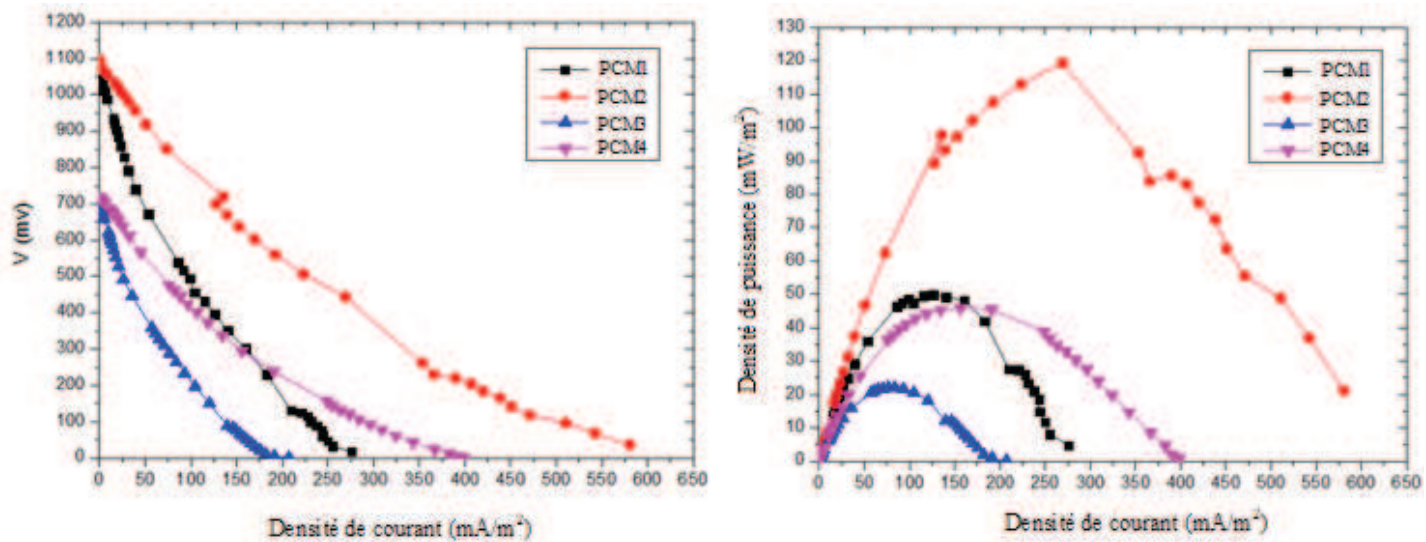


Figure V.44 : Courbes de polarisation pour la comparaison entre les quatre biopiles, avec une résistance externe de (1000  $\Omega$ ).

Tableau V.10 : Comparaison entre les quatre biopiles.

	Densité de courant initiale mA/m <sup>2</sup>	Densité de courant max mA/m <sup>2</sup>	Densité de puissance mW/m <sup>2</sup>
PCM 1	210	292	50
PCM2	327	470	119
PCM 3	145	265	22
PCM 4	209	379	45

La comparaison entre les quatre biopiles montre :

- L'effet de la modification de la membrane sur les performances de la biopile.
- La possibilité d'utiliser cette membrane comme électrode, même si dans ces deux dernières PCM3 et PCM4, les résultats de puissance sont plus faibles.
- La capacité de la membrane rendue conductrice. Elle établit une connexion électrique entre le milieu bactérien et la bioanode. Ce point est certainement l'explication de l'augmentation des performances des biopiles en présence de membrane modifiée avec la poudre de carbone (PCM1 et PCM2). La membrane joue le rôle d'électrode et se comporte en même temps comme une anode. Cette propriété est à l'origine des

performances observées. Nous avons en effet montré par la technique voltampérométrie que la perméabilité membranaire n'était pas modifiée pour expliquer l'augmentation de la puissance observée.

## **VIII. Conclusion**

La caractérisation de la membrane Nafion 117<sup>®</sup> utilisée dans une biopile microbienne a été effectuée dans les conditions de fonctionnement. Les résultats ont montré des différences de perméabilité membranaire modérées qui permettent de conclure à la possibilité d'utiliser ce matériau comme séparateur de biopile microbienne. Par ailleurs, la modification de la membrane Nafion 117<sup>®</sup> avec de la poudre de carbone a permis d'obtenir un matériau membranaire conducteur mixte(ionique et électronique) que nous avons pu caractériser.

L'intégration de cette membrane modifiée dans une biopile a montré sa capacité d'augmenter la puissance de dispositif. D'après nos premières analyses, il semble que ce soit les propriétés de conductivité électronique associées à la capacité de connexion d'un biofilm par la membrane qui expliquent ces performances.

Les résultats préliminaires devant être complétés par des analyses de la présence de biofilm sur la membrane. En absence de biofilm, cela démontrerait un transfert modéré des électrons, du milieu bactérien à l'électrode, grâce à des médiateurs redox secrétés par les cellules microbiennes.

# *Conclusion Générale*

## **Conclusion générale**

Ce travail de thèse s'inscrit dans la recherche de nouvelles sources d'énergie propres et renouvelables. Les travaux menés durant cette thèse, sont consacrés à l'élaboration et à la caractérisation de matériaux d'électrode destinés à améliorer les performances de la pile à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC). Ils concernent non seulement le catalyseur, mais également la membrane séparatrice qui n'est autre que la Nafion 117<sup>®</sup> modifiée avec du carbone graphite. Ce support carboné présente l'avantage d'être un bon conducteur électronique. Afin de confirmer cet avantage, nous avons utilisé deux techniques de caractérisation à savoir la spectroscopie d'impédance à trois électrodes et la voltammetrie cyclique.

Au premier lieu, nous avons tout d'abord fait une étude de caractérisation électrochimique de la membrane Nafion. A l'issue de cette investigation, nous avons prouvé sa bonne conduction protonique, en traçant des courbes courant-tension et déterminant les nombres de transport des contre-ion. Au deuxième lieu, nous avons utilisé cette membrane comme séparateur dans une biopile dont le feutre de carbone est utilisé comme bioanode. Une modification de cette membrane avec de la poudre de carbone dans une biopile a donné plus d'énergie et, par conséquent, elle devient la biopile la plus performante parmi celles que nous avons testées.

Ensuite, nous avons utilisé cette membrane modifiée comme bioanode dans les biopiles et nous avons fait plusieurs investigations de ce modèle. Cependant, les meilleures performances sont enregistrées lorsque la surface de support carboné devient plus importante.

Enfin, nous pouvons envisager, comme perspective, d'évoquer la possibilité de préparer des matériaux pour lesquels toutes les améliorations observées seraient cumulées. Il est ainsi possible d'envisager une séquence qui correspondrait aux étapes de synthèse suivantes: élaboration du support dérivé du graphite expansé. Ce matériau devrait offrir de bonnes propriétés électro-catalytiques et par conséquent devenir intéressant pour une utilisation en pile. On peut aussi modifier la bioanode par le graphène pour avoir plus de transfert électronique et par conséquent plus d'énergie électrique produite.

## *Références bibliographiques*

## Référence bibliographique

- [1]: M. Kamèche (2002), Etude électrochimique du transport dans les solutions électrolytiques organiques et à travers les membranes échangeuses d'ions : Application à l'électrodialyse des solutions hydro-organiques contenant un sel minéral ou organique, Thèse de Doctorat, Université des sciences et de la technologie d'Oran Mohammed-Boudiaf.
- [2]: H.Hamani (2006), Membranes échangeuses d'ions : caractérisation physico-chimique d'une membrane Echangeuse de cation modifiée chimiquement avec un polymère conducteur, Thèse de Magister université des sciences et de la technologie d'Oran Mohamed-Boudiaf.
- [3]: V.J.VIOLLEAU (1999), Déminéralisation par électrodialyse en présence d'un complexant, application au lactosérum, Thèse de Doctorat de l'institut national polytechnique de Toulouse.
- [4]: F.G. Donnan (1911), the theory of membrane equilibrium in presence of non dialyzable electrolyte, *Z.Electrochem*, 17, 572.
- [5]: A.Maurel (1985), dessalement des eaux par électrodialyse, techniques de l'ingénieur – J2850, 1.
- [6]: J.H.B.George,A.Courant (1967), conductance and water transfer in a leached cation-exchange membrane, *the journal of Physical Chemistry* 71 (2), 246.
- [7]: F.Helfferich (1962), Ion exchange, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York.
- [8]: H.P.George, M.J.Hamilton, J.BecheretF. Bernstein (1955), studies on ion exchange resins. Titration, capacity and swelling of methacrylic acid resins, *J.phys.Chem*, 59 (2) 874.
- [9]: M.Kamèche (1987), Transport properties of hydrogen bounded solvents, M. Phil thesis, UREA, England.
- [10]: G. S. Gohil, R. K.Nagarale, V. V. Bisnu, V.K. Shahi (2006), *J. Colloid Interface Sci*, 298 845.
- [11]: A. Chapotot, G. Pourcelly, C. Gavach, F. Lebon (1994), *J. Membr. Sci.*, 96 167.
- [12]: L.Slimane (2012), étude de la conduction protonique de la membrane Nafion , Thèse de Magister université des sciences et de la technologie d'Oran Mohamed- Boudiaf.
- [13]: Le Xuan .Tuan (2006), Contribution à l'étude électrochimique des propriétés de membranes échangeuses cationiques en milieu acide sulfurique, Thèse de doctorat, ULB France.
- [14]: V. Magne, M. Amounas, C. Innocent, E. Dejean, Et P. Seta (2002), *Biotechnologies, Alimentation, Santé, Desalination* 144 (1) 163.



[15]: HAMANI Houari (2012), Electrochimie des membranes échangeuses d'ions modifiées à conduction mixte ionique et électronique. thèse de Doctorat en chimie usto-MB ORAN.

[16]: Korngold, E (2008), Synthetic Membrane Processes, Fundamentals and Water Applications, Academic Press Inc.

[17]: Gierke T.D. et Hsu W.Y (1982), Perfluorinated Ionomer Membranes, A Eisenberg, H.L. Yeager Eds., ACS Symposium Series No 180 ; American Chemical Society: Washington, DC, Chapitre 13, p. 283.

[18]: Hickner, M.A, H. Ghassemi, YS. Kim, B.R. Einsla J.E. McGrath (2004), Chem. Rev., 104, 4587.

[19]: W.Y. HSU, T.D. GIERKE (1983). Ion transport and clustering in Nafion perfluorinated membranes. J. of Memb. Sci , 13, 307-326.

[20]: Yeager et F. Xu (2001), Rapport de DEA , Université Paris XII.

[21]: M.A Smit, A.L. Ocampo, M. A Espinosa-Medina. P J Sebastian (2003). A modified Nafion membrane with in situ polymerized polypyrrole for the direct methanol fuel cell. J Power Sources 124: 59-64.

[22]: Floraine Colletete (2008), vieillissement hydrothermique du Nafion Thèse de doctoral. L'école Nationale Supérieure d'Arts et Métiers n° 432 France.

[23]: M. Zhou. M.Persin. J.Saffazin (1996). Methanol removal from organic mixtures by pervaporation using polypyrrole membranes. J.Membr.Sci. 117: 303-309.

[24]: M. Fujima. T. Hashimoto, H. Kawai (1981). Small-angle X-ray study of perfluorinated ionomer membranes. Origin of two scattering maxima. Macro molecule. 14: 1309-1315.

[25]: G. GEBEL (2000). Structural evolution of water swollen perfluorosulfonate diomers from dry membrane to solution. Polymer, 41, 5829-5838.

[26]: H.G. HAUBOLD, T. VAD, H. JUNGBLUTH, P. HILLER (2001). Nano structure of Nafion: a SAXS study. Electrochimica Acta, 46, 1559-1563.

[27]: A Kuver, K.Potje-Kamloth (1998). Comparative study of methanol crossover across electropolymerized and commercial proton exchange membrane electrolytes for the acid direct methanol fuel cell. Electrochimica Acta (16-17): 2527-2535.

[28]: F Endres, G. Schwitzgelbel (1997). Morphological and electrochemical studies of polypyrrole/ Nafion. Synth.Met. 88: 73-78.

[29]: T.Sata (1992). Preparation of redox cell properties of cation exchange membrane combined anisotropically with polypyrrole. J Membr. Sci 66: 289-294.

[30]: V. Barragan, C. Ruiz-Bauza, (1999), J. Colloid Interface Sci., 205, 365.

- [31]: Y. Tanaka, M. Iwahashi, M. Kogure (1994), Distribution of electrodynamic condition in an electro-dialyzer and limiting current density, *J. Membr. Sci.* 92, 217.
- [32]: P. Ramirez, H. J. Rapp, S. Reichle, H. Strathmann, S. Mafé (1992), *J. Appl. Phys.*, 72,59.
- [33]: M. Taky, G. Pourcelly, F. Lebon, C. Gavach (1992). *J. Electroanal. Chem.*, 336, 171-194.
- [34]: T.Sata (1992). Preparation of redox cell properties of cation exchange membrane combined anisotropically with polypyrrole.*J Membr. Sci* 66: 289-294.
- [35]: R. Simons (1985), *Electrochim. Acta*, 30, 275-285.
- [36]: I. Rubinstein, E. Staude, O. Kedem, (1988), *J Desalination* 69, 101.
- [37]: L. J . Andrés, F. A. Riera, R. Alvarez (1995), *J. Food Engineering*, 26, 57.
- [38]: C. Forgacs, N.Ishibashi, J.Leibovitz, J.SinkovicetK.S.Spiegler(1972), Polarization at ion-exchange membranes in electro-dialysis, *Desalination* 10,181.
- [39]: B. Gavishet S. Lifson (1979), Membrane polarization at high current densities, *J.Chem.Soc., Faraday Trans.I* 75,463.
- [40]: Y. Odaet T. Yawataya(1968), Neutrality-disturbance phenomenon of membrane solutionsystem, *Desalination* 5,129.
- [41]: Y.Tanaka(1974), Concentration polarization and dissociation of water in the ionexchange membrane electro-dialysis, *J.Electrochem.Jpn.*42, 450.
- [42]: Y. Tanaka, S. Matsuda, Y. Sato and M. Seno (1982), Concentration polarization and dissociation of water in ion exchange membrane electro-dialysis.*J.Electrochem.Jpn.*50, 667.
- [43]: M. Eigen (1954), Method for investigation of ionic reactions in aqueous solutions with half-times, application to neutralization and hydrolysis reactions, *Discussions Faraday Soc.* 17, 194.
- [44]: V.V. Ganych, V.I. Zabolotskii, N.V. Sheldeshov (1992), Electrolytic dissociation of water molecules in systems comprising solutions and MA-40 anion-exchange membranes modified with transition metal ions, *Sov. Electrochem.* 28, 1138–1143..
- [45]: J.P. Brun (1988), Procédés de séparation par membranes » transport, *Techniques membranaires Applications. Thèse doctorat univ Paris.*
- [46]: Z.Lachachi (2011), caractérisation physique d'une membrane ionique conditionnée avec des solutions électrolytiques de sels minéraux et organiques. Thèse de Magister université des sciences et de la technologie d'Oran Mohamed- Boudiaf.

- [47]: S. Shafiee, E. Topal. (2009), *Energy Policy*, Vol. 37, pp. 181-189.
- [48]: W.R. Grove (1939), *Philosophical Magazine and Journal of Science*, Vol. XIV, pp. 127-130.
- [49]: W.R. Grove. (1942), *Philosophical Magazine and Journal of Science*, Vol. XXI, pp. 417-420.
- [50]: F.T. Bacon. (1960), *Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 52, pp. 301-303.
- [51]: 11 th Annual Earthmoving Industry Conference. Ihrig, H-K. Illinois : SAE, (1990). Paper n°S-253.
- [52]: P. Stevens, F. Novel-Cattin, A. Hammou, C. Lamy, M. Cassir (2000). *Techniques de l'Ingénieur, Traité de Génie électrique*, D3 340.
- [53]: E. Peyrelade (2006). *Elaborations et caractérisations électrochimiques et physiques de matériaux d'anode de PEMFC peu sensibles à l'empoisonnement au CO : étude d'alliages et de composites à base de platine-molybdène et de platine-tungstène*. 2005. Thèse de doctorat université de toulouse.
- [54]: Nathalie Hugot (2013). *Élaboration et caractérisation de nouveaux matériaux d'électrodes pour pile à combustible à membrane échangeuse de protons : catalyseurs à base de tungstène supportés sur un dérivé du graphite expansé*. thèse de doctorat, Université de Lorraine France
- [55]: R. A. Bullen, T. C. Arnot, J. B. Lakeman and F. C. Walsh(1997), *Biosensors and Bioelectronics* Svnth.Met. 88: 73-78.
- [56]: G. T. R. Palmore (2008), *Fundamentals, Experimental Techniques and Application*. Bartlett, P., Ed. John Wiley & Sons Ltd.: Chichester, England, 359-375.
- [57]: Djamel selloum (2013): *Développement de Matériaux d'Electrodes pour Biopiles à Combustibles*. Thèse de doctorat université setif1 faculté de technologie département de génie des procédés.
- [58]: B. Min, J. Kim, S. Oh, J. M. Regan, B. E. Logan (2005), *Water Research* 39 (2005) 4961-4968.
- [59]: M. H. Osman, A. A. Shah, F. C. Walsh (2011), Part I: Enzymatic cells, *Biosensors and Bioelectronics* 26 (2011) 3087–3102.
- [60]: R. Arechederra, S. D. Minteer (2008), *Electrochimica* 53 6698–6703.
- [61]: R. L. Arechederra, K. Boehm, S. D (2009). Minteer, *Electrochimical*, 54 7268–7273.
- [62]: J. B. Robinson, P. A. Srere, *J. Biol* (1985). *Chem.* 260 10800–10805.
- [63]: M. C. Potter (1911), *Proceedings of The Royal Society B. Biological Sciences* 84 260-276.

- [64]: A. T. Yahiro (1964), S. M. Lee, D. O. Kimbe. *Biochim.Biophys.Acta* 88 375-383.
- [65]: J. O. M. Bockris, S. Srinivasan (1969). *Fuel cells: their electrochemistr.* Mc Graw-Hill, NewYork.
- [66]: G. Govil, A. Saran (1982). *J Indian Chem Soc* 59 1226-1228.
- [67]: G. T. R. Palmore (1994), G. M. Whitesides, *ACS Symp. Ser.* 566 271-290.
- [68]: R. L. Arechederra (2009), S. D. Minteer, *Fuel Cells* 9 63–69.
- [69]: P. K. Addo, R. L. Arechederra, S. D. Minteer (2010), *Electroanalysis* 22 807–812.
- [70]: A. Zebda, C. Innocent, L. Renaud, M. Cretin, F. Pichot, R. Ferrigno, S. Tingry (2011) , in *Biofuel’s Engineering Process Technology* (Dos Santos Bernardes, M. A., Ed. In Tech).
- [71]: B. S. Calabrese, J. Gallaway, P. Atanassov (2004), *Chem. Rev.* 104 4867–4886.
- [72]: F. Davis, S. P. J. Higson (2007), *Biofuel cells, Recent advances and applications, Biosensors and Bioelectronics* 22 1224–1235.
- [73]: L. Ivanov, T. Vidaković-Koch, K. Sundmacher (2010), *Energies* 3803–846.
- [74]: F. Davis, S. P. J. Higson (2005), *Biosensors and Bioelectronics* 21 1–20.
- [75]: J. Kim, H. Jia, P. Wang (2006), *P, Biotechnology Advances* 24 296–308.
- [76]: M. J. Cooney, V. Svoboda, C. Lau, G. Martin, S. D. Minteer (2008), *Energy & Environmental Science* 1 320-337.
- [77]: E. Katz, L. Willner, A. B. Kotlyar (1999). *J. Electroanal. Chem* 479 64-68.
- [78]: L. Deng, L. Shang, D. Wen, J. Zhai, S. Dong (2010), *Biosensors and Bioelectronics* 26 70–73.
- [79]: H. Sakai, T. Nakagawa, Y. Tokita, T. Hatazawa, T. Ikeda, S. Tsujimura, K. Kano (2009), *Energy and Environmental Science* 2 133-138.
- [80]: U. B. Jensen, S. Lörcher, M. Vagin, J. Chevallier, S. Shipovskov, O. Koroleva, F. Besenbacher (2012), E. E. Ferapontova, *ElectrochimicaActa* 62 218–226.
- [81]: G. T. R. Palmore, H. Bertschy, S. H. Bergens, and G. M. Whitesides (1998), *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 443 155-161.
- [82]: S. Aquino Neto, E. L. Suda, S. Xu (2013), M. T. Meredith, A. R. De Andrade, and S. D. Minteer, *ElectrochimicaActa*, 87 323-329.
- [83]: N. L. Akers, C. M. Moore, and S. D. Minteer (2005), *Electrochimica Acta*, 50 2521-2525.

- [84]: Wingard LB, Shaw ChH, Castner JF (1982), Bioelectrochemical fuel cells. *Enzyme Microbial Technol.* 4:137-146.
- [85]: Bibiana Cercado Quezada 2009, traitement de dechets issus de l'industrie agro-alimentaire par pile a combustible microbienne. Thèse doctorat de l'Institut National Polytechnique de Toulouse France.
- [86]: Biffinger J, Ringeisen B (2008), Engineering microbial fuel cells: Recent patents and new directions. *Recent Patents Biotechnol.* 2:150-155.
- [87]: Holmes DE, Bond DR, Lovely DR (2004), Electron transfer by *Desulfobulbus propionicus* to Fe (III) and graphite electrodes. *Appl. Environ. Microbiol.* 70(2):1234-1234.
- [88]: Park DH, Laivenieks M, Guettler MV, Jain MK, Zeikus JG (1999), Microbial utilization of electrically reduced neutral red as the sole electron donor for growth and metabolite production. *Appl. Environ. Microbiol.* 65(7):2919-2917.
- [89]: Rabaey K, Boon N, Siciliano SD, Verhaege M, Verstraete W (2004), Biofuel cells select for microbial consortia that self-mediate electron transfer. *Appl. Environ. Microbiol.* 70(9):5373-5382.
- [90]: Gorby Y, et al. (2006). Electrically conductive bacterial nanowires produced by *Shewanella oneidensis* strain MR-1 and other microorganisms. *PNAS.* 103(30):11358-11363
- [91]: Monroe D (2007). Looking for chinks in the armor of bacterial biofilms. *Plos Biology.* 5, 2458-2461.
- [92]: Costerton J. W., G. G. Geesey, K. J. Cheng (1978). How bacteria stick. *Scientific American.* 238, 86-95.
- [93]: Geesey G (1982). Microbial exopolymers: Ecological and economic considerations. *ASM American Society for Microbiology News.* 48, 9-14.
- [94]: McBride M.J (2001), Bacterial gliding motility: Multiple mechanisms for cell movement over surfaces. *Annual Review of Microbiology.* 55, 49-75.
- [95]: Parsek M. R., E. P. Greenberg (2000). Acyl-homoserine lactone quorum sensing in Gram-negative bacteria: A signaling mechanism involved in associations with higher organisms. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America.* 97, 8789-8793.
- [96]: Suci P. A., M. W. Mittelman, F. P. Yu, G. G. Geesey, (1994). Investigation of ciprofloxacin penetration into *Pseudomonas aeruginosa* biofilms *Antimicrobial Agents and Chemotherapy.* 38, 2125-2133.
- [97]: Sauer K., A. K. Camper, G. D. Ehrlich, J. W. Costerton, D. G. Davies (2002). *Pseudomonas aeruginosa* displays multiple phenotypes during development as a biofilm. *Journal of Bacteriology.* 184, 1140-1154.

- [98]: Richardson, D.J. (2000). Bacterial respiration: a flexible process for a changing environment. *Microbiology* 146, 551–571.
- [99]: Lovley, D.R., Stolz, J.F., and Nord, G.L. (1987). Anaerobic production of magnetite by a dissimilatory iron-reducing microorganism. *Nature* 330, 252 – 254.
- [100]: Lovley, D.R., and Phillips, E.J (1992). Reduction of uranium by *Desulfovibrio* sulfuricans. *Applied and Environmental Microbiology* 58, 850–856.
- [101]: Stams, A.J.M., de Bok, F. a M., Plugge, C.M., van Eekert, M.H. a, Doling, J., and Schraa, G. (2006). Exocellular electron transfer in anaerobic microbial communities. *Environmental Microbiology* 8, 371–382.
- [102]: Pham, T.H., Aelterman, P., and Verstraete, W. (2009). Bioanode performance in bioelectrochemical systems: recent improvements and prospects. *Trends in Biotechnology* 27, 168–178.
- [103]: Rozendal, R. a., Jeremiasse, A.W., Hamelers, H.V.M., and Buisman, C.J.N. (2008). Hydrogen Production with a Microbial Biocathode *Environmental Science & Technology* 42, 629–634.
- [104]: Thurston, C.F., Bennetto, H.P., Delaney, G.M., Mason, J.R., Roller, S.D., and Stirling, J.L. (1985). Glucose Metabolism in a Microbial Fuel Cell. Stoichiometry of Product Formation in a Thionine-mediated *Proteus vulgaris* Fuel Cell and its Relation to Coulombic Yields. *Microbiology* 131, 1393–1401.
- [105]: Babanova, S., Hubenova, Y., and Mitov, M. (2011). Influence of artificial mediators on yeast-based fuel cell performance. *Journal of Bioscience and Bioengineering* 112, 379–387.
- [106]: Stams, A.J.M., de Bok, F. a M., Plugge, C.M., van Eekert, M.H. a, Doling, J., and Schraa, G. (2006). Exocellulare electron transfer in anaerobic microbial communities. *Environmental Microbiology* 8, 371–382.
- [107] : A. CHAPOTOT (1994). Membranes échangeuses de cations à haute permselectivité au proton. Elaboration. Caractérisation. Etude de la compétition proton-cation bivalent. » Thèse de doctorat, Montpellier II,
- [108]: M. KHAROUBI (2009), Etude par analyse thermogravimétrique et spectroscopie d'impédance complexe du système montmorillonite-eau, Thèse de Doctorat, Université des sciences et de la technologie d'Oran Mohammed-Boudiaf.
- [109]: Macdonald. J.R (1974), *Electrochemical and interfacial electrochemical* 53 256.
- [110]: Jonscher. A.K (1983). *dielectric relaxation in solids*, ed. chelsia dielectric press London.
- [111]: S. Golin (1963), *phys. Rev.* 132.
- [112]: Coelho. R., Alodenize. B (1993), *les diélectriques*, Ed. Hermès, Paris.
- [113]: Wiener, abh (1912). *Math. phy. Akad. Wiss* 32.

[114]: T.Sata (1992). Preparation of redox cell properties of cation exchange membrane combined anisotropically with polypyrrole. J Membr. Sci 66: 289-294.

[115]: A. J. Bard, L. R. Faulkner (1983), Electrochimie : principes, méthodes et applications, Ed. Masson, Paris.

[116]: E. Barsoukov, J. R. Macdonald (2005), Impedance spectroscopy theory experiment and applications, 2ème Edition, Wiley Interscience, New york.

[117]: K. Hattenbach et K. Kneifel (1986), The effect of cell thickness and flow velocity on water cost in desalination by electrodialysis, Desalination 58, 33.

[118] : BOURAS Rabah (2011), Adsorption d'une Solution Electrolytique de Cuivre sur un Textile Echangeur de Cations : Régénération sous Champ Electrique en Présence des Membrane Echangeuse d'Ions. mémoire de Magister, USTO-ORAN

[119] : O.bernard (2010). Théorie analytiques de transport des ions en solution-application au poreux chargé. Thèse de doctorat, université de P et M curie paris France.

[120] : F.Xu (2004).thèse de doctorat université de Montpellier France.

[121]: D. Austin and R. V. Kumar (2005), Ionic conductivity in hydrogels for contact lens applications Ionics, 11, 262-268.

[122]: A. R. Polu and R. Kumar (2011), AC impedance and dielectric spectroscopic studies of  $Mg^{2+}$  ion conducting PVA-PEG blended polymer electrolytes, Bull. Matter. Sc., 34, No.34, 1063-1067.

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

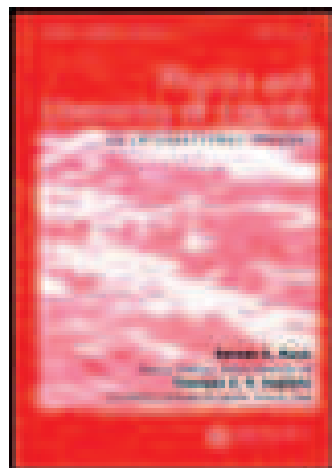
[124] : M. Kohler, P. Lunkenheimer and A. Loidi (2010). Dielectric and conductivity relaxation in mixtures of glycerol with LiCl PACS.66.70 pm Liquids-66.10 Ed Ionic conduction-77.22 Gm Dielectric loss and relaxation.

This article was downloaded by: [CERIST]

On: 23 April 2015, At: 01:17

Publisher: Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



[Click for updates](#)

## Physics and Chemistry of Liquids: An International Journal

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.tandfonline.com/loi/gpch20>

### Electrochemical and spectroscopic characterisations of cation exchange membrane equilibrated in acid and salt solutions: application as separator in microbial fuel cell

M. A. Charef<sup>ab</sup>, M. Kameche<sup>ab</sup>, M. Ouis<sup>a</sup>, S. Laribi<sup>a</sup> & C. Innocent<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux, Environnement et Catalyse, Faculté de Chimie, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran-Mohammed Boudiaf, M'Nouar, BP 1505 Oran, Algérie

<sup>b</sup> Laboratoire d'Etude Physique des Matériaux, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran-Mohammed Boudiaf, M'Nouar, BP 1505 Oran, Algérie

<sup>c</sup> Institut Européen des Membranes, UMR 5635, Université Montpellier II, CC 047, Place Eugène Bataillon, 34095 Montpellier cedex 5, France

Published online: 20 Apr 2015.

**To cite this article:** M. A. Charef, M. Kameche, M. Ouis, S. Laribi & C. Innocent (2015): Electrochemical and spectroscopic characterisations of cation exchange membrane equilibrated in acid and salt solutions: application as separator in microbial fuel cell, *Physics and Chemistry of Liquids: An International Journal*

**To link to this article:** <http://dx.doi.org/10.1080/00319104.2015.1033419>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Taylor & Francis makes every effort to ensure the accuracy of all the information (the "Content") contained in the publications on our platform. However, Taylor & Francis, our agents, and our licensors make no representations or warranties whatsoever as to the accuracy, completeness, or suitability for any purpose of the Content. Any opinions and views expressed in this publication are the opinions and views of the authors, and are not the views of or endorsed by Taylor & Francis. The accuracy of the Content should not be relied upon and should be independently verified with primary sources



of information. Taylor and Francis shall not be liable for any losses, actions, claims, proceedings, demands, costs, expenses, damages, and other liabilities whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with, in relation to or arising out of the use of the Content.

This article may be used for research, teaching, and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, redistribution, reselling, loan, sub-licensing, systematic supply, or distribution in any form to anyone is expressly forbidden. Terms & Conditions of access and use can be found at <http://www.tandfonline.com/page/terms-and-conditions>

## Electrochemical and spectroscopic characterisations of cation exchange membrane equilibrated in acid and salt solutions: application as separator in microbial fuel cell

M. A. Charef<sup>a,b</sup>, M. Kameche<sup>a,b\*</sup>, M. Ouis<sup>a</sup>, S. Laribi<sup>a</sup> and C. Innocent<sup>c</sup>

<sup>a</sup>Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux, Environnement et Catalyse, Faculté de Chimie, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran-Mohammed Boudiaf, M'Nouar, BP 1505 Oran, Algérie; <sup>b</sup>Laboratoire d'Etude Physique des Matériaux, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran-Mohammed Boudiaf, M'Nouar, BP 1505 Oran, Algérie; <sup>c</sup>Institut Européen des Membranes, UMR 5635, Université Montpellier II, CC 047, Place Eugène Bataillon, 34095 Montpellier cedex 5, France

(Received 14 January 2015; accepted 20 March 2015)

The polymer cation exchange membrane (Nafion117) was equilibrated garden soil leachate. It was then characterised using the stationary voltamperometry method and the mass transfer electrochemical Hittorf-based method. The results obtained with these two techniques were compared to those obtained with the membrane conditioned only with conventional acid and/or salt electrolytes solutions. These two conditions highlighted the good proton conduction of the membrane, against metal ions. This finding was supported and complemented by impedance spectroscopic studies at both transient and stationary regimes. The parameters studied were electrical impedance and specific conductivity. It was found that at higher frequencies, the conductivity of the membrane conditioned with protons was five times higher than that stored in distilled water. As an application, the membrane was tested successfully in a garden soil microbial fuel cell under study, thereby evidencing its good proton conduction. Nafion exhibits, therefore, a high protonic conductivity when hydrated, because protons can be transported via Grotthus and hopping mechanisms via its functional sites.

**Keywords:** Nafion membrane; proton; metal ions; electrochemical characterisation; impedance spectroscopy; microbial fuel cell

### 1. Introduction

Membrane processes are becoming increasingly important in various fields such as chemical pharmaceutical industries, environmental protection, energy production, waste product treatment, production of drinking water from seas and brackish sources, etc. In these processes, ion-exchange membranes (IEMs) play an important role in separation, concentration, and ionic conduction. Their physico-chemical properties are therefore necessary to know before using in a given application. From an energetic point of view, the cation exchange membrane Nafion was widely used in hydrogen fuel cells (HFCs) and only recently in microbial fuel cells (MFCs). Their uses are rather different, although they can produce electric energy. For instance, in a Direct Methanol Fuel Cell, the methanol leakage remains a major factor to be addressed

---

\*Corresponding author. Email: mostefa.kameche@univ-usto.dz

when using this membrane. On the other hand, for an MFC, the good proton conduction of the membrane appears to be the most important requirement. In addition to the knowledge of their macroscopic study, the microscopic characterisation allows a better comprehension of their microstructures, which remain inaccessible by direct measurements. The determination of some static or dynamic physical and physico-chemical characteristics of the membrane in both water and water-methanol mixture gives a clearer knowledge of its structure and its behaviour in these media. This will lead one to optimise its use in a microbial cell or a direct methanol fuel cell.[1–3] Moreover, polymer electrolyte membrane fuel cells have received increasing attention as a highly promising power source for vehicles, mobile electronic devices, and other applications. It is expected that they will, perhaps, replace the conventional power engines in the next few decades. While a fuel cell is operating, water is normally generated as a by-product in the cathode, as a result of protons transported from the anode (by oxidation), which reacts with oxygen molecules in the cathode (by reduction). The water in the fuel cell, especially in the membrane, is necessary to make effective proton conduction and to maintain the conductivity of the polymer membrane. However, a serious lack of water causes the membrane to dry out and the membrane loses its conducting property, whereas a slightly larger amount of water could interrupt the effective transport of protons and may result in a short circuit of the cell.[4–6] When the Nafion is exposed to water, it swells and undergoes micro-phase segregation. Previous researches in the field have hypothesised that water molecules and positively charged counter-ions can form aggregates or clusters around negatively charged hydrophilic sulphonate groups.[7] To understand the behaviour of water in the Nafion membrane, several models have been developed by many researchers such as Hsu *et al.*[8] In effect, for a fixed ionic strength, the electrical interaction force is insensitive to the type of electrolytes in the water phase, in general. However, if two cylinders of the membrane are close enough, then the higher the valence of counter-ions, the greater the electrical interaction force.[8] The understanding of the state of the Nafion was achieved by Mauritz *et al.*[9] The characterisation of polymer electrolytes for fuel cell applications was performed by Zawodzinski *et al.*[10] The transport properties of Nafion composite membranes for proton-exchange membranes fuel cells (PEMFC) were achieved by Damay *et al.*[11] The structural evolution of water-swollen perfluorosulphonated ionomers from dry membrane to solution was investigated by Gebel *et al.*[12] The impedance investigation of the kinetics of ion transport in Nafion perfluorosulphonic membranes was made in evidence by Gavach *et al.*[13] The ionic conductivity of proton exchange membranes was measured by Beattie and Chuy successively.[14,15] The thermodynamics, proton transport, diffusion mechanisms, and conductivity in the Nafion were studied by Choi *et al.*[16] The relaxations of proton conductivity and stress in proton exchange membranes under strain were proved by Liu *et al.*[17,18]

Owing to all these interesting investigations, we find it useful to further measure to confirm the transport properties of Nafion using conventional physical transport methods and electrochemical impedance spectroscopy, with a view to applying it successfully to a biological fuel cell. The originality of the present work is optimising the ionic transport of the membrane conditioned with a mixture of metal cations and protons. Because the metal cations ( $M^{z+}$ ) are naturally present in a leachate garden soil used in an MFC, the protons ( $H^+$ ) and electrons ( $e^-$ ) are automatically generated by oxidation of fuel at the bio-anode. In this work, we study only the transport of both metal cations and protons through the membrane using stationary voltamperometry

(current–voltage characteristics) and the mass transfer Hittorf-based method (transport numbers). Thereafter, we complement the study by making further measurements of impedance spectroscopy at both transient and stationary regimes. The parameters studied with the latter technique are electrical impedance, complex permittivity, and specific conductivity.

## 2. Experimental

### 2.1. Materials

The commercial cation exchange membrane Nafion produced by Dupont de Nemours with a nominal equivalent weight of  $1100 \text{ g eq}^{-1}$  was used in this study. The thickness, maximum water uptake, and ion-exchange capacity provided by the manufacturer for this membrane are 0.183 mm, 35%, and  $1.13 \text{ kmol.m}^{-3}$ , respectively. Ion-exchange treatments were conducted on the membrane as received from the manufacturer. First, following previous treatments given in the literature,[19,20] it was stored in 0.1 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  for its complete proton conversion during 24 h under magnetic stirring. Metal ionic forms were generated from the acid form by immersing the membrane in a solution containing 0.1 N of an appropriate solution of  $\text{CuSO}_4$  and/or  $\text{K}_2\text{SO}_4$  during 24 h for counter-ion exchange at ambient temperature. It was then rinsed with deionised water before use. The active area of the membrane was  $7 \times 10^{-4} \text{ m}^2$ . Pure pro-analysis-grade salt and deionised water were used in the present study.

### 2.2. Electrochemical characterising methods

#### 2.2.1. Voltamperometry

Voltamperometry is a powerful electrochemical tool to characterise the transport properties of cation exchange membranes. It studies the current–voltage characteristics of the membrane, when an external electric field is applied across the cell. The typical profile of the I–V curves is associated with the well-known concentration polarisation phenomenon, which occurs during electro-dialysis.[21,22] In effect, the concentration polarisation near a cation exchange membrane is due to the fact that all the electric charges are carried only by cations in the membrane, whereas in solution they are carried both by cations and by anions. In the dilute compartment, the concentration becomes low at the membrane surface than in the bulk solution, whereas in the concentrate compartment, it becomes higher. The concentration polarisation generates diffusion and creates boundary layers on both sides of the membrane. Accordingly, the applied electric current increases linearly with the voltage and then reaches its limiting value  $i_{\text{lim}}$ . The current–voltage curve has a characteristic shape and shows three distinct regions. First, the Ohmic region is observed at low current density, yielding a resistance that is attributed to ionic transport through the membrane. Second, there is a limiting-current region in which the current density varies very slowly with the potential and forms a pseudo-plateau. In accordance with the concentration polarisation theory, the limiting current value can provide information about the thickness of the diffusion boundary layer, the diffusion coefficient, and the transport number. Third, the electro-convection region is due to the dissociation of the solvent, and allows a linear increase of the current again. Owing to voltamperometry study, current–voltage curves (I–V) were obtained using a two-compartment cell. This cell used in this study is the same as that used in the Hittorf method, but with a small

difference in conception. In addition to the feed platinised-titanium electrodes, the two silver-silver chloride electrodes were placed near the membrane faces, to measure the trans-membrane potential difference for each value of the applied current intensity.

### 2.2.2. Matter transfer-based Hittorf method

Owing to the matter transfer, the perm-selectivity of an IEM, i.e. its capacity to ensure the transport of the counter-ions (ions associated with the functional sites of the membrane) while being impermeable to the co-ions, is characterised by the transport or transference number. This latter may be defined as being the fraction of the current transported by the counter-ion through the membrane when an electric field is applied. In a perfectly selective membrane, the transport number of counter-ions is equal to the unit, while that of the co-ions is null. In all cases, the sum of transport numbers is equal to 1. The transport number of a counter-ion crossing a cation exchange membrane is given using Faraday's law:

$$t_{A+} = \frac{z_{A+} n_{A+} F}{It}, \quad (1)$$

where  $z_{A+}$  is the valence of counter-ion,  $n_{A+}$  is the number of moles of the counter-ions crossing the membrane,  $F$  is the Faraday constant,  $I$  is the electric current applied, and  $t$  is electro dialysis time.

The measurements of ion transport number were carried out using the cell of Hittorf.[23] It is a home-made cell, manufactured in Teflon. It consists of two asymmetrical compartments: anode compartment, with a capacity of 200 ml, and cathode compartment, with a capacity of 20 ml. The electrodes were sheeted with titanium coated with platinum. Homogeneity of the solutions was achieved with two glass paddle stirrers connected to a direct current motor with a fixed velocity. The effective area of the membrane was 7 cm<sup>2</sup>. In order to control both the current intensity and the voltage, two digital meters were placed, respectively, in series and in parallel to the power supply. The applied current density was 10 mA.cm<sup>-2</sup>. The duration of the experiment is fixed at 30 min. The metal concentrations of copper and potassium were carried out with metal cation selective electrodes.

### 2.2.3. Electrochemical impedance spectroscopy

2.2.3.1. *Background.* Impedance spectroscopy is a powerful technique applied to the electrochemical characterisation of membranes. It makes it possible to study the transient dynamic electric properties (conductivity, permittivity, etc.). It consists of the application of a small perturbation on tension or current, where the result is deferent in phase and amplitude, but the same in the frequency. The measurement of the difference in phase allows the analysis of the contributions in various phenomena (diffusion, migration, kinetics, double-layer impedance, etc.).[24] The ratio between the tension and current gives the complex impedance  $Z(\omega)$ , where in electrochemistry the representation of the imaginary part *versus* the real yields the Nyquist diagram. The fundamental intrinsic study of our membrane was achieved using the electrochemical impedance spectroscopy in the transient regime. The measurements of the intrinsic electric properties of the membrane can be evaluated with its specific conductivity  $\sigma = \sigma' - j\sigma''$  and also its complex impedance  $Z = Z' - jZ''$ , where (') and (") are the real and the imaginary components, respectively.

2.2.3.2. *Data acquisition.* The spectroscopic parameters cited above were measured with the Alpha-A, Alpha and Beta High Performance Dielectric, Conductivity, and Electrochemical Impedance Frequency Analyzer, of the NOVOCONTROL Technologies Company, set with an initial applied voltage over the frequency range ( $10\text{--}10^6$  Hz). The sample cell was offered in a standard parallel-plate transmission and reflection geometry, four-wire arrangement, and as interdigit com electrodes, allowing measurements of solid materials such a membrane. The membrane effective surface was  $3.14\text{ cm}^2$  and its thickness was  $0.183\text{ mm}$ . We define three types of membrane: drie membrane used before soaking in water; hydrated membrane stored in water, and hydrated (H<sup>+</sup>) conditioned with H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and rinsed with water before use to remove electrolyte impurities on its surface. The two hydrated membranes were conditioned during 24 h under stirring at room temperature. The data evaluation was performed with WinDETA and WinFIT software package.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Current–voltages curves

The current–voltage curves of the Nafion117 membrane are presented in Figure 1 for various aqueous electrolytic solutions of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. The values of related electrical parameters, extracted from these curves, are given in Table 1. They are similar to those previously reported by Choi *et al.* [25] and appear to reflect differences of counter-ion diffusion coefficients through the membrane and also the ionic conductivity of the solution (see also Table 1). In addition, as shown in the figure, the influence of the concentration on the curves is important, and is in quite good agreement with our previous measurements using the same acid.[20] This finding is well correlated with ionic conductivity; the higher the concentration of the electrolyte, the bigger its conductivity. On the other hand, both values of the plateau and the limiting-current increase with increasing values of the concentration, as has already been found by Barragan *et al.*[26]. The fact that the membrane resistance to charge transfer decreases with increasing acid concentration is almost definitely due to the

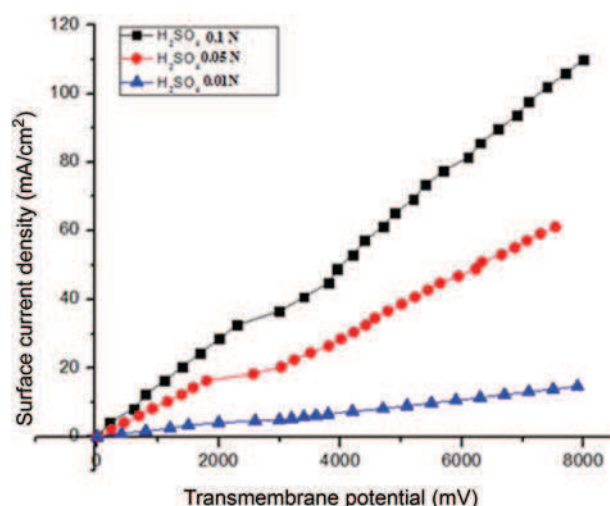


Figure 1. Current–voltage curves of Nafion117 equilibrated in different concentrations of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Table 1. Values of transport electric parameters of the Nafion<sup>®</sup>117 membrane conditioned in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and CuSO<sub>4</sub>\*.

Concentration of H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (N)	Limiting current (mA/cm <sup>2</sup> )	Ohmic resistance (Ω cm <sup>2</sup> )	Electro-convection resistance (Ω cm <sup>2</sup> )
0.01	4.07	480.3	497.3
	0.44*	2126*	2345*
0.05	16.3	111.4	108.9
	2.2*	5912*	607.4*
0.1	<b>(32.6)</b>	71.17	66.42
	<b>(5.24)*</b>	360.6*	290.2*

increase in electrolyte within the membrane, resulting from the intrusion of the electrolyte inside its polymer matrix. The membrane is essentially soaked in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution during the experiment, which would likely decrease the membrane weight and consequently would inevitably make it more conductive to cations.[27,28] The membrane swelling fall results from the rise of concentration (i.e. charge density). The trans-membrane resistance is high when the membrane is equilibrated with Cu<sup>2+</sup> and much less when it is conditioned with H<sup>+</sup> (Table 1). In general, it increases when the counter-ion charge increases. Thus, the electric resistance of an IEM depends upon the mobility of the counter-ions when equilibrating its exchanging sites. The proton being much more mobile than Cu<sup>2+</sup> yields lower values of the trans-membrane resistance (Figure 2). The difference in resistance of transporting the ions is due to their difference in size, affecting their mobility through the membrane. Copper is bigger than potassium, which itself is much bigger than the proton. Moreover, the membrane plays the role of a sponge, which retains both water molecules and hydrated metal cations. The values of the hydration enthalpies of potassium and copper are, respectively, (-77) kcal/mol and (-502) kcal/mol, proving the fact that the least hydrated cation such as

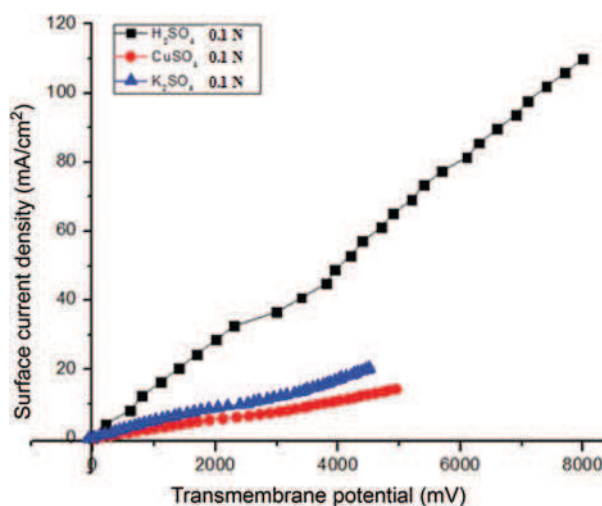


Figure 2. Influence of counter-ion on limiting current;  $I_{lim}(H^+) = 32.6 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ;  $I_{lim}(K^+) = 7.6 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ;  $I_{lim}(Cu^{2+}) = 5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

potassium is easily transported through the Nafion membrane.[29,30] However, the proton having a hydration enthalpy of  $(-261)$  kcal/mol yields the highest value of the limiting current because of its big mobility due to its jump over water molecules via the Grotthus mechanism. All these comments support the fact the limiting current density of proton is much greater than that of the metal cation, i.e.  $(I_{\text{lim}}^{\text{H}^+}/I_{\text{lim}}^{\text{Cu}^{2+}} \approx 6)$  at 0.1 N. The ratio increases substantially ( $\approx 9$ ) at the lowest concentration of 0.01 N.

### 3.2. Transport numbers

The study of ionic transport was investigated using  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solution with and without copper ion, according to the following electrolyte compositions:

(+) 0.1 N  $\text{CuSO}_4$ /Membrane/0.1 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (-) (composition 1)

(+) 0.1 N  $\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ /Membrane/0.1 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (-) (composition 2)

(+) 0.1 N  $\text{CuSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4$ /Membrane/0.1 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (-) (composition 3)

In composition 1, when using only copper in the anode compartment, its transport number is found equal to 56%. So, by assuming that the sulphate anion cannot be transferred through the membrane in the opposite direction, the transport of the proton may be deduced consequently and is equal to 44%. This latter generates automatically as a result of oxidation/dissociation of water at the anode, under the application of the electric field. Indeed, it includes a fraction of water electrolysis and a fraction of proton transfer. However, in composition 2 the value of the proton transport number increases significantly (78%) because of its higher mobility and the better selectivity of Nafion117 towards monovalent cations. This difference may be attributed to the ionic interaction between the counter-ion ( $\text{Cu}^{2+}$  or  $\text{H}^+$ ) and the poly-anion charged site ( $\text{SO}_3^-$ ) of the membrane. In composition 3, even in the presence of two cation metals in the anode compartment ( $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{K}^+$ ), the transport of the proton still persists by showing the higher proton-conducting character of Nafion117. The results are clearly illustrated in Figure 3. The (I-V) curves correlate this finding by showing different lengths of the limiting current plateau. So, compared to the matter transfer-based Hittorf method, voltamperometry seems to be more reliable and precise. It allows thus more information of the transport of the counter-ion inside the membrane, by yielding values of trans-membrane resistance and the limiting current density. The membrane resistance must be low to reduce the energy consumption in electro-dialysis. Besides, one should not reach the limiting current value because the boundary layers in the vicinity of the membrane are almost deprived of counter-ions, giving rise to an increase of the resistance and consequently an increase of energy. The counter-cations  $\text{H}^+$ ,  $\text{K}^+$ , and  $\text{Cu}^{2+}$  are different in size, valence, and affinity. But the crucial point is that Nafion is able to transport protons via two mechanisms (Grotthus and intermolecular mode via water molecules), whereas the metal cations are only transported via sulfonic sites. Nafion exhibits, therefore, a high protonic conductivity when hydrated, because protons can be transported via two mechanisms: Grotthus and hopping via  $\text{SO}_3^-$  sites. It is also well known that Nafion has a better



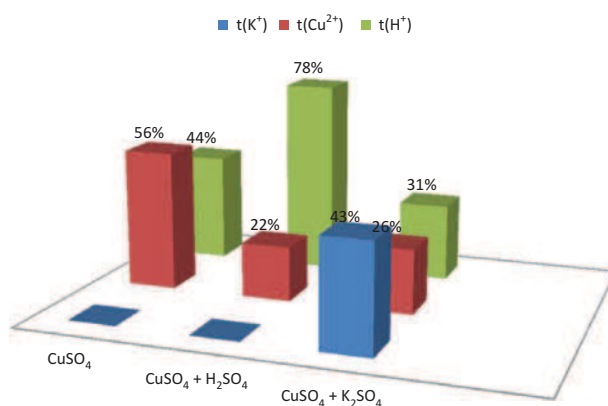


Figure 3. Values of membrane transport numbers of counter-ions ( $\text{H}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ) using different electrolyte compositions.

affinity with higher valence cations than with protons. This explains the high mobility of protons. Even if the exchange sites are occupied by higher valence cations, protons could always be transported by hopping via water molecules within the membrane.

### 3.3. Impedance spectra

In Nyquist diagrams of Figures 4 and 5, the impedance plots show two well-defined regions over a wide range of frequency: the semicircle observed in the high-frequency region, which is due to the bulk effect of the electrolyte (membrane), and the linear region,

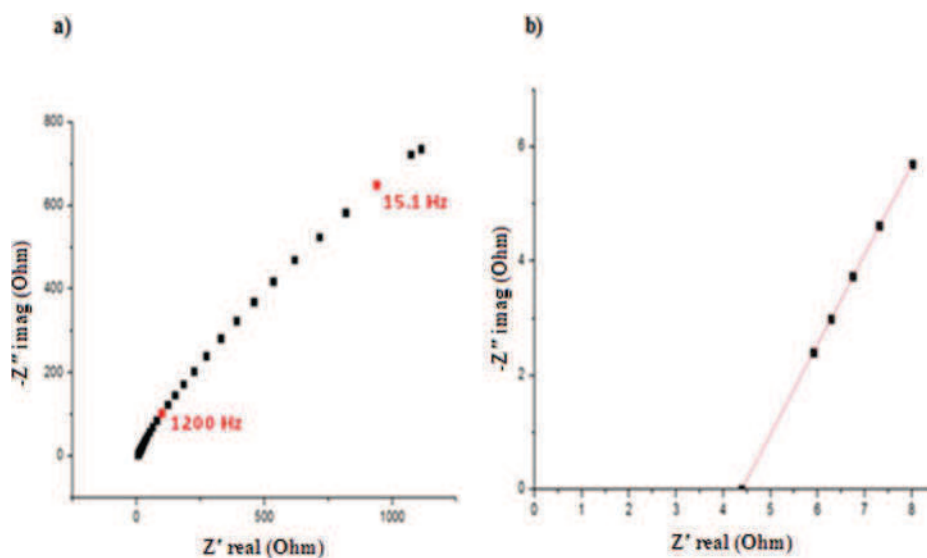


Figure 4. (a) Nyquist plot of the hydrated Nafion117 membrane; (b) intersection of the Nyquist plot with  $Z'$  real axis in the frequency  $(2.6 - 10) \times 10^5$  Hz to obtain membrane resistance by assuming a linear fit at high frequencies.

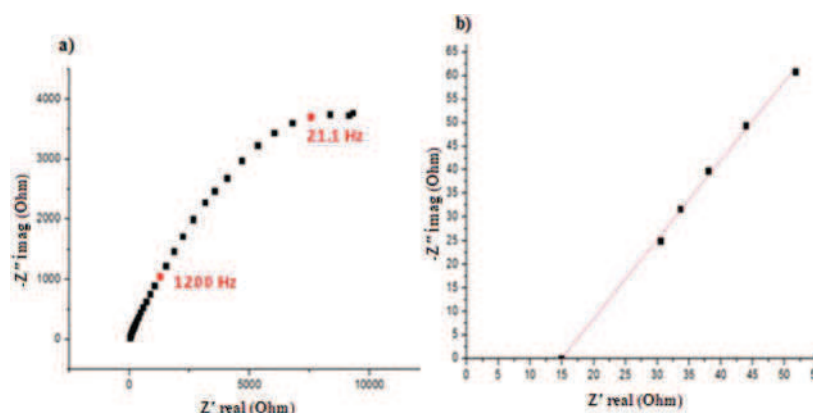


Figure 5. (a) Nyquist plot of the dried Nafion117 membrane; (b) intersection of the Nyquist plot with Z real axis in the frequency  $(2.6 - 10) \times 10^5$  Hz to obtain membrane resistance by assuming a linear fit at high frequencies.

which in the low-frequency range (5 Hz–5 MHz) is attributed to the effect of the blocking electrodes.[31] These two regions start to take the same form in our reduced frequency range (10 Hz–1 MHz).

So, by reducing too much our high-frequency range, we obtain five points alongside straight lines, which allow one to deduce the values of the surface membrane resistance at  $(-Z'' \text{ imag} = 0)$ , by assuming a linear interpolation. After extrapolation, we find the values  $14.92 \Omega \cdot \text{cm}^2$  and  $4.39 \Omega \cdot \text{cm}^2$  for the dried and hydrated Nafion117 ( $\text{H}_2\text{O}$ ), respectively. These values are reasonable since the value obtained by Xu [32] with this membrane conditioned using  $\text{H}_2\text{SO}_4$  is equal to  $0.3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ . The dried membrane exhibits the higher resistance and follows the inequality sequence

$$R(\text{dried}) > R(\text{H}_2\text{O}) > R(\text{H}_2\text{SO}_4)$$

On a qualitative level, our resistance values are reasonable and in accordance with those obtained by Boulehdid [33] with the reticulated membranes CAT ( $0.7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ), CMV ( $0.8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ), and CMS ( $0.9 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ) conditioned with  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . The difference between the values may be due to the interaction of  $\text{H}^+$ /poly-anion on the polymer chain in the presence of water molecules inside the interstitial phase of the membrane. Moreover, according to the Bode plot, the graph  $\log_{10}Z$  versus  $\log_{10}f$  should give a straight line whose slope gives a direct value for  $\alpha$  (defining electrode interface topography) and the intercept on the  $\log_{10}Z$  axis will give a value for K (defining electrolyte type/concentration).[31] In our case, we find the K-values 4.694 and 3.665 for the dried and Nafion117 ( $\text{H}_2\text{O}$ ), respectively. However, for  $\alpha$  we find a constant value equal to 0.5 for both membranes. This finding is consistent since we used the same electrode interface.

### 3.3.1. Conductivity analysis

Under the application of an a.c., the complex electrical conductivity may be equal to the sum of the direct-current measured conductivity  $\sigma_{\text{dc}}$  and the polarisation conductivity  $\sigma(\omega)$  created by dipolar reorientation of charge carriers, i.e. ( $\sigma_{\text{ac}} = \sigma_{\text{dc}} + \sigma(\omega)$ ). Indeed, in a

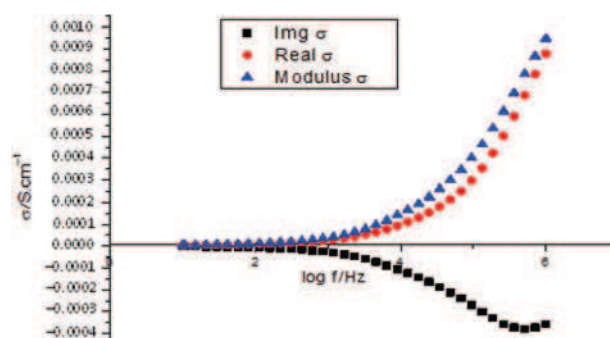


Figure 6. Specific conductivity of hydrated Nafion117.

real dielectric, at low frequencies there exists always a weak conductivity due to microscopic mechanisms (especially defects). This allows one to define the conductivity as a complex function having two components: real and imaginary. As seen in Figure 6, the two components are almost the same at about 250 KHz, where the deviations become important, giving rise to the real component, whilst the imaginary component decreases. As a result, the modulus of conductivity increases with increasing frequency evidencing the dipolar reorientation of the water molecules near the membrane  $\text{SO}_3^-$  sites and the negligibility of the imaginary part. As shown in Figure 7, the presence of the proton inside the membrane makes it very conductive. In effect, at the nominal frequency of 1 MHz the value of the conductivity of the hydrated Nafion117 conditioned with  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (0.005 N) is five times higher than the hydrated membrane. The concentration of the electrolyte inside the membrane also has a great effect. The greater the concentration, the higher is the conductivity.

### 3.4. Application to MFC

The MFC's capability of converting organic matter into electricity has been tested with this membrane. The cell is composed of two electrodes: a carbon graphite bio-anode

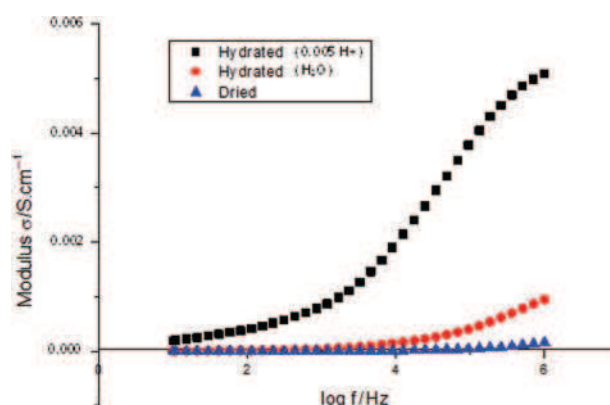
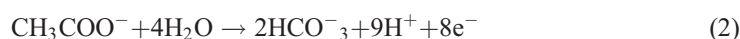


Figure 7. Electric impedance of hydrated Nafion117 versus frequency.

inoculated with a bio-film of leachate garden soil and a titanium-platinum cathode, separated by the Nafion membrane.[34] The microorganisms adhered on the anode allow catalysis of oxidation of the organic matter; in our case it is the acetate anion. According to Logan *et al.* [35], the oxidation of acetate gives nine moles of protons and eight moles of electrons (Equation 2). The electrons ( $e^-$ ) move in the external circuit to produce electrical current, whereas the metal cations ( $M^{z+}$ ) and protons ( $H^+$ ) cross the membrane to maintain ionic conduction inside the cell. Besides, protons reduce the oxygen to give water molecules in the vicinity of the cathode (Equation 3). In conventional PEMFC, produced water is in both liquid and vapour phases. However, according to our scheme, the produced water in the catholyte is always in a liquid phase. So, the issue of water management does not exist. The continuous production of this weak renewable sustainable energy results from the oxidation of the fuel at the anode, along with the good proton conduction of the Nafion membrane.

- At anode, oxidation of acetate (fuel)



-At cathode, reduction of proton



#### 3.4.1. Characterisation of Nafion conditioned in leachate

The microbial flora was extracted by lixiviation, from the mixture of a garden soil and an aqueous KCl solution. The mixture was placed in an Erlenmeyer flask and stirred with a magnetic stirrer for a long time. Then, the mixture was filtered using paper filter to give the compost leachate.

The measurements of the Nafion conditioned in this garden compost leachate reveal quite interesting results. In effect, the current–voltage characteristics yield the Ohmic and electro-convection resistances and the plateau widths, varying as

$C_2H_3NaO_2 > KCl > C_2H_3NaO_2 + \text{Leachate} > \text{Leachate (KCl)}$ . In contrast, the limiting current densities vary exactly in the opposite way, i.e.  $C_2H_3NaO_2 < KCl < C_2H_3NaO_2 + \text{Leachate} < \text{Leachate (KCl)}$ . Besides, the individual cation exchange capacities (CEC) in the mixed solution ( $H^+$ ,  $K^+$ ,  $Na^+$ , leachate) vary as  $CEC(H^+) > CEC(K^+) > CEC(Na^+)$ . All the above results confirm the good protonic conduction of the Nafion in the presence of the leachate, which has been selected as a good biocatalyst in this MFC. Nafion exhibits, therefore, a high protonic conductivity when hydrated, because protons can be transported via Grotthus and hopping mechanisms via  $SO_3^-$  sites. Even if the exchange sites are occupied by cations, protons could always be transported by hopping via water molecules within the membrane.

#### 3.4.2. Performance of MFC with time

3.4.2.1. *Operation at room temperature.* The generated electromotive force energy was discharged to the resistance 1000  $\Omega$ , yielding a current density that was about 10 mA/m<sup>2</sup> at the beginning of the experiment. Then, upon the addition of a small amount of the fuel (sodium acetate), the current density increased to reach the highest value of 250 mA/m<sup>2</sup> and then decreased to stabilise to a steady value between 160 and 170 mA/m<sup>2</sup> after about 80 hours (Figure 8).[36] This density

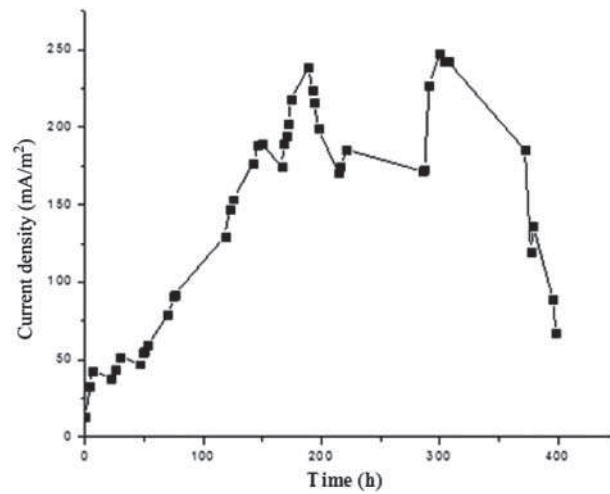


Figure 8. Variation of current density with time with an external resistance of 1000  $\Omega$ .

lasted as long as possible, provided the oxidation of the fuel was kept in progress and the protonic conduction of the membrane continued.

### 3.4.3. Polarisation curves

Polarisation curves were obtained using different values of the resistance ranging between 10 and 10,000  $\Omega$ . Figures 9 and 10 show the voltage *versus* current density and power density *versus* current density of the MFC, respectively. The MFC is a generator of tension whose characteristic  $U(I)$  is almost linear. Theoretically, the characteristic curve presents two points of inflection, which divide the curve into three parts: voltage drop of activation (low currents), voltage drop due to limiting phenomenon (high currents), and Ohmic drop in the electrolyte (linear part).[37] In our case, the first inflexion point clearly

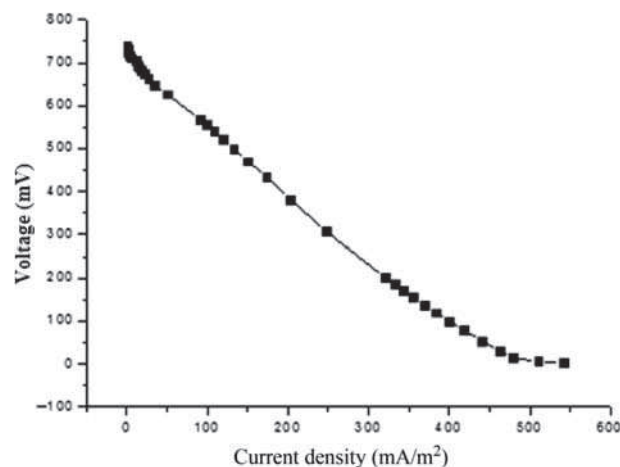


Figure 9. Polarisation curve of the Microbial Fuel Cell.

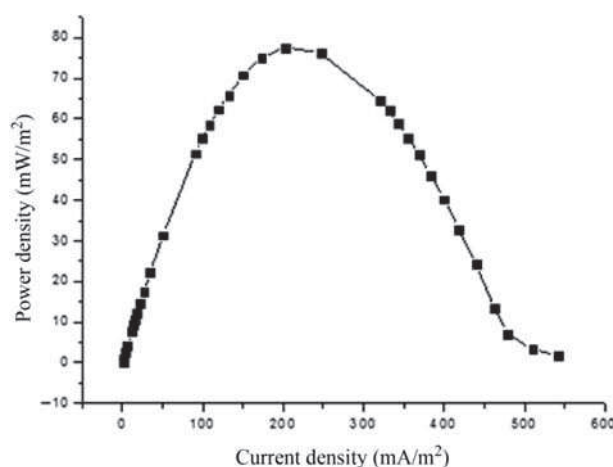


Figure 10. Power density curve of the Microbial Fuel Cell using different values of the resistance.

appears followed by a linear part. However, after the second inflexion point, the voltage keeps constant and may vanish if a higher resistance is used (Figure 9). Compared to the HFC, the current density of our MFC is relatively very low.

As predicted by the literature, the power density increases with increasing values of current density, reaches a maximum of about  $80 \text{ mW/m}^2$ , and then decreases (Figure 10). However, it does not vanish for the same reason cited above. Moreover, Li *et al.* [38] found a relatively low power density although they used the modified carbon felt anode with polyaniline ( $30 \text{ mW/m}^2$ ) and resistance values within  $100\text{--}10\,000 \Omega$ . We think that after 17 days of operation of our MFC, the microorganisms adhere well on to the surface of the anode and as a result allow a maximum oxidation of the acetate (fuel). It results, therefore, in a relatively high energy production.

#### 4. Conclusion

The current–voltage and transport number measurements highlight the good proton conduction of the Nafion membrane, even in the presence of metal cations. This finding is well interpreted and supported by impedance spectroscopy study. The parameters studied evidence the effect of the presence of the electrolyte inside the polymer matrix of the membrane and as a result their influence on the frequency ranges within  $10\text{--}10^6 \text{ Hz}$ . At the frequency of  $1 \text{ MHz}$ , the conductivity of the membrane in the proton form is five times higher than the hydrated membrane (without electrolyte). Nafion exhibits, therefore, a high proton conductivity when hydrated, because protons can be transported via Grotthus and hopping mechanisms via  $\text{SO}_3^-$  sites. Even if the exchange sites are occupied cations, protons could always be transported by hopping via water molecules within the membrane. Besides, the membrane preserves its good proton conduction in the presence of a soil garden leachate used as a biocatalyst for oxidation at the anode. It was, therefore, tested successfully in the MFC under study. However, compared to the HFC, MFC reduces the pollution by producing relatively low current density.

### Acknowledgement

The authors acknowledge assistance from the technical staff of L.E.P.M-USTO-MB for impedance spectroscopy measurements.

### Disclosure statement

No potential conflict of interest was reported by the authors.

### Supplemental data

Supplemental data for this article can be accessed [here](#).

### References

- [1] Chaabane L, Bulvestre G, Innocent C, Pourcelly G, Auclair B. Physico-chemical characterization of ion-exchange membranes in water-methanol mixtures. *Eur Polym J.* 2006;42:1403–1416. DOI:10.1016/j.eurpolymj.2005.12.019.
- [2] Lteif R, Dammak L, Larchet C, Auclair B. Conductivite électrique membranaire: étude de l'effet de la concentration de la nature de l'électrolyte et de la structure membranaire. *Eur Polym J.* 1999;35:1187–1195.
- [3] Cercado Quezada B. Traitement de déchets issus de l'industrie agro-alimentaire par pile à combustible microbienne [PhD]. Toulouse: Université de Toulouse France; 2009.
- [4] Kreuer KD, Membr J. On the development of proton conducting polymer membranes for hydrogen and methanol fuel cells. *Sci.* 2001;185:32.
- [5] Vishnyakov A, Neimark AV. Molecular simulation study of Nafion membrane solvation in water and methanol. *J Phys ChemB.* 2000;104:4471–4478. DOI:10.1021/jp993625w.
- [6] Kyung SO, Dong HK, Seungbo P. Behaviour of water molecules in Nafion 117 for polymer electrolyte membrane fuel cell by molecular dynamics simulation. *Mol Simul.* 2008;34:1237–1244.
- [7] Eikerling M, Kharkats Y, Kornyshev AA, Volkovich YM. Phenomenological theory of electro-osmotic effect and water management in polymer electrolyte proton-conducting membranes. *J Electrochem Soc.* 1998;145:2684.
- [8] Hsu J, Lu J, Kuo Y, Tseng S. Electrical interaction between two cylinders with an ion-penetrable charged membrane in an oil/water interface. *Colloids Surf B: Biointerfaces.* 2001;21:265–272. DOI:10.1016/S0927-7765(00)00202-2.
- [9] Mauritz K, Moore RB. State of understanding of Nafion. *Chem Rev oct.* 2004;104:4535–4586. DOI:10.1021/cr0207123.
- [10] Zawodzinski TA, Springer TE, Urlbe F, Gottesfeld S. Characterization of polymer electrolytes for fuel cell applications. *Solid State Ionics.* 1993;60:199–211. DOI:10.1016/0167-2738(93)90295-E.
- [11] Damay F, Klein LC. Transport properties of Nafion composite membranes for proton-exchange membranes fuel cells. *Solid State Ionics.* 2003 Sep;162-163:261–267. DOI:10.1016/S0167-2738(03)00238-8.
- [12] Gebel G. Structural evolution of water swollen perfluorosulfonated ionomers from dry membrane to solution. *Polymer.* 2000 Jul;41:5829–5838. DOI:10.1016/S0032-3861(99)00770-3.
- [13] Gavacha C, Pamboutzoglou G, Nedyalkov M, Pourcelly G. AC impedance investigation of the kinetics of ion transport in Nafion® perfluorosulfonic membranes. *J Membr Sci July.* 1989;45:37–53. DOI:10.1016/S0376-7388(00)80843-1.
- [14] Beattie PD, Orfino FP, Vi B, Zychowska K, Ding J, Chuy C, Schmeisser J, Holdcroft SJ. *Electroanal. Chem Apr.* 2001;503:45–56.
- [15] Chuy C, Basura VI, Simon E, Holdcroft S, Horsfall J, Lovell KV. Ionic conductivity of proton exchange membranes. *J Electrochem Soc.* 2000;147:4453.
- [16] Choi P, Jalani NH, Datta R. Thermodynamics and proton transport in Nafion II. Proton diffusion mechanisms and conductivity. *J Electrochem Soc.* 2005;152:123.
- [17] Liu D, Hickner MA, Case SW, Lesko JJ. Relaxation of proton conductivity and stress in proton exchange membranes under strain. *J Eng Mater Technol.* 2006;128:503.

- [18] Okada T, Xie G, Gorseth O, Kjelstrup S, Nakamura N, Arimura T. Ion and water transport characteristics of Nafion membranes as electrolytes. *Electrochim Acta*. 1998;43:3741–3747. DOI:10.1016/S0013-4686(98)00132-7.
- [19] Lage LG, Delgado PG, Kawano Y. Vibrational and thermal characterization of Nafion® membranes substituted by alkaline earth cations. *Eur Polym J*. 2004;40:1309–1316. DOI:10.1016/j.eurpolymj.2004.02.021.
- [20] Hamani H, Bouamrane R, Kameche M, Innocent C, Derriche Z. Transport number and current voltage of a cation exchange membrane equilibrated in aqueous and organic solutions. *Phys Chem Liq*. Taylor and Francis Publisher. 2013 May; 51:265–280. DOI:10.1080/00319104.2010.527840.
- [21] Rubinstein I. Electroconvection at an electrically inhomogeneous permselective interface. *Phys Fluids A*. 1991;3:2301.
- [22] Mafé S, Manzanares JA, Ramirez P. Modelling of surface vs. bulk ionic conductivity in fixed charge membranes. *Phys Chem*. 2003;5:376–383.
- [23] Xu F, Innocent C, Bonnet B, Jones DJ, Rozière J. Chemical modification of perfluorosulfonated membranes with pyrrole for fuel cell application: preparation, characterisation and methanol transport. *Fuel Cells*. 2005;5:398–405. DOI:10.1002/(ISSN)1615-6854.
- [24] Sístat P. Apports des techniques électriques de relaxation à la compréhension des phénomènes de transport de matière dans un système membrane ionique-solution [PhD]. Montpellier: université Montpellier 2; 1997.
- [25] Choi J-H, Lee H-J, Moon S-H. Effects of electrolytes on the transport phenomena in a cation-exchange membrane. *J Colloid Interface Sci*. 2001;238:188–195. DOI:10.1006/jcis.2001.7510.
- [26] Barragán VM, Ruíz-Bauzá C. Current–voltage curves for a cation-exchange membrane in methanol–water electrolyte solutions. *J Colloid Interface Sci*. 2002;247:138–148. DOI:10.1006/jcis.2001.8065.
- [27] Chapotot A. Membranes échangeuses de cations à haute permselectivité au proton [PhD]. Montpellier: université Montpellier II; 1994.
- [28] Servage R. Etude du comportement des membranes échangeuses d'ions du type polystyrene-sulfonate en présence de différents cations [PhD]. Grenoble: université scientifique et médicale de Grenoble; 1973.
- [29] Izutsu K. *Electrochemistry in nonaqueous solutions*. 2nd ed. [Revised and Enlarged Edition]. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; 2009, Reprint (2011).
- [30] Berdous D. Optimisation des paramètres de transfert et étude des mécanismes de transport lors de dialyses hybrides [PhD]. algérie: université de science et de la technologie mohamed bodiaf USTHB-Algeria; 2003.
- [31] Austin D, Kumar RV. Ionic conductivity in hydrogels for contact lens applications. *Ionics*. 2005;11:262–268. DOI:10.1007/BF02430387.
- [32] Feina X. Caractérisation, application et modification de membranes échangeuses d'ions en milieu hydro-organique et organique [PhD]. Montpellier: université de Montpellier 2; 2004.
- [33] Boulehdid H. Elaboration et caractérisation d'une membrane cationique monosélective par modification chimique d'un film ETFE [PhD]. Bruxelles: Université libre de Bruxelles; 2008.
- [34] He Z, Angenent LT. Application of bacterial biocathodes in microbial fuel cells. *Electroanalysis*. 2006;18:2009–2015. DOI:10.1002/(ISSN)1521-4109.
- [35] Logan B, Regan J. Electricity-producing bacterial communities in microbial fuel cells. *Trends Microbiol*. 2006;14:512–518. DOI:10.1016/j.tim.2006.10.003.
- [36] Cercado Quezada B, Delia M-L, Bergel A. Treatment of dairy wastes with a microbial anode formed from garden compost. *J Appl Electrochem*. 2010;40:225–232. DOI:10.1007/s10800-009-0001-5.
- [37] Degrenne N, Allard B, Buret F. Récupération de l'énergie électrique produite par les piles à combustibles microbiennes. [Research Report]. Lyon: CNRS-Université de Lyon; 2011.
- [38] Li C, Zhang L, Ding L, Ren H, Cui H. Effect of conductive polymers coated anode on the performance of microbial fuel cells (MFCs) and its biodiversity analysis. *Biosens Bioelectron*. 2011;26:4169–4176. DOI:10.1016/j.bios.2011.04.018.