الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

جامعة وهران للعلوم و التكنولوجيا نججًد بوضياف



THÈSE En vue de l'obtention du Diplôme de Doctorat

Présentée par : ZERROUKI Aicha épse BOUMEZOURA

Intitulé

Elaboration d'électrodes catalytiques à base du complexe métallique [BS-Fe], Application dans les piles à combustible microbiennes.

Faculté :	Chimie
Département :	Chimie Organique Industrielle
Domaine :	Science et Technologie
Filière :	Chimie
Intitulé de la Formation :	Industrie Chimique et Pharmaceutique

Devant le Jury Composé de :

Membres de Jury	Grade	Qualité	Domiciliation
DAOU Mortada	Professeur	Président	U.S.T.O M.B
ILIKTI Hocine	Professeur	Encadrant	U.S.T.O M.B
BENTOUAMI Abdelhadi	Professeur		Université de Mostaganem
AZIZ Abdellah	Professeur	Examinateurs	Université de Mostaganem
HADJ YOUCEF Mohammed	MCA		U.S.T.O M.B
KAMECHE Mostefa	Professeur	Invité	U.S.T.O M.B

Année Universitaire : 2018/2019

Dédicaces

A mes parents

A mon époux

A mes beaux parents

A quí est ma raíson de vívre mon enfant « Adem »

A mes sœurs, mon frère, mes belles sœurs, mes beaux

frères, mes grandes mères, mes amís et à toute ma

famílle

Aícha ZERROUKI

Remerciement

En premier lieu, je remercie **ALLAH** le tout puissant pour nous avoir éclairé les chemins du savoir et de la sagesse, et nous avoir permis de mener à bout ce travail.

Cette thèse est l'aboutissement de plusieurs années d'étude réalisées au sein du laboratoire de chimie et d'électrochimie des complexes métallique à l'université des sciences et de la technologie Mohamed Boudiaf d'Oran ainsi qu'au laboratoire de génie chimique et environnemental à l'université polytechnique de Cartagena(Espagne).

La réalisation d'un tel travail n'aurait jamais été possible sans le soutien et les efforts réunis de plusieurs personnalités, auxquels j'assure ma profonde reconnaissance et toute ma gratitude.

Je tiens en premier lieu à exprimer mes plus vifs remerciements à mon directeur de thèse, Mr ILIKTI Hocine, Professeur à l'USTO pour l'encadrement remarquable qu'il a dispensé durant toute la durée de ma thèse. C'est grâce à son soutien indéfectible que mon travail a pu être tiré vers le haut. Merci pour toutes ces années de travail intelligent et productif.

Je souhaite adresser mes vifs remerciements et exprimer toute ma forte reconnaissance et ma sincère gratitude au Mr KAMECHE Mostefa, Professeur à l'USTO pour avoir apporté une contribution active à l'encadrement de ce travail, avec toute l'expérience qui est la sienne. Je tiens à le remercier pour ses qualités humaines, ainsi que pour la patience et la bienveillance dont il a fait preuve à mon égard, durant ces deux dernières années.

Un remerciement spécial à Mr **BENABDELLA Tayeb**, Professeur à l'USTO et directeur du Laboratoire de Chimie et d'Electrochimie des Complexes Métalliques (LCECM), de m'avoir accueilli dans son laboratoire et pour ses encouragements et ses qualités humaines.

Ma gratitude va aussi à toute l'équipe du laboratoire de génie chimique et environnemental à l'université polytechnique de Cartagena, Professeur Francisco José HERNANDEZ FERNANDEZ, Professeur Antonia Perez DE LOS RIOS, Docteur Victor Manuel ORTIZ MARTINEZ et surtout Docteur Maria José SALAR GARCIA pour l'attention et l'aide qu'ils m'ont apportées, ainsi que pour les conseils avisés qu'ils m'ont prodigués tout au long de mon travail.

Je remercie les membres du jury pour le temps et l'attention qu'ils ont bien voulu prêter à mon travail.

J'adresse mes respectueux remerciements à Mr DAAOU Mortada, professeur à l'USTO, de m'avoir fait l'honneur de présider le jury de ce travail.

Je suis très honoré de la présence de Mr. **BENTOUAMI Abdelhadi**, Professeur à l'université de Mostaganem, de Mr **AZIZ Abdellah** Professeur à l'université de Mostaganem et Mr **HADJ YOUCEF Mohamed** maitre de conférences A à l'USTO et les remercie pour l'intérêt qu'ils ont accordé à ce travail ainsi que pour avoir accepté de siéger dans ce jury de thèse. Leurs remarques et leurs fructueux commentaires sur ce travail seront autant de pistes à creuser et à explorer dans l'avenir.

Mes remerciements les plus sincères vont également aux Docteurs AIT AMER Ahcene et BOUKERERIS Saadia pour leurs aides précieuses, Je voudrais témoigner ici de leurs disponibilités et de leurs qualités aussi bien scientifiques qu'humaines.

Merci infiniment à Melle **ELGOUTNI lahouaria**, notre technicienne de laboratoire LCECM qui m'a à un moment ou à un autre donné un coup de main pour la réalisation de ce projet.

Je remercie aussi Mme **REFFAS H.**, Mr **MORSLI A.**, Mr **SAHRAOUI F.**, Mme **HADJ KADDOUR Z.**, pour leurs aides à la réalisation de ce travail.

Merci à tout mes amis pour leurs discussions intéressantes mais très souvent intrigantes pour moi qui ont égayé mes journées longues et fatigantes. Grâce à vous je ne mourrai pas «ignorante»! Un merci tout spécial à Nesrine avec qui je découvre tous les jours la beauté de l'amitié véritable. Merci à Abdelkader, Hanaa, Meriem, Ibtissem, Samah, Sihem, Meriem, Wassila, les 3 Nadia, Fatiha, Souhila, pour les nombreux moments sympas que nous avons organisés en dehors de l'ambiance tendue du boulot.

Je tiens tout particulièrement à remercier mes parents qui m'ont toujours soutenue et eu confiance en moi, merci mes beaux parents, mon frère, mes sœurs, mes belles sœurs, mes beaux frères, mes nièces, mes neveux, mes grandes mères, mes oncles, mes tantes.....) Merci de m'avoir soutenu toutes ces années, j'espère répondre à vos attentes. Mes derniers remerciements – et non des moindres – vont enfin à mon époux Mahieddine, qui m'a permis de ne jamais dévier de mon objectif final. Merci pour l'amour qu'il m'a démontré pendant toutes ces années, me permettant de me construire comme chercheur.

Cette liste n'est bien sûr pas exhaustive, aussi je remercie tous ceux qui de près ou de loin ont contribué à la réalisation de ce travail.

Aícha ZARROUKI

TABLE DES MATIERES

ntroduction générale1

Chapitre I : Généralités sur les électrodes modifiées

I.1. INTRODUCTION
I.2. LE SYSTEME ELECTROCHIMIQUE
I.2.1. Généralités et définitions6
I.2.2. Modes de transport
I.3. DETERMINATION DE LA CARACTERISTIQUE D'UNE ELECTRODE
I.4. TYPES D'ELECTRODES
I.4.1.Electrodes de travail
I.4.1.1. Les métaux
I.4.1.2.Matériaux non métalliques13
I.4.1.3. Matériaux organiques13
I.4.2.Electrodes de référence14
I.4.3.Electrodes auxiliaires
I.5.ELECTRODES MODIFIEES
I.6. ETUDE DE LA COMPLEXATION PAR VOLTAMETRIE CYCLIQUE 16
I.6.1. Influence de la complexation sur la réduction16
I.6.2. Détermination des constantes physico-chimiques a partir de l'oxydation
Anodique des métaux en présence des réactifs complexants18
I.6.3. Applications des bases de Schiff et de leurs complexes
I.6. 4. Applications des complexes des bases de Schiff en catalyse
I.7. LES DIFFERENTS TYPES D'ELECTRODES MODIFIEES
I.7.1. Electrodes modifiées par un film de polymères
I.7.2. Electrodes modifiées par un dépôt métallique
I.7.3.Métaux déposés sur la soie

I.7.4.Métaux déposés sur des supports inorganiques	. 30
I.7.4.1. Les méthodes de dépôt des métaux sur des supports inorganiques	. 30
I.8. CHOIX D'ELECTRODE	. 31
I.9. REFERENCES	.32

Chapitre II : Les piles à combustible

II.1. INTRODUCTION
II.2. L'ELECTROCHIMIE
II.2.1. Les cellules électrochimiques
II.2.2. Types de cellules électrochimiques
II.2.2.1. Cellule électrolytique
II.2.2.2. Les cellules voltaïques ou cellules galvaniques (piles)
II.3. LES PILES A COMBUSTIBLE
II.3.1. Définition
II.3.2. Fonctionnement
II.3.3. Les différents types de pile à combustible [6] 40
II.3.3.1. AFC (Alcaline Fuel Cell)
II.3.3.2. PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell)
II.3.3.3. DMFC (Direct Méthanol Fuel Cell)
II.3.3.4. PAFC (Phosphoric Acide Fuel Cell)
II.3.3.5. MCFC (Molten Carbonate Fuel Cell) :
II.3.3.6. SOFC (Solid Oxid Fuel Cell):
II.3.3.7. Pile à combustible microbienne
II.4. CONCLUSION
II.5. REFERENCES

Chapitre III : Protocoles expérimentaux et techniques de caractérisations

III.1. PRODUITS ET REACTIFS UTILISES	
III.2. TECHNIQUES GENERALES	69
III.2.1. Point de fusion	69
III.2.2.La spectroscopie infrarouge transformé de fourrier (FTIR)	70
III.2.3. La spectroscopie d'absorption atomique	70
III.2.4. Le microscope électronique a balayage	71
III.2.4.1. Analyse EDS	72
III.2.5. Analyse thermique gravimétrique et différentielle (ATGATD)	72
III.2.6. Voltammétrie cyclique	72
III.2.6.1. Principe de fonctionnement	73
III.2.7. Spectroscopie d'impédance électrochimique	74
III.2.7.1. Principe de fonctionnement	75
III.2.8. La Demande Chimique en Oxygène (DCO)	
III.3. CONCEPTION DES PILES A COMBUSTIBLES MICROBIENNES	
III.3.1. PCM mono compartiment cathode à air	78
III.3.1.1. Membrane utilisée à base de liquide ionique	79
III.3.2. PCM double compartiment	79
III.3.2.1. les membranes échangeuses d'ions Nafion et AMX	
III.3.2.2.Préparation d'inoculum microbien	
III.3.3. PCM mono compartiment sans membrane	
III.4. REFERENCES	83

Chapitre IV : Elaboration des électrodes modifiées

IV.1. INTRODUCTION

Table des matières

IV.2. ELECTRODE DE NICKEL RANEY	
IV.2.1. Généralités sur le Nickel de Raney	
IV.2.2. Elaboration d'électrode de nickel Raney	
IV.2.3. Caractérisation d'électrode de Ni-Ra	
IV.2.3.1. SEM-EDX	
IV.2.3.2. Voltammétrie linéaire	
IV.3. ELECTRODE DE COMPLEXE [Fe-BS]	
IV.3.1. Généralité sur les bases de Schiff	
IV.3.1.2. Propriétés complexantes des bases de Schiff	
IV.3.2. Elaboration d'électrode91	
IV.3.2.1. Synthèse du complexe [Fe-BS]91	
IV.3.2.2. Mécanisme de réaction de condensation91	
IV.3.3. Caractérisation de complexe [Fe-BS]	
IV.3.3.1. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	
IV.3.3.2. Analyse thermique gravimétrique et différentielle (ATGATD)	
IV.3.3.3. Voltammetrie cyclique	
IV.3.3.3. SEM-EDX	
IV.3.4. Elaboration d'électrode du complexe [Fe-BS]100	
IV.4. RÉFÉRENCES	
Chapitre V: Application des électrodes modifiées dans les piles à combustible microbiennes	
V.1. INTRODUCTION	
V.2. INFLUENCE DE LA NATURE DE L'ELECTRODE	
V.2.1. Evolution de la force électromotrice des PCMs d'électrode de Ra-Ni et de complexe[FeBS]	

	100
V.2.2. Courbes de polarisation	 106

Table des matières

V.2.3. Courbes de puissance107
V.2.4. La demande chimique en oxygène110
V.3. INFLUENCE DES MEMBRANES
V.3.1. Détermination des numéros de transport de contre-ions par la méthode de Hittorf
V.3.2. Evolution de la force électromotrice (EMF) des PCMs Nafion, AMX et de
cellules mono-compartiment117
V.3.3. Caractéristiques électrochimiques du PCM118
V.3.4. Etude de Microscopie à balayage électronique121
V.3.5. Voltammétrie cyclique et spectroscopie d'impédance des bioanodes123
V.4. EFFETS DU pH SUR LES PERFORMANCES DU PCM 125
V.5. REFERENCES
Conclusion générale131
Liste des figures135
Liste des tableaux141
Annexe : publications143

PCM	Pile à combustible microbienne
CMX	Membrane échangeuse de cations
MEC	Cellule d'électrolyse microbienne
AEM	Membrane échangeuse d'anions
CEM	Membrane échangeuse de cations
DCO	Demande chimique en oxygène
AMX	Membrane échangeuse d'anions
CME	Electrode chimiquement modifiée
ESH	Electrode standard à hydrogène
ECS	Électrode au calomel saturée en KCl
ENH	Electrode normale à hydrogène
TMFE	Mince electrode au mercure
ASV	Voltampérométrie par redissolution anodique
Μ	Métal
L	Ligand
DMSO	Diméthyl Sulfoxyde
HEC	Hydrogénation électrocatalytique
AFC	Piles à combustible alcalines
PEMFC	Piles à membrane échangeuse de protons
DMFC	Piles directes au méthanol
PAFC	Piles à acide phosphorique
MCFC	Piles à carbonate fondu
SOFC	Piles à oxyde solide
Р	Puissance en watt
U	Tension en volt
Ι	Intensité en ampère
Μ	Mol/l
UV	Ultra violet
3	Coefficient d'extinction spécifique
1	Longueur de la cuve
b	Trajet optique

Abréviations et acronymes

SEM	Microscope électronique à balayage
EDX	Energy dispersive X-ray
ATG	Analyse thermogravimétrique
ATD	Analyse thermique différentielle
EIS	Impédance électrochimique
Rad	Radiant
Hz	Hertz
MTOA ⁺	Méthyltrioctylammonium
PVC	Polychlorure de vinyle
THF	Tetrahydrofurane
DCE	Dichloroéthane
IR	Infrarouge
TBAHFP	Tetrabutylammonium hexafluorophosphate
TBAP	Tetrabutylammonium perchlorate
DMF	Diméthylformamide
Ra-Ni	Raney nickel
EMF	Force électromotrice
R _{ct}	Résistance de transfert de charge
CF	Feutre de carbone
[Fe-BS]	Complexe de fer-base de Schiff
EA	Electroactif

INTRODUCTION GENERALE

L'énorme augmentation de la consommation mondiale en terme d'énergie et son coût élevé ces dernières années, ont provoqué une crise énergétique mondiale. Plus de 80% de l'approvisionnement mondial en énergie primaire provient de sources non renouvelables (combustibles fossiles). Plusieurs études soutiennent que les sources naturelles seront épuisées dans un siècle pour le charbon et même plus tôt comme dans le cas du pétrole **[1]**.

Ainsi, de nombreux chercheurs ont concentré leurs efforts sur le développement de technologies alternatives pour produire de la bioénergie. Les piles à combustible occupent une place de choix dans ce domaine. on peut citer, à titre d'exemple, la pile Alcaline Fuel Cell (AFC), Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC), Direct Méthanol Fuel Cell (DMFC), Phosphoric Acide Fuel Cell (PAFC), Molten Carbonate Fuel Cell (MCFC) et Solid Oxid Fuel Cell (SOFC), et enfin les piles à combustible microbiennes (PCM). Ces dernières microbiennes (PCM) ont connues les avancées les plus importantes dans ce domaine, car elles sont capables de produire de l'électricité à partir d'un large éventail de déchets, y compris les eaux usées domestiques et industrielles **[2, 3, 4].**

En effet, le potentiel de cette technologie pour la production simultanée de la bioénergie et l'élimination des déchets (la matière organique des eaux usées) a été largement démontré. De plus, de nouvelles applications des PCM apparaissent, comme leurs utilisations dans l'élimination des métaux lourds et des composés organiques volatils des effluents **[5,6]**.

Une PCM comprend généralement une chambre anodique dans laquelle les microorganismes oxydent la matière organique contenue dans les déchets utilisés comme combustible. Les électrons libérés par le processus métabolique sont transférés à l'électrode anodique, généralement faite de matériaux carbonés, et atteignent la cathode par un circuit externe. La cathode est également souvent à base de matériaux carbonés revêtus d'un catalyseur tel que le platine **[4,7]**. Le catalyseur favorise la réduction des protons les électrons provenant de l'anode pour produire de l'eau. De nombreuses conceptions de PCM ont été développées ces dernières années, en particulier, la configuration mono chambre cathode à air, car elles offrent des performances supérieures à celles des configurations à chambre double et facilitent la mise à l'échelle de cette technologie **[4]**.

Malgré les avantages de cette technologie prometteuse, certains paramètres doivent être épuisés pour permettre son application à grande échelle. Le principal problème est l'utilisation de catalyseurs coûteux tels que les métaux nobles, qui sont utilisés pour obtenir des performances élevées. De nombreux progrès ont été réalisés dans ce domaine et, récemment, de nouveaux catalyseurs ont été étudiés et qui se caractérise par un faible coût [4].

En effet, Parmi les matériaux les plus prometteurs figurent les oxydes de manganèse et les chélates de fer et de cobalt **[8].** Lu et al. **[9]** ont étudié différents dioxydes de manganèse (α -MnO₂, β -MnO₂ et γ -MnO₂) associés à des nanotubes de carbone dans des PCM mono chambre cathode à air. Le meilleur résultat a été obtenu avec le β -dioxyde, conformément aux données rapportées par Zhang et al. **[10],** qui utilisaient du graphite au lieu de nanotubes de carbone. D'autres alternatives sont des composites de cobalt-carbone tels que des chélates de cobalt et des composites d'oxyde de cobalt-CoPc supportés sur du noir de carbone. Plusieurs auteurs ont étudié les performances des PCMs en utilisant la cobalt-naphtalocyanine et cobalte-porphyrine sur le noir de carbone comme matériau de support. Les résultats obtenus avec le complexe naphtalocyanine étaient similaires à ceux obtenus avec le carbone / Pt **[11,12].** Tous ces travaux démontrent l'intérêt scientifique récent pour l'optimisation de cette technologie.

Les membranes sont aussi un problème important à considérer dans l'élaboration des PCMs. En effet, les membranes échangeuses d'ions sont maintenant largement utilisées comme séparateurs dans les piles à combustible, car elles permettent un transport d'ions sélectif entre l'anolyte et le catholyte. La présence d'un solvant miscible modifie les propriétés de transport de la membrane. En effet, la mobilité des protons à travers la membrane échangeuse de cations (CMX) diminue fortement avec la présence du solvant à l'intérieur de la membrane, tandis que celle du métal reste inchangée.[13] La membrane modifiée a une conductivité ionique élevée et une faible résistance électrique, et est donc très pratique dans les piles à hydrogène et à méthanol direct pour produire de l'énergie propre et préserver l'environnement de la pollution [14, 15]. De nombreuses études ont montré que les cellules d'électrolyse microbiennes (MECs) utilisant une membrane échangeuse de cations (CEM) [16].

Dans ce contexte, et à la lumière de ces données bibliographiques, Le présent travail a pour objectif, l'étude de l'activité de deux matériaux non coûteux comme catalyseurs cathodiques dans les PCMs. Le premier matériau est le nickel Raney commercial, dont la structure macroporeuse tridimensionnelle ouverte offre d'excellentes propriétés électrochimiques et une grande surface. De plus, cet alliage nickel-aluminium est caractérisé

par une grande stabilité et une activité catalytique élevée. Le deuxième matériau est un nouveau complexe base de Schiff (fer /n-phénylènedenparaéthoxy aniline) préparé et testé comme catalyseur. Ce nouveau complexe facile à synthétiser, connu également par sa grande stabilité, un facteur clé pour le fonctionnement correcte comme cathode dans une PCM.

Les deux catalyseurs ont été testés dans des PCMs mono chambre cathode à air et leurs performances ont été évaluées en termes de puissance de sortie et d'élimination de la demande chimique en oxygène (DCO).

De plus, nous étudions dans le présent travail les propriétés de transport des membranes échangeuses d'ions appliqué en tant que séparateurs dans une pile à combustible microbienne, où l'activité bactérienne est très impliquée. Ainsi, les performances des PCMs utilisant la membrane échangeuse de cations Nafion et la membrane échangeuse d'anions AMX ont été comparées entre elles. Leurs efficacités énergétiques ont donc été testées contre des piles à combustible à un compartiment. Nous signalons qu'à notre connaissance aucun article ne mentionne l'utilisation du complexe [Fe-BS] comme cathode catalytique dans une PCM.

Outre l'introduction générale qui cible l'intérêt et la problématique de notre travail réalisé, le contenu de ce mémoire sera agencé autour de cinq chapitres. La première partie est réservée à l'étude bibliographique. Elle contient deux chapitres dont le premier évoque les généralités sur les électrodes modifiées, et le second est réservé aux rappels bibliographiques des piles à combustible.

Dans le troisième chapitre, consacré à la partie expérimentale, il sera d'abord question des différents techniques et appareillages utilisés pour la caractérisation des électrodes élaborées. Nous décrirons ensuite les protocoles opératoires ayant été adoptés pour la configuration des piles à combustible microbiennes.

Les principaux résultats obtenus dans le présent travail seront enfin discutés dans le quatrième et le cinquième chapitre. Dont le quatrième chapitre concerne l'élaboration de deux électrodes modifiées et leur caractérisation par les différentes méthodes. Le cinquième chapitre est enfin réservé à l'application de ces électrodes élaborées dans les piles à combustible microbiennes comme cathodes. L'influence de la membrane (cationique et anionique) et du pH du milieu sur les PCMs a été également étudié.

Une conclusion générale viendra enfin clore l'ensemble du travail réalisé, résumant ses principaux résultats et dégageant quelques perspectives à venir.

REFERENCE :

- [1] S. Shafiee, E. Topal, Energ Policy. 2009.
- [2] MC. Potter, Electrical, Proceedings of the Royal Society of London, 1911.
- [3] B.E. Logan, B. Hamelers, R. Rozendal, et al. Environmental Science & Technology, 2006.
- [4] F.J. Hernández-Fernández, A.P. de los Ríos, M.J. Salar-García, et al. fuel process technology. 2015.
- [5] R. Kumar, L. Singh, A.W. Zularisam, et al. International Journal Renewable Energy Research. 2018.
- [6] S. Zhang, J. You, C. Kennes, et al. Chemical Engineering Journal, 2018.
- [7] V.B. Oliveira, M. Simões, L.F. Melo, et al. Biochemical Engineering Journal, 2013.
- [8] E. Antolini, Biosens Bioelectron. 2015.
- [9] M. Lu, S. Kharkwal, H.Y. Ng, et al. Biosensors Bioelectronics . 2011.
- [10] L. Zhang, C. Liu, L. Zhuang, et al. Biosensors Bioelectronics. 2009.
- [11] J.R. Kim, J.Y. Kim, S.B. Han, et al. Bioresource Technology, 2011.
- [12] B. Liu, C. R. Bruckne, Y. Lei, et al. Journal of Power Sources. 2014.
- [13] C. Innocent, P. Huguet, J.L. Bribes, G. Pourcelly, M. Kameche, Physical Chemistry Chemical Physics, 2001.
- [14] F. Xu, C. Innocent, B. Bonnet, D.J. Jones, J. Rozière, Fuel Cells 2005.
- [15] R. Rousseau, Production de biohydrogéne par électro-catalysemicrobienne. Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, 2013.
- [16] T.H.J.A. Sleutels, H.V.M. Hamelers, R.A. Rozendal, C.J.N. Buisman, International Journal of Hydrogen Energy 2009.

CHAPITRE I Généralités sur les électrodes modifiées

I.1. INTRODUCTION

Une électrode chimiquement modifiée est un conducteur électrique (un métal) dont la surface est modifiée par différentes fonctions chimiques. Les CME sont modifiés en utilisant des procédés avancées en ajoutant un film mince ou une couche de certains produits chimiques pour changer les propriétés du conducteur en fonction de sa fonction ciblée [1].

Avec une électrode modifiée, la réaction catalytique est réalisée par l'intermédiaire d'une substance (couple redox) greffée sur la surface métallique en transférant des électrons de l'électrode à un réactif, ou un substrat de réaction **[2]**.

La modification des surfaces des électrodes a été l'un des domaines de recherche les plus actifs en électrochimie depuis 1979, permettant de contrôler la façon dont les électrodes interagissent avec leur environnement [1].

I.2. LE SYSTEME ELECTROCHIMIQUE

I.2.1. Généralités et définitions

Un système électrochimique est constitué d'un conducteur électronique (métal) au contact d'un conducteur ionique. Dans notre cas, ce conducteur ionique est une solution électrolytique (ou électrolyte) constituée d'un sel dissout dans un solvant aqueux ou organique. La surface de contact entre ces deux conducteurs est de grande importance puisqu'elle est le siège des différentes interactions électroniques. Elle est appelée l'interface électrochimique.

Une réaction électrochimique correspond au passage d'un électron à travers l'interface métal solution et permet le passage du courant électrique entre les deux électrodes à travers la solution. Cette réaction inclut les réactifs, les produits et les électrons. Les réactifs et les produits peuvent être l'électrode ou les molécules contenues dans l'électrolyte **[3]**. Lorsque le métal transmet un électron à une molécule, on parle de réduction. Lorsque la

v Ox+ne[•] v'Red (1)

molécule transmet un électron au métal, c'est une oxydation [Equation (1)].

Ox représente l'espèce oxydante et Red correspond à l'espèce réductrice v et v' sont les coefficients stœchiométriques relatifs aux espèces oxydantes et réductrices respectivement. n est le nombre d'électrons échangés au cours du processus. L'ensemble de ces réactions donne un couple électrochimique appelé couple « oxydo-réducteur ». La relation de Nernst relie le potentiel thermodynamique E (à l'équilibre), de l'électrode de travail, mesuré par rapport à l'électrode standard à hydrogène (ESH) aux activités de l'espèce oxydante et de l'espèce réduite du couple Ox/Red :

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}^{\circ} + \frac{\mathbf{RT}}{\mathbf{nF}} \ln \frac{[\mathbf{Ox}]^{\mathbf{a}}}{[\mathbf{Red}]^{\mathbf{b}}}$$
(2)

Avec E° est le potentiel standard, R est la constante molaire des gaz parfaits (R=8.314 J.mol⁻¹. K⁻¹), T est la température (K), n est le nombre d'électron(s) échangé(s) lors de la réaction électrochimique, F est la constante de Faraday (F=96484.5 C.mol⁻¹).

Lorsque le potentiel de Nernst est inférieur au potentiel standard E° du couple, la polarisation est dite cathodique et l'électrode de travail est la cathode. Le cas inverse donne une polarisation anodique, l'électrode devient l'anode.

Avant de participer au transfert de charge de la réaction électrochimique, les réactifs participent à plusieurs étapes qui peuvent être rassemblées en deux groupes: le transfert de l'espèce de la solution vers l'électrode (transfert de masse) et les réactions physico-chimiques susceptibles d'intervenir avant le transfert d'électrons. S'en suit le mécanisme inverse pour le produit de la réaction électrochimique, c'est-à-dire éventuellement d'autres transformations physico-chimiques et enfin le transfert de l'électrode vers la solution [4].

La réaction électrochimique comporte plusieurs étapes. Considérons une espèce sous sa forme oxydée et ensuite réduite à la cathode. Ces étapes sont indiquées sur la Figure I.1.



Figure I.1: Différentes étapes d'une réaction électrochimique [4].

I.2.2. Modes de transport

Le transport des espèces présentes dans la solution vers l'interface électrode /électrolyte, au lieu du transfert d'électrons, est dû à la somme de trois contributions: la diffusion, la convection et l'électromigration [4]:

a) La convection est assuré par un gradient de température, de pression ou d'agitation mécanique. L'agitation ou le chauffage de la solution électrolytique assure donc un mouvement convectif entre la solution et l'électrode. Néanmoins, à cause des forces de frottement visqueux, la convection ne permet pas d'assurer le transfert des espèces jusqu'à la surface de l'électrode. La couche non agitée au voisinage de l'électrode est appelée couche limite de diffusion. Le transfert des espèces y est assuré grâce au phénomène de diffusion.

b) La diffusion: ce mode de transport concerne toutes les espèces. Les particules se déplacent sous l'effet de l'agitation thermique. Ce déplacement ou mouvement brownien dépend du rayon hydrodynamique des espèces considérées, de la viscosité du milieu dans lequel elles se trouvent et de la température. La diffusion d'une espèce peut également être observée lorsque sa concentration est différente d'un endroit à un autre dans la solution. Elle dépend de la différence de potentiel chimique entre ces deux zones. Ce transport est décrit par les lois de Fick.

c) La migration ne concerne que les espèces chargées électriquement. Elle est due à un gradient de potentiel électrique (champ électrique) entre deux électrodes plongées dans la solution. Les espèces chargées positivement vont migrer vers l'électrode négative et inversement pour les espèces chargées négativement [5].

I.3. DETERMINATION DE LA CARACTERISTIQUE D'UNE ELECTRODE

Il s'agit d'établir la relation entre le potentiel qui représente le niveau énergétique de l'électrode et l'intensité qui est une mesure de la vitesse de réaction de transfert électronique hétérogène d'oxydation ou de réduction. Par convention les intensités d'oxydation sont comptées positivement et les intensités de réduction négativement. Les réactions électrochimiques dépendent de l'ensemble des paramètres qui régissent les réactions chimiques (T, pH, concentration de ligands...) mais aussi de paramètres liés à la nature du matériau d'électrode, à son état de surface et notamment à la présence d'espèces adsorbées. En effet, une réaction globale par exemple de réduction obéit à un mécanisme à étapes consécutives du type :

$Ox_{sol} \rightarrow Ox_{el}$	Etape (1)
$Oxel \rightarrow Oxads Etape$	Etape(2)
$Ox_{ads} + ne^{-} \rightarrow Red_{ads}$	Etape (3)
$Red_{ads} \rightarrow Red_{el}$	Etape (4)
$Redel \rightarrow Red_{sol}$	Etape (5)

Les étapes 1 et 5 sont des étapes de transport qui peuvent intervenir sur les effets de gradient de potentiel électrique (migration), de gradient de potentiel chimique (diffusion) et de gradient de vitesse du fluide (convection).

L'étape 3 représente le transfert électronique hétérogène dont la vitesse est une fonction exponentielle du potentiel avec des constantes obéissant aux (*Equation 3* et 4). Les constantes de vitesse de transfert de charge k_a et k_c à température constante font intervenir le potentiel appliqué [6]:

• Pour l'oxydation

$$K_{a} = K_{0} exp\left(\frac{\alpha nF}{RT}\right) (E_{a} - E^{0})$$
(3)

• Pour la réduction

$$K_{a} = K_{0} exp\left(\frac{-\beta nF}{RT}\right) (E_{ac} - E^{0})$$
(4)

ko (cm.s⁻¹) représente la constante intrinsèque de la vitesse de transfert électronique hétérogène. α et β sont les coefficients de transfert de charge respectivement anodique et cathodique dont la somme, pour un système redox rapide, est en général égale à l'unité.

Plus la constante intrinsèque de vitesse d'un système est élevée, plus la réaction est rapide et plus l'état d'équilibre interfacial est atteint rapidement.

Les étapes 2 et 4 sont respectivement des étapes d'adsorption et de désorption. Afin de simplifier les couplages entre les phénomènes de transfert, il est courant d'opérer avec un électrolyte support en grande concentration dont les ions ne participent pas au transfert électronique hétérogène et qui permet de négliger les phénomènes de migration des ions électroactifs. Un premier groupe de méthodes de mesure met en œuvre des solutions totalement immobiles pendant le temps de mesure ; le seul phénomène de transport est la diffusion qui peut s'étendre sur des distances importantes (diffusion semi-infinie). Le deuxième groupe repose sur une agitation de la solution de façon à produire un gradient de concentration uniforme sur toute la surface de l'électrode ; les outils les plus utilisés pour assurer un tel couplage sont l'électrode à disque tournant ou l'électrode de mercure à goutte tombante [7].

I.4.TYPES D'ELECTRODES

Tous les appareils électrochimiques sont constitués par des cellules avec ou sans séparateur de compartiment et des électrodes reliées à un générateur électrique. En raison de la complexité du comportement d'une électrode, il n'est pas possible de sélectionner un matériau d'électrode, pour un procédé donné, uniquement sur des considérations théoriques générales de cinétique électrochimique (par exemple : courant d'échange, surtension d'électrode, courbes intensité-potentiel). Donc pour effectuer une réaction électrochimique donnée, le choix des matériaux d'électrodes est important.

I.4.1.Electrodes de travail

L'électrode de travail est encore nommée électrode indicatrice, c'est à son contact que va se produire la réaction d'oxydation ou de réduction de l'analyte suite à la variation de potentiel. En règle générale, l'électrode de travail doit être stable pendant une très grande période, elle doit posséder un bon rapport signal/bruit du fond et doit être également simple à manipuler et à conditionner. De plus, les solutés à analyser doivent y développer une cinétique de réaction électrochimique rapide dans un large domaine de potentiel accessible **[8].** Elle peut être de différentes natures, c'est-à-dire réalisée avec -des matériaux conducteurs différents, tel que :

- Les métaux (mercure, platine, or, argent, cuivre ou nickel par exemple, ou des alliages);
- Les matériaux non métalliques (graphite ou carbone vitreux par exemple) ;
- Les matériaux organiques tels que les polymères conducteurs et les complexes métalliques par exemple.

L'électrode de travail utilisée pour l'analyse peut alors être choisie notamment en fonction du potentiel d'oxydation ou de réduction d'une espèce particulière que l'on souhaite analyser.

I.4.1.1. Les métaux

Un métal est un élément chimique issu le plus souvent d'un minerai doté d'un éclat particulier, bon conducteur de chaleur et d'électricité, ayant des caractéristiques de dureté et de malléabilité **[9].**

a) Electrode à goutte de mercure

Elle est encore nommée électrode indicatrice, c'est à son contact que va se produire la réaction d'oxydation ou de réduction de l'analyte suite à la variation de potentiel. Elle est très utilisée pour les dosages car elle possède de nombreuses propriétés permettant aux techniques polarographiques d'occuper une place de choix parmi les méthodes électrochimiques d'analyse. Elle trouve tout d'abord son intérêt dans la nature du métal (le mercure est liquide à température ordinaire). En effet, le mercure a l'avantage de présenter une forte surtension par rapport à la réduction des ions H⁺. Ainsi, les réactions de réduction deviennent observables et la limite négative n'est imposée que par la réduction de l'électrolyte support**[10].** La

formation des gouttes par écoulement dans un capillaire est très reproductible et la surface de l'électrode est constamment renouvelée [11]. L'oxydation du mercure impose cependant une limite d'électroactivité en oxydation proche de 0,4 V par rapport à l'ECS. Il est donc impossible d'opérer à des potentiels légèrement supérieurs. L'électrode de mercure présente néanmoins quelques inconvénients, principalement liés au fait que, la taille des gouttes change en fonction du temps [12]. Certains appareils modernes réduisent l'importance de ce problème en utilisant une série de gouttes pendantes (ou même une seule goutte) au lieu d'une succession continue [13].

b) Electrode de platine

L'électrode de platine est la plus utilisée, car elle présente une grande résistance à l'oxydation. En solution aqueuse, en absence d'oxygène dissous, l'électrode de platine permet de travailler, suivant le pH, de -1,1 V à +1 V (par rapport à l'électrode normale à hydrogène, ENH). Elle se recouvre aux potentiels positifs (E >1 V/ ENH) d'oxyde de platine qui ne se redissout qu'au dessous de 0,65 V / ENH. Elle peut, en plus, adsorber de nombreuses substances ce qui entraîne l'existence d'un courant résiduel important et des phénomènes de blocage de surface irréversible.

Quelques applications sur les électrodes de platine incluent le dosage la détermination des traces du cadmium [14], des ions argent [15], et du mercure [16].

c) Electrode d'or

L'électrode d'or présente des propriétés similaires à celle de l'électrode de platine mais est plus inerte aux potentiels positifs et permet d'atteindre des potentiels un peu plus négatifs que ceux atteints par l'électrode de platine. L'électrode d'or occupent actuellement une place importante dans le domaine électroanalytique tant pour leur performances électrochimiques en analyse organique et inorganique [17]. Plusieurs chercheurs ont montré que l'électrode d'or peut être utilisée comme un support à un film mince de mercure pour la détermination simultanée du plomb, du cadmium et du cuivre [18,19].

d) Electrodes d'argent

Les électrodes d'argent sont utilisées comme substrat pour l'électrode à film de mercure ou électrodes électroactifs. Ces électrodes possèdent une très bonne sensibilité particulièrement pour le plomb. Parmi les exemples d'application des électrodes d'argent, la détermination de concentrations nanomolaires de plomb et de cadmium dans l'eau de rivière

et potable [20] et de concentrations sub-nanomolaires de plomb dans l'eau des rivières et de l'eau potable [21].

I.4.1.2. Matériaux non métalliques

Les électrodes à base de carbone occupent une position importante dans l'électroanalyse tant par leur faible coût et leur mise en œuvre aisée que par leurs performances électrochimiques en analyses organiques et inorganiques [22, 23].

a) Electrodes à pâte de carbone (Graphite)

Les électrodes à pâte de carbone sont souvent utilisées comme capteurs dans le domaine analytique **[24].** Elles possèdent un meilleur rapport surface/volume que les gouttes de mercure **[25].** Plusieurs auteurs ont montré que l'électrode à pâte de carbone peut être utilisée comme un support à un film mince de mercure pour la détermination simultanée du plomb, du cadmium et du cuivre **[26].**

b) Electrodes de carbone vitreux

Le carbone vitreux est connu comme étant le substrat le mieux adapté à plusieurs utilisations, ce qui se justifie par la supériorité de ce matériau sur les autres types de carbone proposés [27]. Elle est plus utilisée à cause de ses excellentes propriétés mécaniques et électriques, large fenêtre de potentiel, inertie chimique (résistance aux solvants) et une performance reproductible [28]. L'amélioration de la performance analytique de l'électrode de carbone vitreux passe par un traitement de la surface d'électrode (polissage) afin de la rendre plus reproductible et plus active. Parmi les applications des électrodes de carbone vitreux, la détermination de manganèse [29] et le dosage du plomb dans le sang [30].

I.4.1.3. Matériaux organiques

Les polymères sont des matériaux qui suscitent un très grand intérêt. Leur légèreté, leur résistance, leur faible coût de production et leur facilité de transformation font que leurs domaines d'applications se sont considérablement multipliés [31]. C'est ainsi qu'en 1977, Mac Diarmid, Heeger et hirakawa ont découvert l'oxydation partielle du film du polyacétylène par l'iode mettant ainsi en évidence les propriétés de conduction du premier polymère organique conducteur : le polyacétylène. C'est la naissance des polymères conducteurs [32]. Les travaux de ces trois pionniers ont d'ailleurs été récompensés par le prix Nobel de chimie en 2000. Le terme " polymère conducteur " est aujourd'hui devenu un terme

générique qui recouvre l'ensemble des polymères conjugués, que leur conductivité soit très élevée ou pas.

I.4.2. Electrodes de référence

C'est une électrode dont le potentiel est remarquablement stable même Lorsqu'elle débite de faibles courants. Comme son nom l'indique, elle sert de référence au potentiostat afin d'appliquer une différence de potentiel exacte entre cette électrode et l'électrode de travail, et ainsi de faire varier de façon exacte et connue le potentiel appliqué à l'électrode de travail. Par le passé, l'électrode au calomel saturé était la plus souvent utilisée. Les valeurs de potentiel de référence E_{ref} par rapport à l'électrode normale à hydrogène (ENH) sont respectivement égales a 0,244V pour l'électrode au calomel (KCl _{sat}.) et à 0,197V pour celle au chlorure d'argent (KCl _{sat}.) à 25 °C. Il existe entre l'électrode de référence au calomel et l'électrode au chlorure d'argent la relation suivante: $(E_{1/2})Ag = (E_{1/2})ESC^{+}$ (-0,042), les potentiels étant exprimés en volt.

I.4.3.Electrodes auxiliaires

L'électrode auxiliaire est choisie pour que ses propriétés électrochimiques n'affectent pas le comportement de l'électrode de travail : lors de l'électrolyse, il ne doit pas y avoir de production d'espèces qui puissent atteindre l'électrode de travail et y engendrer des réactions parasites. En analyse, ce montage à trois électrodes est proposé pour minimiser les effets de la chute ohmique, ce qui a pour conséquence de diminuer la déformation des voltampérogrammes. Généralement l'électrode auxiliaire est de grande taille par rapport à l'électrode de travail de façon à ne pas limiter le courant traversant le circuit d'électrolyse. Cette électrode assure le passage du courant engendré par les réactions étudiées à l'électrode de travail.

I.5.ELECTRODES MODIFIEES

C'est dans les années 70 qu'est apparu l'intérêt de créer des électrodes modifiées **[33].** Le principe des électrodes modifiées consiste à fixer par adsorption ou par liaison covalente des espèces électroactives sur une électrode métallique ou de carbone vitreux. Les électrodes chimiquement modifiées possèdent de multiples applications en électroanalyse et électrocatalyse **[34].** Un des avantages de ces systèmes est qu'ils nécessitent l'utilisation d'une quantité minimum de réactifs, souvent coûteux, pour réaliser les analyses. Un autre avantage est la sélectivité des électrodes modifiées.

En effet, par un choix judicieux du réactif immobilisé, il est possible de contrôler la sélectivité de l'analyse. De plus, ces électrodes permettent d'augmenter la sensibilité grâce à l'étape de dépôt. Pendant cette étape d'accumulation, l'espèce cible est pré-concentrée dans un petit volume à la surface de l'électrode, ce qui permet de mesurer de très faibles concentrations. L'étape de pré-concentration est aussi une étape de séparation, extrayant l'espèce cible du milieu. Les électrodes à film mince de mercure (TMFE: Thin Mercury Film Electrode) sont préparées par l'électrodéposition des ions Hg2+ sur la surface de l'électrode à partir d'une solution mercurique. Les ions du métal à analyser présents à l'état de trace dans la solution forment un amalgame avec le mercure et sont accumulés dans le film de mercure par réduction électrochimique. La redissolution est ensuite réalisée par le retour des ions métalliques amalgamés avec le mercure vers la solution. L'électrode à film mince de mercure a été largement utilisée, combinée avec la voltampérométrie par redissolution anodique (ASV) pour la détermination des métaux lourds à l'état de trace [35]. L'électrode à film mince de mercure peut être formée sur plusieurs substrats tels que le platine [36], l'or [37] et des fibres du carbone [38]. Néanmoins, les performances d'une telle électrode sont déterminées par le soin apporté à la préparation de la surface, qui est tout d'abord polie et ensuite conditionnée électrochimiquement [39]. Ce prétraitement est non seulement délicat et fastidieux, mais il peut être responsable d'un effet de mémoire et constituer ainsi une source de contamination [40]. Ceci justifie donc l'effort réalisé actuellement pour mettre au point de nouveaux matériaux ainsi que l'intérêt suscité par les électrodes modifiées, comme en témoignent les nombreux travaux réalisés actuellement [41].

La pré-concentration des cations ou sel métalliques peut se faire selon deux types de processus : par échange d'ions ou par complexation.

a) Accumulation par échange d'ions

L'immobilisation d'un composé échangeur d'ions à la surface d'une électrode permet de collecter les ions métalliques par une réaction d'échange d'ions. La réaction d'échange peut être suivie par voltampérométrie seulement si un des ions impliqués est électroactif. Le cadmium (II) a été accumulé et déterminé avec une électrode à pâte de carbone chimiquement modifiée par une résine Dowex 50W-X8 [42] ; la réaction d'accumulation implique l'échange

entre les protons de la résine et les ions cadmium de la solution et la détermination a été faite par voltampérométrie à impulsion différentielle.

$H_2R_{surface+} Cd(II)_{solution} \rightarrow RCd_{surface+} 2 H^{+}_{solution}$

b) Accumulation par complexation

La réaction entre des ions métalliques en solution et une surface modifiée par des ligands peut entraîner la formation de complexes métalliques à la surface de l'électrode, selon la réaction :

$mLsurface + M^{{}^{n+}}solution \rightarrow MLm^{{}^{n+}}surface$

Où M_n ⁺est le cation métallique, L le ligand et m le nombre de ligands par complexe. Si le complexe est électroactif, il peut être mis en évidence par voltampérométrie.

L'électroactivité peut être le fait soit du métal soit du ligand (ligand électroactif), les deux possibilités ayant été démontrées [43].

I.6. ETUDE DE LA COMPLEXATION PAR VOLTAMETRIE CYCLIQUE

La complexation des cations métalliques, par réaction avec des ligands, a pour effet général d'abaisser la réactivité apparente des premiers vis-à-vis d'autres réactifs. Cet effet est observable par voltampérométrie sur électrode solide. Cette dernière constitue ainsi une méthode expérimentale pour l'étude de système de formation des complexes dans le cas des ions métalliques électroactifs. Une autre exploitation consiste à se servir des déplacements des courbes voltampérométriques produits par complexation pour résoudre des problèmes de sélectivité dans les déterminations analytiques des éléments métalliques [44].

I.6.1. Influence de la complexation sur la réduction

Rappelons que lorsque la réduction M^{n+} né $\rightarrow M$ est rapide, la position de la vague est caractérisée par le potentiel d'équilibre :

$$E_{eq} = E^0 + \frac{0.058}{n} \log C_{Mn+}^{sol}$$
(5)

Qui correspond au début du dépôt « pied anguleux ». Dans le cas où les ions métalliques sont complexés par un ligand L en solution, on peut admettre (si les réactions sont rapides) que la réaction s'effectue selon le processus suivant: à la surface de l'électrode, la

formation de M à partir des cations M^{n+} entraîne le déplacement de l'équilibre de complexation de ces cations dans le sens de la dissociation, et par suite la libération du Ligand L. Les gradients de $c_i^{sol} >> c_{Mn+}^{sol}$ concentration qui apparaissent par conséquent en solution pour les complexes et pour L provoquent les flux de diffusion de ces espèces vers l'électrode (pour les complexes et pour L) et à partir de l'électrode (pour L). Dans le cas où la concentration du ligand L en solution un tel processus se traduit par l'équation suivante :

$$E = E_{eq} + \frac{0.058}{n} \log\left(1 - \frac{j}{j'lc}\right)$$
(6)

Avec une densité de courant limite de diffusion du cation métallique complexé (noté ML) et

$$\frac{J_{lc}}{J_{lc}} = \left(\frac{D_{ML}}{D_{Mn+}}\right)^{1/2}$$
(7)

(Avec D_{ML} coefficient de diffusion du complexe ML et J_{lc} densité de courant limite de diffusion du cation métallique en l'absence de ligand L). On obtient ainsi la relation :

$$\Delta E_{eq} = E'_{eq} - E_{eq} = \frac{0.058}{n} \log \alpha_M$$
(8)

 α_M le coefficient de complexation du cation M^{n+} par le ligand L. Il est défini par le rapport de la concentration totale de l'ion métallique sous toutes ses formes en solution (formes complexées et cations libres) sur la concentration de la fraction non complexée du cation métallique . L'effet de la complexation du cation métallique en solution se traduit donc par le déplacement de la vague cathodique du voltamogramme d'une valeur de Δ Eeq (Figure I.2).



Figure I.2: Vagues voltampérométriques formées par réduction d'ions Mn⁺ en milieu complexant (courbe 1) et non complexant (courbe 2).

I.6.2. Détermination des constantes physico-chimiques a partir de l'oxydation Anodique des métaux en présence des réactifs complexants

Rappelons que dans le cas de l'oxydation d'un métal M électroactif selon la réaction rapide M- né $\rightarrow M^{n+}$ l'expression de l'équation est la suivante (j densités de courant) :

$$E = Cte + \frac{0.058}{n} \log j \tag{9}$$

La courbe j = f(E) ainsi obtenue est de forme exponentielle et sans limitation de courant.

Dans un électrolyte contenant un réactif complexant des ions M^{n+} , les phénomènes sont différents car les ions M^{+n} vont être transformés en complexes, au fur et à mesure de leur arrivé à l'électrode. Ce sont ces complexes qui subiront l'effet de diffusion à partir de l'électrode. Le processus global correspondant à la succession de la réaction électrochimique et de la réaction chimique est le suivant : M + i L - né — ML_i^{n+}

Deux cas peuvent être considérés. La concentration du réactif complexant L en solution est très élevée et la densité de courant reste faible. En définissent un coefficient de complexation α M, on obtient l'équation suivante :

$$E = Cte - \frac{0.058}{n} \log \alpha_M + \frac{0.058}{n} \log j$$
 (10)

Dans la mesure où l'on peut admettre l'égalité de tous les coefficients de diffusions, ce qui conduit à :

$$\Delta \mathbf{E} = \frac{0.058}{n} \log \alpha_M \tag{11}$$

Le déplacement de la courbe anodique d'oxydation de M obéit donc, comme on pouvait s'y attendre, à la même expression que celui de la vague cathodique de réduction des ions métalliques (Courbes 1 et 2, Figure I.3). La prévision de ce déplacement de potentiel d'oxydation, son interprétation en vue de la détermination du système de complexation, son exploitation à des fins pratiques ont été effectuées, comme dans le cas des vagues de réduction. Il est obtenu en calculant le logarithme du coefficient de complexation.



Figure I.3: Caractéristiques courant-potentiel en régime de diffusion stationnaire à une

électrode de métal oxydable M.

Lorsque le réactif L complexant est à faible concentration, une limitation du courant anodique d'oxydation de M se manifeste lorsque, à potentiel suffisamment élevé, la concentration du réactif L est devenue pratiquement nulle à la surface de l'électrode. Le coefficient de diffusion de L qui est alors maximal impose la valeur de courant limite de diffusion anodique d'oxydation de M (en complexe ML_i). On obtient ainsi une vague anodique correspondant au processus d'oxydation $M + i L - né \rightarrow ML_i^{n+}$ dont la première caractéristique est de présenter une hauteur proportionnelle à la concentration de L en solution (Courbe 3, Figure I.3). Au-delà du palier de courant de cette vague, aux potentiels suffisamment élevés pour que la concentration des ions Mn⁺ libres à la surface de l'électrode de métal M devienne grande, le courant recommence à croître par intervention du processus M - ne- \rightarrow Mⁿ⁺ libres, comme lorsque la solution ne contient pas L (Courbe 1, Figure II.8). On présente ici un des exemples issu des travaux de Bedioui [44] qui a étudié le complexe de Co(II) Saloph (noté Co(II)L) dans une solution DMSO + NEt4ClO4 0.1M (Courbe 1, Figure I.4). Le voltamogramme montre deux pics anodiques et deux pics cathodiques. Ces deux couples redox sont attribués aux réactions : Co(II) L/ Co(I) L (réaction rapide) et Co(I) L / Co(0) L. L'activité catalytique de ce complexe a été mis en exergue par l'ajout de chlorure de benzyle (noté RX). Ce dernier induit l'existence d'une réaction chimique irréversible entre la forme réduite $[Co(I)L]^-$ et RX.

En effet, la courbe 2 de la Figure II.9 montre deux phénomènes :

- un déplacement anodique du pic de réduction de Co(II) L ;
- la disparition du pic d'oxydation de [Co(I)L]⁻ lors du balayage retour.

Ces deux phénomènes attestent de l'existence de la réaction chimique consécutive au transfert de charge **[45]**.



Figure I.4: Etude par voltamétrie cyclique du complexe Co(II) Saloph **[44].** L'étude pratique de ces phénomènes observés en voltamétrie sera abordée en détail dans les exemples de catalyses sur nos électrodes modifiées.

I.6.3. Applications des bases de Schiff et de leurs complexes

L'intérêt suscité par la chimie des complexes organométalliques se justifie par la grande diversité et la disparité de leurs domaines d'application, qui ne cessent de se développer dans tous les domaines de la chimie et qui débordent même sur ceux de la physique, la métallurgie et la chimie bio-inorganique. Ces complexes s'avèrent posséder un large éventail d'applications industrielles, dont la synthèse de colorants, de molécules bioactives, de nouveaux matériaux organiques tels que les semi-conducteurs organiques, de cristaux liquides,... **[46,47].** Les complexes organométalliques peuvent intervenir par ailleurs, aussi bien en tant que réactifs qu'en tant que catalyseurs. C'est la liaison métal-ligand, de par sa force intermédiaire, qui régit la réactivité subtile de ces entités organométalliques.

Le procédé Monsanto permet, par exemple, de produire l'acide acétique à l'échelle de la tonne et le procédé de Ziegler-Natta s'utilise également pour produire des polymères à grande échelle **[48,49].**

En 2013, Nagajothi et all. **[50]** ont synthétisé trois complexes de fer(III) dérivés de ligands base de Schiff, obtenu par condensation de l'o-phénylènediamine, l'aldéhyde salicylique et l'isatine /2-hydroxy naphtaldéhyde / acétylacétone dans le méthanol à 70 0 C. La structure générale des trois complexes est représentée dans la figure I.5.



Figure I.5: Structures générales de trois complexes de fer non symétriques

Les complexes étudiés ont été testés contre les bactéries Staphylococcus aureus, Escherichia coli et des champignons, ces derniers confirment qu'ils sont de bons agents antibactériens et antifongiques.

A.M. Hamil et al. **[51]** ont synthétisé des complexes de Co(II) et de Cu(II) avec des bases de Schiff dérivés de o-phenylenediamine et 2-hydroxycetophenone. Ces complexes ont été caractérisés par les techniques spectroscopiques (RMN et IR) et par l'analyse élémentaire (C, H et N). Il a été trouvé que les deux ligands se lient aux centres métalliques de manière tétradentée à travers les deux atomes d'azote et les deux atomes d'oxygène (Fig. I.6). Ces complexes ont montré une meilleure activité antibactérienne par apport aux bases de Schiff non complexées.



Figure I.6: Structure de complexe de Co (II) et de Cu (II) synthétisé par Hamil et all.

F. M. Morad et all **[52]** ont préparé un complexe de nickel à base de Schiff dérivée d'un salicylaldehyde avec l'acide o-aminobenzoique. Différentes techniques d'analyses ont été

employées afin de déterminer la structure du complexe résultant. L'analyse élémentaire à montré la formation du complexe (M : L, 1 : 1) de formule [NiLOH] H2O. Les spectres IR et UV-visible, ont suggéré une géométrie plane carrée où le ligand se coordonne à l'ion Ni (II) de manière tridentée (Fig.I.7). La valeur du moment magnétique a montré un caractère diamagnétique du complexe et les mesures de la conductance molaire ont révélé la nature non électrolytique du complexe formé.



Figure I.7: Structure de complexe de Ni (II) synthétisé par Morad et all

Des complexes de Cr(III), Ti(II) et Pb(IV) avec des ligands dérivés de salicylaldehyde et l'urée ont été préparés, caractérisés et étudiés par les différentes méthodes analytiques et spectroscopiques. L'étude a montré la nature non électrolytique des complexes préparés, la nature paramagnétique du complexe de Cr(III) et diamagnétique des deux complexes de Ti(II) et Pb(IV). Une géométrie octaédrique autour des ions métalliques a été proposée où le ligand se coordonne à travers les groupes -C=N et –OH [53].




Figure I.8: Structures (**a**, **b**, **c**) des complexe de Cr(III), Ti(II) et Pb(IV) respectivement synthétisé par Abdlseed1 et all.

Une autre étude qui avait pour but la préparation de complexes à la base de Schiff (dérivée d'une 2-amino-4-éthyl-5-hydroxybensaléhyde et d'un thiocarbohydrazide) par trois métaux : Co (II), Ni (II), Cu (II); et la détermination de leur activité anti bactériale.

Plusieurs méthodes de caractérisations ont été employées lors de cette étude, l'analyse élémentaire (C, H, N), la conductance molaire et l'infrarouge (IR).

Les résultats issus de la conductance molaire dans le DMSO (solvant) ont montré que ces chélates appartiennent au type 1:2 d'électrolyte (les valeurs de conductance étaient de l'ordre de 30-60 S cm² mol⁻¹, dans la littérature elle est de l'ordre de 30-180 S cm² mol⁻¹) [54]. Les trois complexes obtenus adaptent une géométrie pyramidale et leurs couleurs sont différentes selon leur métal, par exemple la couleur du ligand est jaune et lorsqu'il se complexe avec le Cr il vire vers le vert, vers le marron avec l'ion Mn et il est orange à rouge avec le fer.

Enfin, les complexes montrent une faible activité vers les antibactériennes vers E. Coli, S. Auvus et P. Aeruginos, par contre le complexe de Cr (III) montre la meilleure activité parmi les trois complexes vers les bactéries: B. Megaterium, la fungi K. Fragilis et la R. Rubra. Le ligand seul (C19 H24 N6 O2S) montre une activité vers le fongique T. Reesei [55].

Des nouveau complexes base de Schiff de fer, préparés à partir de trois ligands (L1 = N, N'-bis (2-hydroxy-1-naphtaldéhyde)-1, 2-phenylenediimine; L2 = N, N'-bis (salicylidène)1,2-phénylènediamine; L3 = N,N'-bis(5-Cl-salicylidène)-1,2-phénylènediamine)

ont été initiés par Nabei et al. **[56]**. La diffraction RX pour ces derniers a révélée une structure dinucléaire pour le complexe FeL1 et mononucléaire pour les deux autres complexes. La figure I.9 suivante illustre les structures des monocristaux étudiée par DRX.



Figure I.9: Présentation ORTEP des monocristaux des complexes de fer-base de Schiff.

Deux complexes de fer(II) bases de Schiff FeL1 et FeL2 ont été conçus aussi par Nabei et al. **[57].** La synthèse des ligands correspondants a été initiée en mélangeant avec un rapport molaire de 1:2 l'o-phénylènediamine avec o-vanilline dans le méthanol pour aboutir au ligand H2L1. Dans le cas du ligand H2L2, les auteurs ont fait réagir le 2,3diaminonaphtalène avec l'o-vanilline.

En réagissant dans une solution de CH2CL2 contenant H2L1/H2L2 et la pyrazine avec une solution méthanolique contenant Fe(BF4).6H2O. La solution est maintenue au repos pendant deux semaines à 5°C. Les complexes ainsi obtenus sont des cristaux de couleur brique foncée ont été formés. Les deux complexes sont insolubles dans les solvants usuels, les auteurs ont avancé qu'ils pouvaient être des structures polymériques.

L'analyse par diffraction RX a permit la confirmation des structures des deux complexes.



Figure I.10: Présentation en mode ORTEP des complexes (les H ne sont pas présentés).

Grâce à leurs importances dans la vie humaine, les complexes de bases de Schiff sont employés dans divers domaines, parmi lesquels on cite leurs utilisations dans: la catalyse, biologie, polymères et peintures. Elles sont également utilisées comme antifertilisants et agents enzymatiques **[58]**. En catalyse, les bases de Schiff ou leurs complexes avec des métaux sont employées dans plusieurs types de réactions, on cite par exemple: des réactions d'epoxydation, d'hydrolyse et des réactions de décomposition **[59,60]**.

I.6. 4. Applications des complexes des bases de Schiff en catalyse

Les Complexes base de Schiff jouent un rôle majoritaire dans divers réactions de catalyse homogène et hétérogène, l'activité de ces complexes varie avec le type de ligands, les sites de coordination et des ions métalliques. Selon la littérature révèle qu'un grand nombre de complexe des métaux de base de Schiff présentent des activités catalytiques. Les chiraux des complexes base Schiff sont les plus sélectifs dans diverses réactions catalytiques telles que l'oxydation, l'époxydation, l'oxydation des alcools, l'électroréduction des halogénures d'alkyles etc.

En 2011, B. J. Truscott et coll. ont synthétisé une série de complexes hydroxylés de rhodium dérivés de ligands de types carbènes N-hétérocycliques et de 1,5-cyclooctadiène. Ces derniers se sont avérés être de puissants catalyseurs dans l'addition conjuguée d'acides arylboroniques sur des alcènes activés [61]. Ces complexes ont aussi fait l'objet, deux années plus tard, par les mêmes auteurs, d'une application catalytique dans la réaction

d'hydrosilylation d'alcènes terminaux, permettant des conversions maximales, en utilisant des quantités infimes en catalyseur **[62]**.

Les complexes du fer(III) et du cobalt(II) dérivés de bases de Schiff à noyau pyridinique ont montré une activité catalytique significative lors des réactions de polymérisation de l'éthylène (fig.I.11) **[63].** Les mêmes complexes ont par ailleurs été utilisés avec succès dans la copolymérisation de l'éthylène et du 1-hexène. Les résultats établis ont enfin révélé une plus grande activité catalytique des complexes de fer(III) comparés à leurs analogues de cobalt(II).



Figure I.11: Catalyseurs à base de complexes de fer(III), cobalt(II) et de bases de Schiff à noyau pyridinique [63].

Deux ligands bases de Schiff ont été préparés par la condensation de la 2-hydroxy-1naphtaldéhyde avec l'o-phénylène-diamine ou l'éthylène-diamine dans un rapport molaire de 2:1 dans le méthanol par Bhattacharjee et coll. **[64]**, avec des rendements de 78 et 73 % respectivement. Les auteurs ont procédé à la métallation des bases de Schiff par les sels de fer avec des rendements molaires de l'ordre de 67 et 62 %. La structure globale des deux complexes est donnée dans la figure I.12 ci-après.



Figure I.12: Structures globales des complexes de fer.

Le comportement électrochimique des complexes (1 et 2) ont été suivis par voltamétrie cyclique dans une solution d'acétonitrile contenant 0,1 M de tétrabutylammonium perchlorate

(TBAP) comme électrolyte support à une vitesse de balayage de 100 mVs-1. Les ligands n'ont pas montré aucune réponse dans la plage balayée.

Par contre, les complexes présentaient une réponse quasi-réversible correspondant couple rédox Fe(III)/Fe(II) avec un potentiel de demi-vague dans le coté cathodique. Un voltamogramme représentatif du composé 2 est représenté sur la Figure I.13 suivante:



Figure I.13: voltamogramme cyclique du complexe dans le DMSO contenant 0,1 M TBAHFP.

Deux composés de formule brute [FeIIIL(H2O) (MeOH)](ClO4) (1) et [FeIII L(H2O)2] (NO3).H2O (2) étaient préparés et caractérisés par les techniques spectrales usuelles par Majumder et coll. **[65].** Leurs structures spatiales sont analysées par DRX, figure I.14. Ce sont des structures mononucléaires de géométrie octaédrique comportant l'ion métallique dans la sphère N_2O_2 . Les réseaux cristallins des deux complexes de fer sont assemblés en raison des liaisons hydrogènes impliquant la coordination de molécules d'eau dans les complexes 1 et 2.



Figure I.14: Structures mononucléaires des complexes de fer 1 et 2.

L'étude par voltampérométrie cyclique des deux composés révèle que les complexes 1 et 2 précédents subissent un processus de réduction réversible au même endroit du site actif Fe(II)/Fe(III) à $E^{1/2} = -312 \text{ mV}(1)$ et -311 mV(2) pour les deux contre-ions NO_3^- et ClO_4^- .



Figure I.15: voltamogrammes cycliques des complexes 1 et 2 dans DMSO contenant 0,1 M TBAHFP.

I.7. LES DIFFERENTS TYPES D'ELECTRODES MODIFIEES

I.7.1. Electrodes modifiées par un film de polymères

L'électropolymérisation peut être définie comme un procédé électrochimique de fabrication d'un film de polymère sur un substrat constitué par l'électrode de travail, à partir d'une solution contenant le monomère, le solvant est un électrolyte support qui sera incorporé dans le polymère au cours du processus sous forme de contre-ion dopant. Le processus de l'électropolymérisation comprend le transfert d'électrons, dans un sens ou dans l'autre, entre le substrat métallique et le monomère présent dans la solution, c'est le monomère chargé qui permet ensuit à la réaction de polymérisation de se produire.

L'étude des réactions électrochimiques était limitée à l'utilisation de surfaces métalliques ou d'oxydes métalliques. Au début des années 70, une nouvelle approche concernant la conception des électrodes a été proposé **[66, 67,68]**. La technique de modification d'électrodes qui a été la plus développée est celle basée sur le dépôt de multicouches de réactif. Ces modifications peuvent être en particulier réalisées selon deux méthodes, soit par adsorption d'un polymère synthétisé par voie chimique, soit par électro-

polymérisation d'un monomère [69]. L'électro-polymérisation peut être effectuée sur différentes surfaces telles que les métaux, les oxydes conducteurs ou le carbone. Cette technique permet de modifier des surfaces d'électrodes par une grande variété de films de polymères, tout en utilisant de faibles concentrations de monomères en solution. D'innombrables travaux ont été réalisés en utilisant des polymères comme des supports tels que : l'acétate de polyvinyle et le polyméthacrylate de méthyle ou le métal est maintenu à l'état colloïdal dans la solution. Citons, par exemple, la préparation des électrodes modifiées par des polymères organiques tels le polypyrrol et la polyaniline [70, 71,72]. Les premières études sur les électrodes modifiées par des films de polymères contenant des particules de métaux nobles pour l'hydrogénation électrocatalytique (HEC) des composés organiques ont été réalisées par COCHE et ces collaborateurs [73]. Ils ont montré que l'incorporation de particules de métaux nobles tels que le palladium, le platine, le rhodium et le ruthénium dans des films de poly(pyrrole-viologène), permet d'élaborer des électrodes modifiées très efficaces pour l'HEC de certains composés organiques en milieu hydro-organiques (eau-alcool).

D'autres électrodes modifiées ont été préparées par inclusion des particules bimétalliques, telles qu'un mélange de platine- palladium ou palladium - rhodium dans des films de poly(pyrrole-alkylammonium) **[74]**. Ces électrodes ont été appliquées dans l'hydrogénation électrocatalytique de la carvone. Une certaine régiosélectivité a été observée selon le catalyseur métallique incorporé.

I.7.2. Electrodes modifiées par un dépôt métallique

L'électrode modifiée par un film métallique est préparée par un dépôt électrochimique du métal sur différent supports. La couche du métal peut se renouveler constamment et en même temps que la réaction électrochimique évolue. Ces électrodes ont montrés une activité catalytique très importante dans les réactions d'hydrogénation. En effet, à titre d'exemple l'électrode préparée par le dépôt du nickel ou du palladium sur du carbone vitreux **[75,76]** présente un avantage considérable qui réside dans la reproductibilité de la surface active qui se fait par dépôt uniforme du nickel.

I.7.3. Métaux déposés sur la soie

Ce type des catalyseurs a été élaboré par IZUMI [77], le catalyseur Pd-Soie est préparé par imprégnation de la soie par une solution de PdCl2 à l'ébullition et réduction par l'hydrogène à 80°C. Ces catalyseurs sont actifs pour l'hydrogénation des groupements nitro et inactifs pour le noyau aromatique. Une autre étude a été réalisée par BERNARD [78] en utilisant le nylon-66 comme support. L'imprégnation du nylon en phase aqueuse (solution d'acide chloroplatinique) portée à l'ébullition conduit à la formation d'un complexe stable entre le platine et le nylon. Deux formes de platine semblent exister dans les catalyseurs non réduits. La première, concernant environ 75 % de la quantité totale de métal, n'est pas extractible par dissolution du nylon dans ses solvants habituels alors que la seconde, moins fortement liée au support, peut être isolée par dissolution puis reprécipitation du nylon.

I.7.4. Métaux déposés sur des supports inorganiques

Les supports les plus couramment utilisés et évoqués dans la littérature sont de types minéraux ou mixtes (Al2O3, SiO2, MgO, SiO2-Al2O3, le charbon actif...), ils possèdent des surfaces spécifiques élevées et des porosités variées. En effet, les matériaux à base de silice présentent de nombreux avantages (capacité d'adsorption, propriétés acido-basiques, stabilité thermiques) qui peuvent être exploités lors de l'étape d'imprégnation des ions métalliques **[79]**.

I.7.4.1. Les méthodes de dépôt des métaux sur des supports inorganiques

Il existe deux façons de préparer les catalyseurs supportés :

- Par co-précipitation du composant catalytiquement actif et du support pour conduire à un mélange qui est ensuite séché, calciné (chauffé dans l'air) et réduit pour avoir un matériau poreux avec une surface spécifique élevée.
- En chargeant des matériaux de support préexistants sous la forme de corps façonnés avec la phase catalytiquement active au moyen d'une imprégnation ou d'une précipitation de la solution. Cette méthode est préférée lorsque les précurseurs de catalyseur sont coûteux et le but est de déposer la phase active sous la forme de particules de taille nanométrique sur le support. Tous les catalyseurs de métaux nobles sont fabriqués de cette manière

I.7.4.1.1. Co-précipitation

La méthode consiste en une co-précipitation simultanée de la phase active et du support dans la solution. Les précurseurs du support les plus utilisés sont les nitrates des métaux de transitions, un agent précipitant est ajouté, tel que NaOH ou NaHCO₃ pour augmenter le pH au cours de la précipitation. Parmi les catalyseurs co-précipités, on peut citer les mélanges : - Ni/ Al₂O₃ utilisé pour le reformage à la vapeur,

I.7.4.1.2. Déposition-Précipitation

Cette méthode est réalisée par la précipitation de sel métallique sous forme d'hydroxyde sur la surface du support en variant le pH. La surface du support joue le rôle d'agent nucléique en stabilisant le précurseur déposé. Comme le pH doit être homogène dans toute la solution, une agitation efficace est nécessaire, ce qui pose problèmes aussi bien dans les grands volumes que dans les systèmes poreux.

I.7.4.1.3. Imprégnation, adsorption et échange d'ions

Cette méthode utilise un volume de solution d'imprégnation largement supérieur afin de remplir les pores du support, le solvant est éliminé par séchage. La quantité d'espèces imprégnées est limitée par le nombre de sites d'échange sur le support. Cependant, dans ce processus diverses interactions sont possibles entre le précurseur de catalyseur dissous et la surface du support, qui peut être utilisé pour obtenir une bonne dispersion du composant actif sur le support. L'échange ionique est le cas le plus fréquemment rencontré.

Le choix d'une méthode de préparation adéquate est essentiel pour l'obtention d'un système catalytique présentant des caractéristiques physiques et chimiques recherchées. Selon la méthode de préparation, il est possible d'obtenir différentes morphologies de catalyseurs, des compositions de phases variables, des systèmes présentant des interactions métal –support plus ou moins importantes. Ceci aura une forte incidence sur l'activité et la stabilité catalytique.

I.8. CHOIX D'ELECTRODE

Il est toujours hasardeux de prédire le succès d'un matériau d'électrode et en particulier sa durée de vie sans avoir étudié son comportement dans les conditions réelles de fonctionnement. Il existe néanmoins certains critères scientifiques et technologiques qui peuvent aider dans le choix d'un matériau d'électrode de longévité importante : une densité d'échange élevée et un coefficient de transfert de la réaction électrochimique considérée voisin de l'unité ; une bonne conductivité électronique du matériau ; une bonne résistance à la corrosion ; une grande disponibilité sous une grande diversité de formes (exp : plaque, métal déployé, liquide, etc) et des propriétés mécaniques compatibles (exp : rigidité, facilité d'usinage).[**80**]

I.9. REFERENCES

- [1] R. Alkire, D. Kolb, J. Lipkowski, Germany: Wiley-VCH, Weinheim, 2009.
- [2] R. W. Murray, J. B. Goodenough, W. J.Albery, The Royal Society, 1981.
- [3] F. Miomandre, S. Sadki, P. Audebert, R. Méallet-Renault, Electrochimie des concepts aux applications, Dunod, Paris, 2005.
- [4] B. Trémillon "Electrochimie analytique et réactions en solution", Masson, Tome 2, Paris, 1993.
- [5] A. Ait Amer « Elaboration d'électrodes modifiées par électropolymérisation de complexes bases de Schiff- Cu(II) dérivés du N-Pyrrole. Application catalytique » thèse de Doctorat, université des sciences et de technologie Oran,2018.
- [6] A.J. Bard, L.R. Faulkner, Wiley Journal and Sons,2001.
- [7] R. Gauguin et al. Analytica Chimica Acta,1952.
- [8] P.T. Kissinger, W.R. Heinemann. 2nd edition, New Age International Pvt Ltd Publishers. 2006.
- [9] A. Frumkin et al. *Eletrochimica Acta*, 1970.
- [10] V. Vyskočil et al. *Sensing in Electroanalysis*, 2011.
- [11] G.H. Nancollas, C.A. Vincent. *Electrochimica Acta*, 1965.
- [12] A.M. Shafiqul Alam et al. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1975.
- [13] M.A. El Mhammedi, M. Achak, M. Hbid, M. Bakasse, T. Hbid, A. Chtaini. Journal of Hazardous Materials, 2009.
- [14] H. Zejli, J.L. Cisneros, I. Naranjo-Rodriguez, K.R. Temsamani. *Talanta*, 2007.
- [15] J.M. Pinilla, L. Hernandez, A.J. Conesa. Analytica Chimica Acta., 1996.
- [16] F. Mohd, Noh. MD, I. Tothill. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2006.
- [17] Y. Bonfil, M. Brand, E, Kirowa-Eisner. Analytica Chimica Acta, 2002.
- [18] V. Beni et al. Analytica Chimica Acta, 2004.
- [19] Y. Bonfil, M. Brand, E, Kirowa-Eisner. Analytica Chimica Acta, 2002.

- [20] E. Kirowa-Eisner, M. Brand, D. Tzur. Analytica Chimica Acta, 1999.
- [21] C. Urbaniczky et K. Lundstrom, Journal of Electroanalytical Chemistry, 1984.
- [22] I. Svancara et al. *Analytical Science*, 2002.
- [23] I. Svancara et al. Critical Reviews in Analytical Chemistry, 2001.
- [24] L.S. Rocha et al. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2007.
- [25] S.B. Khoo, S.X. Guo, *Electroanalysis.*, 2002.
- [26] W.E. Van der Linden, J.W. Dieker. Analytica Chimica Acta., 1980.
- [27] J. Wang. Analytical Electrochemistry, Wiley-VCH, 2nd edition 2000.
- [28] J. Di, F. Zhang. *Talanta.*, 2003.
- [29] H. Mathieu et al. Annales De Biologie Clinique, 2003.
- [30] P. Chandrasekhar. Kluwer Academic Publishers, 1999.
- [31] H. Shirakawa et al. Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, 1977.
- [32] R.F. Lane, A.T. Hubbard, The Journal of Physical Chemistry, 1973.
- [**33**] M. Ozsoz et al. *Langmuir*, 2003.
- [34] M.E. Abdelsalam, G. Denuault, S. Daniele. Analytica Chimica Acta, 2002.
- [35] C.L. Colyer, D. Luscombe, K. B. Oldham. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1990.
- [36] A.S. Baranski, H. Quan. Analytical Chemistry, 1986.
- [37] A.S. Baranski. Analytical Chemistry, 1987.
- [38] T.W. Hamilton, J. Ellis, T.M. Florence. Analytica Chimica Acta, 1980.
- [39] W.R. Heinemann, P.T. Kissinger. Analytical Chemistry, 1980.
- [40] J.P. Riley, Hongkan Guy. Analytica Chimica Acta, 1981.
- [41] L. Hernandez et al. Analyst, 1989.
- [42] D.W. Arrigan. Analyst, 1994.
- [43] F. Bedioui, Voltampérométrie. Phénomènes couplés au transfert électronique, technique de l'ingénieur, 1999.
- [44] M. G. Bhowon, H. Li Kam Wah, A. Dosieah, M. Ridana, O. Ramalingum, D. Lacour, Synthèse et réactivité en chimie inorganique, organométallique et nanomatériaux, 2004.
- [45] B.F. Watkins, J.R. Behling, E. Kariv, L.L. Miller, Journal of the American Chemical Society, 1975.
- [46] M. Enamullah, A.K. M. Royhanuddin, G. Hogarth et C. Janiak, Inorganica Chimica Acta, 2012.

- [47] J. WOLF, "Préparation de précurseurs de carbènes N-hétérocycliques bidentés, étude de leur complexation et catalyse", Thèse de Doctorat en Sciences, Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2007
- [48] K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil et H. Martin, Angewandte Chemie., 1955.
- [49] K. Ziegler, brennstoff-chemie, 1955.
- [50] A. Nagajothi, A. Kiruthika, S. Chitra, K. Parameswari, Research Journal of Chemical Sciences, 2013.
- [51] A. M. Hamil, K.M. Khalifa, A. L-Houni, M.M. El-ajaily, RASAYAN Journal of Chemistry, 2009.
- [52] F.M. Morad, M.M.EL.ajaily, S. Ben Gweirif, Journal of Science and Its Applications, 2007.
- [53] F.A. Abdlseed1, M.M. El-ajaily, International Journal of PharmTech Research, 2009.
- [54] R. Kumar, R. Singh, Turkish Journal of Chemistry, 2006.
- [55] G. Kumar, D.kumar, C. P. Singh, A. Kumar, V,B. Rana ,Journal of the Serbian Chemical Society, 2010.
- [56] A. Nabei, T. K. Sowa, T. Shimizu, T. Okubo, M. Maekawa, M. Munakata, Polyhedron, 2009.
- [57] A. Nabei, T.K. Sowa, T. Okubo, M. Maekawa, M. Munakata, Inorganica Chimica Acta, 2008.
- [58] S.Kumar, D.NathDath, P.V.Saxena, journal of scientific and industrial research, 2009.
- [59] A.Nishinaga, T. Yamada, H.Fujisawa, K.Ishizaki, Journal of Molecular Catalysis, 1988.
- [60] R.Sreekala, K.K. Yusuff, Chemical Abstracts SerIVce, 1999.
- [61] B. J. Truscott, G. C. Fortman, A. M. Z. Slawinet S. P. Nolan, Organic & Biomolecular Chemistry, 2011.
- [62] B. J. Truscott, A. M. Z. Slawin et S. P. Nolan, Dalton Transactions, 2013.
- [63] R. Souane, F. Isel, F. Peruch, P.J. lutz, C.R. CHIMI, Comptes Rendus Chimie 2002.
- [64] C.R. Bhattacharjee, P. Goswami, P. Mondal, Inorganica Chimica Acta, 2012.
- [65] S. Majumder, S. Dutta, L. M. Carrella, E. Rentschler, S. Mohanta, Journal of Molecular Structure, 2011.
- [66] A.F. Diaz, J.I. Castillo, journal of the chemical society chemical communications, 1980.
- [67] A.F. Diaz, J. Castillo, K.K. Kanazawa , J.A. Logan, Journal of Electroanalytical Chemistry, 1982.

- [68] H. Cano-Yelo Bettega, J. -C. Moutet and S. Tingry, Journal of Electroanalytical Chemistry, 1995.
- [69] A. Deronzier, J. -C. Moutet and E. Saint-Aman, Journal of Electroanalytical Chemistry, 1992.
- [70] S. Hamar-Thibault, J.C. Moutet and S. Tingry, Journal of organometallic chemistry, 1997.
- [71] F. Daire, F. Bedioui, J. Devynck, Electrochimica Acta, 1988.
- [72] L. Coche and J.-C.Moutet, Journal of the American Chemical Society, 1987.
- [73] S.Cosnier , J.F.Roland, Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 1989.
- [74] J. Amblard, J. Belloni , O. Platzer, Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique 1991.
- [75] A Yassar, J Roncali and F Garnier, Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique, 1989.
- [76] Y. Izumi, Bull. Société chimique du Japon, 1959.
- [77] J.R. Bernard, C. Hoang-Van and S.J. Teichner, Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique, 1977.
- [78] P. Burattin, M. Che, C. Louis, Journal of Physical Chemistry B, 1997.
- [79] I. Chorkendorff and J.W. Niemantsverdriet, "Concepts of Modern Catalysis and Kinetics", Ed WILEY-VCH, 2003.
- [80] T, ATTAR, Dosage des éléments traces dans le sang humain par voltampérométrie à redissolution anodique et /ou cathodique, Thèse de Doctorat, Université Abou Bekr Belkaid – Tlemcen, 2014.

Chapitre II Les piles à combustible

II.1. INTRODUCTION

L'énergie, quelle que soit sa forme, joue un rôle essentiel dans le monde moderne. La production de cette énergie est ainsi devenue un indicateur de progrès à l'échelle des nations. L'électricité est un type de ces énergies qui a poussé l'humanité à la comprendre, l'utiliser et la produire avec différends procédés au cours du temps.

L'électrochimie est la discipline qui étudie la transformation de l'énergie chimique en électricité et ces procédés occupent aujourd'hui un rôle très important dans l'industrie chimique.

II.2. L'ELECTROCHIMIE

L'électrochimie est la science qui étudie tous les phénomènes engendrés lorsqu'un milieu chimique électrolytique est en interaction avec un circuit électrique. Un premier aspect repose sur la thermodynamique et permet d'accéder à des données physico-chimiques d'équilibre et un deuxième aspect traite les transferts d'électrons aux interfaces et de la cinétique.

L'électrochimie regroupe toutes technologies et techniques qui étudient la relation énergie et électricité telles, l'électrolyse, la corrosion, les piles, les batteries, l'électrodéposition, etc.).

II.2.1. Les cellules électrochimiques

Une cellule électrochimique est composée de deux électrodes (conducteurs métalliques) en contact avec un électrolyte (conducteur ionique) et d'un circuit externe.



Figure II.1 : Schéma d'une cellule électrochimique.

Dans cet exemple le sens de circulation des électrons est noté pour un fonctionnement en mode pile, 3 modes de fonctionnement sont possibles selon la position du sélecteur :

- En position 1 : la cellule fonctionne en électrolyse. Le sens du courant est inversé.
- En position 2 : fonctionnement en pile.
- En positon 3 : circuit ouvert : permet de mesurer la différence de potentiel entre les deux électrodes.[1]

II.2.2. Types de cellules électrochimiques

Il existe deux types de cellules :

II.2.2.1. Cellule électrolytique

C'est un dispositif qui convertit l'énergie électrique en énergie chimique, elle utilise une source de courant externe pour effectuer des réactions de transfert d'électrons. Elle est l'opposé de la pile galvanique. La pile électrolytique consomme de l'énergie pour déplacer les électrons d'un niveau d'énergie à un autre. La réaction d'oxydo-réduction est forcée (non spontané) : c'est le processus d'électrolyse.

En effet, l'électrolyse est une méthode qui permet de réaliser des réactions chimiques grâce à une activation électrique. C'est le processus de conversion de l'énergie électrique en énergie chimique. Elle permet par ailleurs, dans l'industrie chimique, la séparation d'éléments ou la synthèse de composés chimiques. Elle intervient aussi dans la classification des corps purs.

II.2.2.2. Les cellules voltaïques ou cellules galvaniques (piles)

Une pile est une cellule galvanique qui produit un courant électrique continu à partir des réactions chimiques dite demi-réaction formant une réaction totale d'oxydo-réduction. Elles sont utilisées pour convertir l'énergie chimique en énergie électrique. Il existe plusieurs types de cellules galvaniques d'importance commerciale on cite à titre d'exemple : la pile Leclanché, la pile Daniell et la pile à combustible qui sera décrite en détail pour son lien avec notre travail.

En 1838, un physicien anglais nommé Daniell construisit les premières piles grâce à deux cellules séparées. Cependant, elles n'étaient pas très efficaces à cause de leur courte durée de fonctionnement. Des années plus tard, un français, Georges Leclanché, inventa une pile plus performante (appareil transformant en énergie électrique l'énergie dégagée au cours d'une réaction chimique). C'est finalement en 1888 que Carl Gassner améliora l'invention de Leclanché et mis au point la première pile sèche, celle que nous utilisons encore aujourd'hui, c'est la pile saline.

Il existe d'autres types importants de piles qui varient de par leurs formes comme les piles bâtons et les piles boutons, on cite à titre d'exemple : La pile zinc/air, La pile alcaline, La pile au mercure, La pile à oxyde d'argent et La pile au lithium **[2]**.

II.2.2.2.1. Fonctionnement d'une pile galvanique (classique)

Une pile transforme l'énergie chimique en énergie électrique par des réactions chimiques dite « demi-réaction » formant une réaction d'oxydo-réduction qui présente un échange d'électrons entre deux substances qui survient dans deux solutions reliées par un pont salin, système qui permet le transport de certains ions tout en empêchant la circulation du solvant.

Chaque élément du couple oxydant/réducteur est relié à une électrode. Ces électrodes, lorsqu'elles sont reliées à un consommateur électrique, provoquent la circulation d'un courant électrique ; la réaction chimique provoque une circulation de charges (électrons, ions). Une pile fournit donc du courant continu. La borne (-) d'une pile correspond à l'anode où se produit la réaction d'oxydation qui va fournir les électrons. La borne (+) d'une pile correspond à la cathode où se produit la réaction de réduction qui va consommer les électrons **[3]**.

II.3. LES PILES A COMBUSTIBLE

II.3.1. Définition

L'un des plus importants types de cellules galvaniques est la pile à combustible. C'est un dispositif électrochimique qui transforme l'énergie chimique en énergie électrique par consommation d'un combustible et un oxydant fournis **[4]**.

II.3.2. Fonctionnement

La pile fonctionne par l'oxydation d'un combustible sur l'anode avec le transfert concomitant des électrons vers le matériau de l'électrode. Les électrons circulent au-travers du circuit électrique externe vers la cathode et sont finalement transférés sur un accepteur d'électrons. Les réactants doivent être fournis aux deux électrodes et des catalyseurs sont nécessaires afin d'assurer une vitesse de transfert d'électrons suffisante au niveau des électrodes [5].



Figure II.2 : Description générale du fonctionnement d'une pile à combustible

II.3.3. Les différents types de pile à combustible [6]

Les piles à combustible peuvent être classifiées selon de nombreux critères, les plus utilisés étant la nature de leur électrolyte, leur température de fonctionnement, des électrodes et du combustible. Actuellement, on peut distinguer six grands types de piles à combustible : les piles alcalines (AFC), les piles à membrane échangeuse de protons (PEMFC), les piles directes au méthanol (DMFC), les piles à acide phosphorique (PAFC), les piles à carbonate fondu (MCFC) et les piles à oxyde solide (SOFC). **[7]**

II.3.3.1. AFC (Alcaline Fuel Cell)

Les piles à combustible du type AFC sont actuellement les plus développées. Elles ont été inventées par Francis T. Bacon en 1932 et sont utilisées depuis la fin des années 50. Leur première application concrète date du début des années 60 avec les premières missions spatiales habitées. Leur principale caractéristique est leur électrolyte : elle est constituée d'une solution saturée d'hydroxyde de potassium (KOH) **[8].** L'électrolyte est donc liquide. Le catalyseur de l'anode est en nickel ou en platine-palladium. Celui de la cathode est en charbon actif. La température de fonctionnement de la pile à combustible alcaline varie entre 60 et 90°C. La plupart des AFC fonctionnent à pression atmosphérique. Elles ne nécessitent donc pas de compresseur. Certaines peuvent pourtant fonctionner à plus haute température et pression. C'est le cas de la pile de Bacon qui demande une pression de 40 à 50 bars pour fonctionner entre 200 et 230°C. Le dihydrogène (H₂) est amené à l'anode. Il réagit alors avec de l'hydroxyde (HO⁻). Cette réaction crée de l'eau (H₂O) et des électrons (e⁻).

$H_2 + 2OH^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$

Les électrons circulent par un circuit extérieur jusqu'à la cathode, où ils réagissent avec de l'eau (H₂O) et du dioxygène (O₂). Ce processus crée de l'hydroxyde (HO⁻) qui recharge l'électrolyte.

$2H_2O + O_2 + 4e^- \rightarrow 4OH^-$

L'inconvénient de ce genre de pile se trouve dans la pureté de l'oxygène et de l'hydrogène. Il ne faut pas qu'ils proviennent du reformage ou de l'air, car s'ils contiennent du CO₂, la réaction suivante se produit :

$$\mathrm{CO}_2 + 2\mathrm{OH}^- \rightarrow \mathrm{CO}_3^{2-} + \mathrm{H}_2\mathrm{O}$$

La connectivité de l'électrolyte s'en trouve alors réduite car ces composés s'y mélangent. Il est donc nécessaire d'utiliser de l'hydrogène et de l'oxygène purs ou du moins purifiés, qui sont chers et nécessitent de l'énergie. Par contre, l'électrolyte alcalin supporte

très bien les impuretés comme CO et NH₃. En outre, il peut sortir facilement du réservoir car il est liquide et il peut être changé en cas d'intoxication.

Les AFC donnent un bon rendement avec 60% de l'énergie de la réaction transformée en électricité et 30% que l'on peut récupérer en chaleur. Les piles alcalines n'utilisent pas de métaux précieux comme le platine dans les électrodes et n'ont pas besoin de compresseur, ce qui réduit considérablement le prix et les mènent en première place du rapport Prix/Puissance avec environ 200 \$/kW.

La tension d'une pile AFC est d'environ 0,75 volt par stack (élément combinable de la pile), ce qui est supérieur à celle des PEMFC.

Enfin, les AFC ont une durée de vie assez longue grâce au fait que l'on peut les arrêter sans difficulté même pour une courte période (6 heures). **[9] [10]**



Figure II.3 : Principe de fonctionnement d'une pile à combustible AFC

II.3.3.2. PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell)

La pile à combustible à membrane échangeuse de proton(PEMFC), ou pile à combustible à électrolyte polymère solide(SPEFC), ou encore pile à combustible à membrane échangeuse d'ions, est la pile sur laquelle se porte actuellement le plus de recherches.

Sa naissance remonte à la fin des années 60 avec l'invention de la membrane Nafion par l'entreprise DuPont. Il s'agit d'une membrane en polymère synthétique qui laisse passer les ions d'hydrogène mais pas les électrons.

La membrane a besoin d'être humidifiée par de l'eau liquide pour fonctionner. Cela implique que la pile ne peut fonctionner que jusqu'à 100°C. Les catalyseurs des électrodes sont faits à partir de platine.

Un autre élément important des PEMFC consiste dans les plaques bipolaires. Ce sont des plaques de carbone percées de trous de 0,8mm pour amener le gaz dans la pile. Elles doivent être conductrices. Enfin, les plaques de diffusion permettent aux gaz et aux électrons d'atteindre les électrodes à partir des plaques bipolaires ; elles sont donc poreuses et conductrices.

Ainsi, le dihydrogène est amené à la plaque de diffusion par les mini canaux de la plaque bipolaire puis il arrive à l'anode. Il se dissocie en cations et en électrons. Cette réaction a besoin d'eau.

$$\begin{aligned} & 2Pt + H_2 \rightarrow 2PtH \\ Pt-H + H_2O \rightarrow Pt + H_3O^+ + e^- \\ & H_3O^+ \rightarrow H_2O + H^+ \end{aligned}$$

Les Ions d'hydrogène traversent la membrane polymère jusqu'à la cathode tandis que les électrons retraversent la plaque de diffusion puis entrent dans le circuit électrique extérieur à partir de la plaque bipolaire puis rejoignent la cathode de la même manière.

Au niveau de la cathode, une réaction encore plus complexe a lieu et donne finalement :

$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$

La réaction est exothermique, beaucoup de chaleur est évacuée avec l'eau et le reste sert à chauffer la pile. La chaleur de l'eau peut être récupérée.

Les piles à membrane échangeuses de protons ont pour le moment un rendement d'environ 60%. Ce rendement pourrait être plus élevé en faisant fonctionner ces piles à plus haute pression, ce qui impliquerait la nécessité d'un compresseur, qui consomme beaucoup d'énergie. Le rendement peut aussi être élevé en augmentant la température de fonctionnement. C'est pour cette raison que les recherches portent actuellement sur de nouvelles membranes capables de résister à des températures de 160 à 180°C. La PEMFC a comme avantage de ne pas avoir de température élevée, ainsi, elle se met en marche rapidement. C'est la pile qui nourrit le plus d'espoirs dans l'industrie de l'automobile et de l'électronique portable (ordinateur, téléphone, ...).

De plus, elle n'est que très peu sensible au CO₂, elle peut donc utiliser de l'hydrogène reformé et même l'oxygène directement contenu dans l'air.

Par contre elle est très sensible au CO, qui empoisonne les électrodes en platine : elles ne supportent que 10 ppm. La pile a besoin d'un purificateur. Un autre inconvénient est le système complexe de circulation d'eau. La membrane doit être humide mais l'eau produite par la réaction de l'oxygène et de l'hydrogène doit pouvoir être évacuée. De plus, les prix de la membrane, des électrodes et des plaques bipolaires sont élevés, ce qui rend les PEMFC actuellement inaccessible à la commercialisation. **[11,12,13]**



Figure II.4 : Principe de fonctionnement d'une pile à combustible PEMFC

II.3.3.3. DMFC (Direct Méthanol Fuel Cell)

La pile à combustible DMFC est une sous-catégorie des piles à membrane échangeuse de proton. Son système est donc le même que celui d'une PEMFC. Elle a comme caractéristique d'utiliser du méthanol comme carburant. Le méthanol est l'un des seuls réactifs connus qui est susceptible de fournir l'hydrogène nécessaire à faire fonctionner une pile à combustible. Pour l'utiliser, on amène un mélange d'eau et de méthanol à l'anode. Ce mélange réagit pour donner des cations d'hydrogène, des électrons et du dioxyde de carbone :

$$CH_3OH + H_2O \rightarrow 6H^+ + 6e^- + CO_2$$

Comme dans une PEMFC classique, les ions d'hydrogène passent à travers la membrane et les électrons circulent dans un circuit extérieur vers la cathode. Le CO_2 est rejeté hors de la pile. A la cathode, une réaction semblable à celle des PEMFC nous donne de l'eau à partir de l'oxygène, des ions d'hydrogène et des électrons.

$$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$$

La somme des réactions de l'anode et de la cathode est exothermique. De la chaleur doit être évacuée avec l'eau car la pile fonctionne à basse température.

En effet, le méthanol a une température d'ébullition de 65°C. Comme il doit rester liquide, la pile ne doit pas dépasser cette température.

Le grand avantage de cette pile vient de son carburant qui est liquide à pression et à température ambiantes. On peut donc le stocker sans contrainte. De plus, malgré son rendement actuellement faible (20-30%), les piles DMFC ont des performances (Wh/kg) cinq fois supérieures à celles d'une batterie Li-Ion, ce qui lui ouvre la porte du domaine de l'électronique portable [14,15].



Figure II.5 : Principe de fonctionnement d'une pile à combustible DMFC

II.3.3.4. PAFC (Phosphoric Acide Fuel Cell)

La pile à combustible à l'acide phosphorique est actuellement à un stade de développement avancé. Les recherches ont débuté dans les années 70, et des modules de PAFC ont été installés depuis le début des années 90. Les scientifiques ont pu alors les tester à long terme.

Ce type de pile a un électrolyte en acide phosphorique liquide. Contrairement à l'AFC, l'électrolyte ne circule pas, il est immobilisé dans une matrice poreuse. On peut donc le considérer comme une membrane.

Les électrodes sont en carbone recouvert d'une fine couche de platine (30 microns). Des plaques d'interconnexion poreuses permettent aux gaz d'atteindre les électrodes et aux électrons d'entrer dans le circuit extérieur.

Les réactions sont à peu près les mêmes que pour une PEMFC. A l'anode, l'hydrogène se décompose en ions positifs et en électrons.

$2H \rightarrow 2H^+ + 2e^-$

Les ions d'hydrogène passent alors dans l'électrolyte pour arriver à la cathode. Comme l'électrolyte ne laisse pas passer les électrons, ils doivent alors passer par un circuit extérieur pour atteindre eux aussi la cathode. A la cathode se passe une réduction de l'oxygène, ce qui engendre de l'eau.

$4\mathrm{H}^{+} + 4\mathrm{e}^{-} + \mathrm{O}_{2} \rightarrow 2\mathrm{H}_{2}\mathrm{O}$

La température de fonctionnement du système se situe entre 180 et 210°C, l'eau produite ressort donc sous forme de vapeur.

La pile à l'acide phosphorique est une pile spécialement dédiée à un usage stationnaire. En effet, la pile n'est pas faite pour s'arrêter car il ne faut pas que la température de l'électrolyte se retrouve en dessous de 42,35°C, température de fusion de l'acide phosphorique, il se solidifierait.

La haute température de fonctionnement rend les électrodes moins sensibles au monoxyde de carbone, la pile peut donc tolérer jusqu'à 1% du volume du combustible en CO.

L'électrolyte étant insensible au CO₂, les PAFC peuvent utiliser de l'hydrogène reformé sans qu'il soit purifié.

La pile fonctionne à pression atmosphérique et à température ambiante, le compresseur ou le chauffage externe ne sont pas nécessaires. De plus, la PAFC donne-de très bons rendements: 55% en rendement électrique et près de 30% en rendement calorifique, ce qui représente plus de 80% de rendement total. Cependant, ces rendements diminuent avec le temps d'utilisation.

L'électrolyte s'évapore et les électrodes sont corrodées par le milieu acide de la pile.



Figure II.6 : Principe de fonctionnement d'une pile à combustible PAFC

II.3.3.5. MCFC (Molten Carbonate Fuel Cell) :

Les piles à combustible à carbonate fondu font partie de la deuxième génération. Elles sont en effet des piles à combustible qui fonctionnent à haute température (600 à 660°C). Pour cette raison, leur application se réduit au régime stationnaire. L'électrolyte est composé d'un mélange de carbonate de lithium (Li₂CO₃) et de carbonate de potassium (K₂CO₃) à concentration respective de 62 et 38%. A température de fonctionnement, l'électrolyte est liquide.

Les électrodes sont principalement constituées de nickel évitant ainsi le platine onéreux.

Les plaques d'interconnexion situées derrière les électrodes permettent aux gaz d'arriver aux électrodes et aux électrons d'atteindre le circuit électrique externe. Elles sont donc microscopiquement perforées et conductrices. Les ions qui traversent l'électrolyte sont des molécules de CO_{2}^{3} -. A l'anode, il y a oxydation de l'hydrogène par du $CO_{3}^{2^{-}}$.

$$2H_2 + 2CO_3^2 \rightarrow 4e^2 + 2H_2O + 2CO_2$$

Les électrons passent dans le circuit externe et à la cathode, de l'oxygène et du dioxyde de carbone entrent en réaction. Le CO2 vient de la réaction de l'anode.

$$O_2 + 2CO_2 + 4e^- \rightarrow 2CO_3^{2-}$$

L'électrolyte est alors rechargé. On peut aussi utiliser de l'hydrogène reformé avec les piles MCFC. Dans ce cas-ci, la réaction à l'anode sera :

$$H_2 + CO + 2CO_3^{2-} \rightarrow 4e^- + H_2O + 3CO_2$$

Pour la même raison que pour les DMFC, on peut obtenir des résultats similaires en utilisant directement du méthane, du méthanol, de l'éthanol et du charbon gazéifié.

Grâce à la haute température de fonctionnement de la pile, il est possible d'avoir un reformage interne. Il utilise la chaleur de la pile, cela augmente donc le rendement total de la pile, qui peut atteindre jusqu'à 60% de rendement électrique et 85% de rendement total. Néanmoins, La haute température de cette pile augmente la corrosion des électrodes par l'électrolyte.

De plus, il faut faire attention de ne pas noyer les électrodes dans l'électrolyte.

Les piles à combustible du type MCFC n'utilisent pas de métaux coûteux, elles sont donc relativement peu onéreuses [16,17].



Figure II.7 : Principe de fonctionnement d'une pile à combustible MCFC

II.3.3.6. SOFC (Solid Oxid Fuel Cell):

Les piles à combustible à oxyde solide font partie des piles à haute température. Elles fonctionnent de 700 à 1000°C. Comme pour les MCFC, elles ont donc un usage stationnaire. Il existe deux structures possibles pour les SOFC. La première est tout à fait standard, elle fonctionne par couches : une plaque bipolaire, une anode, un électrolyte, une cathode et une autre plaque bipolaire. L'autre a une structure en cylindre. De l'oxygène passe dans un tuyau, les bords du tuyau sont la cathode. Une couche supérieure sert d'électrolyte. Celle-ci est aussi recouverte d'une autre couche : l'anode. Autour des tuyaux se trouve de l'hydrogène.

Leur électrolyte est fait en céramique. Il s'agit le plus souvent de zircone stabilisée à l'yttrium. Il permet une grande conductivité des ions d'oxygène tout en étant solide. Les électrodes sont aussi céramiques.

Ainsi, une réaction d'oxydation de l'hydrogène par les ions d'oxygène se déroule à l'anode.

$H_2 + O_2^- \rightarrow H_2O + 2e^-$

Les électrons circulent jusqu'à la cathode en passant par le circuit extérieur tandis que simultanément, quatre électrons entrent en réaction avec une molécule de dioxygène à la cathode :

$$O_2 + 4e^- \rightarrow 2O_2^-$$

L'électrolyte est de nouveau chargé d'ions d'oxygène.

Dans ce type de pile, il n'y a plus que deux phases, le solide et le gazeux. On supprime ainsi tous les problèmes liés à l'empoisonnement des électrodes par l'électrolyte ou par les gaz. De plus, la haute température de fonctionnement permet un bon rendement allant jusqu' 70%. **[18,19]**



Figure II.8 : Principe de fonctionnement d'une pile à combustible SOFC

II.3.3.7. Pile à combustible microbienne [20,21]

La bibliographie montre que la recherche a donné un intérêt important ces dernières années, pour un autre type de pile à combustible, il s'agit de la pile à combustible microbienne. Contrairement aux autres piles qui utilisent un combustible fossile naturel ou transformé, le combustible ici est un rejet (déchet) de la consommation humaine et industrielle. Ce type de pile présente l'avantage de produire l'énergie et d'éliminer les rejets. Ce qui caractérise une pile microbienne est l'utilisation de microorganismes comme catalyseurs. Ces microorganismes ont la capacité d'échanger des électrons avec le matériau d'une électrode en utilisant les réactions propres de leur métabolisme **[22]**.

Une pile à combustible microbienne est un dispositif qui transforme l'énergie chimique contenue dans la matière organique en électricité en utilisant des 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 « électrochimiquement actifs » ou « électroactifs ». Cette capacité a ouvert de nouvelles perspectives technologiques pour la catalyse aux électrodes des piles à combustible **[23].**

II.3.3.7.1. Fonctionnement :

Le principe de fonctionnement des piles microbiennes offre une nouvelle opportunité pour la production durable d'énergie. Ces piles peuvent être définies comme des dispositifs électrochimiques qui utilisent l'action catalytique des bactéries organisées en biofilms pour réaliser l'oxydation de composés organiques ou inorganiques en produisant du courant électrique **[24]**. Ces bactéries sont qualifiées d'exo-électrogènes car elles sont capables de transférer des électrons hors de leurs cellules **[25]**. Les piles microbiennes peuvent être complètement microbiennes lorsque la catalyse des réactions aux deux électrodes se fait grâce à des microorganismes ou semi-microbienne dans le cas où la catalyse à la cathode est réalisée par des catalyseurs minéraux. Très souvent une membrane échangeuse de protons est utilisée (Nafion) pour séparer l'anolyte du catholyte et pour servir de barrière à toute autre substance que les protons **[26]**. Souvent une cathode abiotique est mise en œuvre avec des particules de platine comme catalyseur **[27]**. La pile 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.

La dégradation d'un substrat organique à l'anode entraîne la libération de protons et d'électrons. Par exemple, en considérant l'acétate comme substrat :

$CH_3COO^{-} + 4H_2O \rightarrow 2HCO_3^{-} + 9H^+ + 8e^-$

Les électrons transférés à la surface de l'anode circulent à travers le matériau conducteur jusqu'à la cathode via le circuit électrique externe. Les protons produits à l'anode migrent à travers la solution vers la cathode. Si la réaction de la cathode est, comme c'est souvent le cas, la réduction de l'oxygène, alors les protons se combinent avec l'oxygène et les électrons issus du circuit électrique pour produire de l'eau **[23].**

$$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$$



Figure II.9 : Principe de fonctionnement d'une pile à combustible microbienne

II.3.3.7.2. Constituants:

II.3.3.7.2.1. Les électrodes:

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. L'objectif est d'avoir une aire d'électrode la plus grande possible.

II.3.3.7.2.2. Les matériaux d'anode :

Les matériaux d'électrodes utilisés à l'anode doivent être biocompatibles et chimiquement stables dans l'électrolyte **[28].** Les matériaux à base de carbone disponibles sous forme de plaques, barres, granules ou encore sous forme de matériaux fibreux (feutre, tissu, papier, fibre, mousse) qui sont les plus fréquemment utilisés comme anodes **[29]**. En effet, ils sont non seulement stables dans les cultures microbiennes, peu chers, faciles à utiliser, mais ils possèdent en outre de grandes surfaces actives qui permettent d'obtenir de meilleurs rendements pour les piles **[30]**.

II.3.3.7.2.3. Les matériaux de cathode :

L'efficacité des réactions à la cathode dépend de la concentration de l'accepteur d'électrons, de la disponibilité des protons qui proviennent de l'anode, de la performance du

catalyseur et de la structure de l'électrode. Dans la majorité des piles microbiennes, l'oxygène est utilisé comme oxydant à la cathode soit en barbotant l'air dans l'électrolyte d'un compartiment cathodique aqueux, soit en utilisant les cathodes dites à air qui exposent l'une de leurs faces à l'air. Comme avec les anodes, les matériaux à base de carbone et graphite sont les plus utilisées comme cathodes étant donné leurs prix et performances, mais ils doivent être enrichis de métaux nobles (platine) nécessaires à la catalyse de la réaction électrochimique (à cause de la faible réduction).

II.3.3.7.2.4. Les électrolytes :

Les électrolytes sont composés par un solvant, habituellement de l'eau et un sel comme électrolyte de base pour assurer aux microorganismes les conditions d'un environnement biologique. Les anolytes utilisés en laboratoire peuvent être substitués par des effluents domestiques ou industriels contenant des substrats comme combustible. Par contre, les catholyte sont souvent moins fréquents avec les cathodes utilisant la réduction de l'oxygène gazeux contenu dans l'air.

II.3.3.7.2.5. Le séparateur, la membrane échangeuse d'ions :

Les séparateurs sont utilisés afin d'éviter le mélange entre l'anolyte et le catholyte lorsqu'ils sont différents et que les produits de réaction d'une électrode n'arrivent au voisinage de l'autre. Dans le cas des piles microbiennes avec cathode à air, une membrane spécifique doit être utilisée comme séparateur entre l'anode et la cathode. Elle doit être non conductrice, avoir une forte perméabilité aux ions et une faible perméabilité à l'oxygène. Les protons doivent facilement la traverser et elle doit limiter la diffusion de l'oxygène vers l'anode sans trop affecter la résistance interne de la pile [**31**]. La membrane échangeuse de protons de Nafion compte parmi les plus utilisées pour les piles microbiennes [**32**].

II.3.3.7.2.6. Substrats:

Dans les piles microbiennes, le substrat constitue la source de carbone et est considéré comme un facteur important pour la production d'électricité. Le substrat peut être un composé pur ou un mélange plus ou moins complexe. Dans le cas d'une culture pure, on choisit plutôt un substrat pur/simple, si possible spécifique, de façon à bénéficier d'une facile dégradation par la bactérie correspondante. Par contre, des mélanges de matières organiques de différentes provenances pourront être dégradés si on utilise des cultures mixtes de bactéries viables dans

ces milieux. L'acétate est le substrat le plus facile à dégrader par les bactéries et il est donc fréquemment utilisé dans les piles ; viennent ensuite le glucose, et également des composés de masses molaires plus élevées comme les protéines, les alcools et la cellulose **[33].** Un des intérêts majeurs des piles réside dans la possibilité d'utiliser des déchets comme substrats, de les éliminer tout en les valorisant par une production d'électricité. Ces sources de déchets sont très diversifiées : eaux usées domestiques, rejets de l'industrie agroalimentaire, eaux d'usines de recyclage du papier et lixiviats de produits organiques et inorganiques.

Le bon fonctionnement de la pile microbienne dépend essentiellement du combustible généralement issu des effluents et de différents substrats ajoutés. Nous allons développer ce point concernant le combustible dans ce qui suit.

II.3.3.7.2.7. Les effluents (eaux usées et boues) et les biofilms:

Les eaux usées sont issues des activités domestiques, agricole et industrielle chargées en substance toxique qui parviennent dans les canalisations d'assainissement et qui sont traitées dans des stations d'épurations.

Dans une station d'épuration des eaux usées, aussi appelées effluents ou boues, subissent différents traitements :

- Le prétraitement : permet d'éliminer les grosses particules solides.
- Traitement primaire : les particules les plus lourdes se déposent au fond par décantation.
- Traitement secondaire : ce traitement biochimique permet de nettoyer les eaux usées de la pollution biodégradable, par l'action de différentes bactéries.

Les boues urbaines sont composées principalement d'éléments fertilisants, notamment en phosphore et en azote. [34]

II.3.3.7.2.8. Les biofilms :

Les micro-organismes vivent généralement au sein de communautés microbiennes organisées sur des surfaces ou à des interfaces appelées biofilms. Ils sont attachés à des substrats vivants ou non-vivants, organiques ou inorganiques [35].

Le biofilm est contenu dans une matrice extracellulaire de type exopolymérique, qui est attaché par une adhésion irréversible à une couche, une interface ou les unes aux autres. Tous les systèmes dans lesquels l'eau est en contact avec une surface solide sont susceptibles de servir de support à la formation de biofilms.

La formation et le développement des biofilms se déroule en plusieurs étapes :

- Le déplacement des microorganismes pour s'adhérer à une surface ;
- L'installation des microorganismes ;
- La colonisation et la croissance ;
- La phase de maturation du biofilm [36].

II.3.3.7.3. Le transfert électronique :

Le biocatalyseur des piles, c'est-à-dire les microorganismes qui vont adhérer aux électrodes et assurer le rôle d'électro-catalyseur, peut provenir d'une culture pure, d'une culture mixte ou d'un consortium naturel [37].

II.3.3.7.3.1. Bactéries électro-actives :

Il est généralement admis que des communautés mixtes produisent plus de densités de puissance dans les piles microbiennes que les cultures pures [38]. Les biofilms issus des communautés mixtes peuvent être obtenus à partir de divers environnements naturels. Ces cultures contiennent un nombre important de bactéries électro-actives. Elles peuvent s'adapter spontanément aux changements de conditions environnementales et de ce fait sont considérées comme robustes dans les systèmes des piles. Elles offrent en plus l'accès à une large gamme de substrats pouvant provenir d'environnements dont les caractéristiques sont variables [39]. Chez l'ensemble des êtres vivants, et notamment chez les bactéries, les transferts électroniques sont des réactions primordiales du métabolisme énergétique. Pour les bactéries électro-actives anodiques, ces réactions de transfert électronique font intervenir des donneurs d'électrons qui sont des acides volatils, tel l'acétate, et un accepteur d'électron solide qui est l'anode. De ces transferts électroniques entre l'acétate et l'anode, les bactéries génèrent de l'énergie facilement disponible pour la croissance (ATP et pouvoir réducteur). La particularité des bactéries électro-actives est qu'elles sont capables d'utiliser des oxydes métalliques à l'état solide comme accepteurs d'électrons dans leur métabolisme énergétique. Ce métabolisme est une forme de respiration originale qui permet d'expliquer leur association avec des électrodes dans des systèmes électrochimiques et qui en font des catalyseurs des réactions d'oxydation [40].

II.3.3.7.3.2. Les bioanodes:

La dégradation d'un substrat organique à l'anode entraîne la libération de protons et d'électrons. Ces derniers sont transférés à la surface de l'anode puis circulent à travers le matériau conducteur jusqu'à la cathode via le circuit électrique externe.

II.3.3.7.3.3. Mécanismes de transfert d'électrons vers l'anode :

Les micro-organismes oxydent différents substrats en produisant des électrons à l'intérieur de leurs cellules. Ces électrons sont ensuite utilisés dans une cascade de réactions via la chaîne de respiration jusqu'au dernier échange avec l'accepteur final d'électrons extracellulaire [41].

a) Oxydation abiotique de composés issus du métabolisme bactérien :

C'est un mécanisme surtout évoqué dans les premières études avant la découverte des propriétés électro-actives des biofilms. La fermentation bactérienne donne lieu à des produits métaboliques riches en énergie tels que l'hydrogène, l'éthanol, le formate, ou l'ammonium capables de s'oxyder abiotiquement à l'anode. Les réactions sont généralement effectuées en milieu anaérobie. La réaction d'oxydation sur la surface de l'anode est abiotique et exige donc la présence d'un catalyseur minéral comme le platine **[42, 43]**.



Figure II.10 : Transfert d'électrons à l'anode via l'oxydation des produits de la fermentation.

b) Transfert électronique par médiateurs :

Il existe des bactéries non fermentaires qui ont besoin de médiateurs électrochimiques pour réaliser le transfert électronique à l'électrode. Un médiateur électrochimique est une molécule capable de s'oxyder et de se réduire en cycles successifs. Sous sa forme oxydée le médiateur est capable de pénétrer dans la cellule bactérienne en traversant la membrane cellulaire, d'accepter des électrons d'un ou plusieurs porteurs d'électrons à l'intérieur de la cellule, de sortir de cette dernière sous forme réduite pour se réoxyder à la surface de l'anode en lui transférant les électrons [**41**].

• Médiateurs redox artificiels (médiateurs exogènes) :

Les médiateurs exogènes sont des médiateurs artificiels (comme le rouge neutre) employés par les bactéries comme accepteurs finaux d'électrons sous leur forme oxydée. La forme réduite s'oxyde ensuite à l'anode permettant de maintenir le cycle **[41]**.



Figure II.11 : Transfert d'électrons à l'anode via les médiateurs artificiels [43]

• Bactéries qui produisent leurs propres médiateurs (médiateurs endogènes) :

Certaines bactéries sont capables de produire elles-mêmes leurs médiateurs électrochimiques qui servent à plusieurs cycles redox.



Figure II.12 : Transfert électronique via des médiateurs endogènes

c) Transfert électronique direct:

• <u>Transfert direct :</u>

Il a lieu par le contact physique de la membrane cellulaire bactérienne avec le matériau de l'électrode. Les cellules de certaines bactéries possèdent à leur surface des protéines redox, de type cytochrome, capables de transférer les électrons de l'intérieur de la cellule bactérienne à l'extérieur, au niveau d'un accepteur solide d'électrons qui peut être un oxyde métallique ou une anode. Ce mode de transfert qui requiert l'adhésion des bactéries à l'électrode ne peut fonctionner qu'avec la première couche de bactéries [2].



Figure II.13: Transfert électronique via les cytochromes membranaires.
• Transfert grâce à des pilis :

Certaines bactéries sont capables de produire des pilis conducteurs nommés « nanowires » qui permettent aux cellules bactériennes d'atteindre à distance l'électrode ou d'autres cellules bactériennes primo-adhérentes ce qui permet le développement de biofilms électro-actifs épais et conduit à de grandes performances anodiques.



Figure II.14: Transfert électronique via les pilis ou « nanowires » conducteurs.

II.3.3.7.3.3. Les biocathodes :

Il existe des bactéries (organisées en biofilms sur la surface d'une cathode) qui sont capables d'en extraire des électrons pour assurer la réduction de l'oxygène ou de composés organiques ou minéraux dissous dans le milieu tel que les nitrates ou les sulfates. On parle dans ce cas de biocathodes **[43]**.

II.3.3.7.4. Conditions opératoires de la pile à combustible microbienne [44] :

Les performances d'une pile microbienne peuvent également être limitées par des conditions opératoires telles que le pH, la température du système et le type d'alimentation.

• <u>pH de l'électrolyte :</u>

Les piles microbiennes sont souvent conçues avec un électrolyte dont le pH n'est pas contrôlé. L'oxydation du combustible à l'anode produit des protons et provoque donc la diminution du pH au niveau de l'anode. Au contraire la réduction de l'oxygène à la cathode induit l'augmentation du pH à son voisinage. La faible conductivité ionique de certains milieux, effluents à traiter par exemple, peut limiter le transport des protons de l'anode vers la cathode.

• <u>Température :</u>

Les piles microbiennes peuvent fonctionner dans une large gamme de température, allant de 10°C à75°C. La température optimale de fonctionnement d'une pile microbienne dépend du type des bactéries présentes dans l'inoculum. L'objectif est de trouver la température optimale pour assurer le développement des bactéries qui pourraient garantir le meilleur transfert électronique possible. Diverses études ont logiquement montré que la température a une influence majeure sur la production du courant des piles.

• Alimentation en continu :

Une pile microbienne alimentée en continu avec un combustible comme de l'acétate donne une possibilité d'augmenter la durée de fonctionnement de quelques semaines à quelques mois, voire quelques années.

II.3.3.7.5. Différentes architectures des piles à combustible microbiennes :

• <u>Cellule à un compartiment :</u>

L'apparition des cellules à compartiment unique est liée à l'utilisation des cathodes à air ; l'absence du catholyte rend le compartiment cathodique obsolète. En réalité, le catholyte ou sont dissous les protons, diffuse à travers la membrane échangeuse vers la cathode.



Figure II.15 : Cellule à un compartiment.

• Cellule à deux compartiments :

Un système à deux compartiments consiste en un compartiment anodique et un compartiment cathodique séparés par un séparateur, par exemple une membrane échangeuse d'ions ou un pont salin. Outre la migration ionique, le séparateur doit aussi éviter la diffusion de l'oxygène vers l'anode.



Figure II.16 : cellule à deux compartiments

• <u>Comparaison entre les deux architectures :</u>

Du fait de la difficulté de mise en œuvre des piles microbiennes à deux compartiments, les piles microbiennes avec cathode à air présentent de nombreux avantages sur le plan pratique :

- Aucune énergie n'est nécessaire pour l'aération à la cathode ;
- Aucun recyclage ou régénération chimique des produits du catholyte n'est utile puisque la réduction de l'oxygène produit de l'eau ;
- Ce système permet des designs de piles simples donc à bas coût ;
- Enfin, des cellules de petit volume permettent d'atteindre facilement des valeurs élevées de puissances volumiques [31].

II.3.3.7.6. Rendements de la pile :

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.

On note principalement trois facteurs de rendements : Le rendement faradique ; le rendement énergétique et le rendement d'épuration.

II.3.3.7.8. Méthodes de suivi des piles :

• Evolution de la tension de la pile 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, afin de comparer avec les systèmes similaires de piles alimentées avec des eaux résiduaires. La différence de potentiel entre l'anode et la cathode de la pile, est mesurée en fonction du temps.

• <u>Courbes de puissances :</u>

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. On détermine la puissance par : P = U * I

• Courbes de polarisations :

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. Ces courbes sont représentées comme Tension de la pile en fonction de densité de courant.

En plus de ces méthodes de suivis de la pile il y a la voltammètrie cyclique, la spectroscopie d'impédance et la demande chimique en oxygène ou ils sont décrits dans le chapitre III.

II.3.3.7.9. Applications :

Les piles microbiennes sont susceptibles de développer des applications jugées prometteuses dans de nombreux domaines.

• La production d'hydrogène :

A l'heure actuelle, l'hydrogène est majoritairement produit à partir de combustibles fossiles, l'hydrolyse de l'eau ou la fermentation biologique de différentes formes de biomasse restant des filières minoritaires. La production d'hydrogène est donc encore largement dépendante des ressources fossiles. Les piles microbiennes ont parfois été présentées comme un moyen de produire de l'hydrogène à partir de biomasse, de façon indirecte, en utilisant l'électricité dans un procédé d'électrolyse de l'eau. Logan a proposé un système détourné des piles microbiennes. En appliquant une différence de potentiel supérieure à 250mV aux bornes du réacteur d'électrolyse, de l'hydrogène est formé à la cathode. Avec cette approche multi-étapes tout substrat biodégradable qui produit de l'électricité dans une pile microbienne pourrait être utilisé pour produire de l'hydrogène [**45**].

• Le traitement d'effluents :

La pile microbienne est donc une technologie potentiellement intéressante pour le traitement d'eaux usées dans le domaine de faibles concentrations en substrat et à basse température. En utilisant cette pile, la matière organique dissoute serait oxydée à l'anode, intensifiant ainsi l'abattement de DCO (demande chimique en oxygène), tout en produisant de l'énergie électrique et en épurant l'eau usée.

• Génération de l'électricité :

Le fait que les piles à combustible bactérienne sont capables de produire de l'électricité a été reconnu depuis longtemps, mais la puissance délivrée a été généralement faible pour des applications pratiques. Pour remédier à ce problème, l'électricité générée est stockée dans des systèmes conçus de convertisseurs et de condensateurs pour une utilisation ultérieure.

II.4. CONCLUSION

Le développement de l'électricité fit naître et grandir l'électrochimie, et apporta des éléments importants pour l'établissement des lois de l'électricité et de la chimie. Cet important apport d'énergie était illustré par tous les types de piles, parmi eux, la pile à combustible et plus précisément les piles microbiennes qui présentent des avantages opérationnels et fonctionnels par rapport aux technologies classiques car elles permettent un pourcentage de conversion élevé de l'énergie chimique contenue dans le substrat en électricité. Elles opèrent à température ambiante, n'ont pas besoin d'une aération forcée, l'apport d'O₂ étant réalisé de façon passive, ont un potentiel d'application dans des zones qui manquent d'infrastructures électriques et peuvent aussi opérer avec divers combustibles partant des carbohydrates simples tels que l'acétate ou le glucose jusqu'aux plus complexes tels que l'amidon.

Malgré tous ces avantages, les performances obtenues jusqu'à présent restent faibles. Le challenge serait donc d'essayer d'améliorer ces performances.

II.5. REFERENCES

- [1] M.-G. Olivier, Cours Electrochimie et applications, Université de MONS, 2009.
- [2] U. Schröder, Physical Chemistry Chemical Physics, 2007.
- [3] F. Davis, P.J.S. Higson, Biosensors and Bioelectronics, 2007.
- [4] G.Hoogers, Fuel cell technology handbook, CRC Press, 2002.
- [5] J. Larminie, A.w. Dicks, Fuel cell systems explained. Deuxième édition. John Wiley & Sons, Ltd. 2003
- [6] R. Saisset "Contribution à l'étude systémique de dispositifs énergétiques à composants électrochimiques", Thèse de doctorat, l'institut national polytechnique de Toulouse, 2004.
- [7] P. Le Goff, "Les supercondensateurs, Les piles à combustibles," Mise à jour : Sept. 1999 version 2.0
- [8] pile à combustible technique de l'ingenieur

- [9] B. Bessedik, contribution à l'etude d'un système électroenergitique statique, Thèse de magister, Université des sciences et de la technologie d'Oran 2006.
- [10] A.H. Abdelhak, Modélisation électrique des générateurs électrochimiques à membrane échangeuse de proton PEMFC, Thèse de Magister, Université des sciences et de la technologie Oran, 2006.
- [11] F. Amrouche, B. Mahmah, M. Belhamel, H. Benmoussa, International Journal of Renewable Energy Research, 2005
- [12] F. Amrouche, Caractérisation expérimentale d'un assemblage stack de pile à combustible à membrane échangeuse de proton, thèse d'ingéniorat, université des sciences et de la technologie Alger, 2004.
- [13] J. J. Bezian, Systèmes de piles a combustible pour la cogénération, état de l'art, Rapport réalisé pour le compte de l'ADEME, Centre d'Energétique de l'Ecole des Mines de Paris, France, 1998.
- [14] Andrew Richard Balkin, Modelling A 500w Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell, 2002.
- [15] L'hydrogène, Les nouvelles technologies de l'énergie. Clefs CEA, 2004.
- [16] J.H. Hirschenhofer, D.B. Stauffer, R.R. Engleman, and M.G. Klett, Fuel cell handbook, fourth ed, 1998.
- [17] C. Rayment S. Sherwin, Introduction to Fuel Cell Technology, University of Notre Dame, 2003.
- [18] S. Busquet, Étude d'un système autonome de production d'énergie couplant un champ photovoltaïque, un électrolyseur et une pile à combustible : réalisation d'un banc d'essai et modélisation, Thèse de doctorat, École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2003.
- [19] Les énergies basses carbones, clefs CEA, 2001.
- [20] J. Biffinger, B Ringeisen, Recent Patents on Biotechnology. 2008.
- [21] D. Gucik Derigny, "Contribution au pronostic des systèmes à base de modèles: théorie et application," Thèse de doctorat, Université Paul Cézanne Aix-Marseille III, 2011.
- [22] P. Ribot, "Vers l'intégration diagnostic/pronostic pour la maintenance des systèmes complexes," Thèse de doctorat Thèse de doctorat, Université de Toulouse, 2009.
- [23] J. Biffinger, B. Ringeisen, Recent Patents on Biotechnology. 2008.
- [24] A. K. Manohar, O.Bretschger, K. H. Nealson, F. Mansfeld, Electrochimica Acta, 2008.
- [25] S. E. Oh, J. R. Kim, J.-H Joo, B. E. Logan, Water Science and Technology, 2009.

- [26] K. Rabaey, K. Van de Sompel, L. Maignien, N. Boon, P. Aelterman, P. Clauwaert, L. De Schamphelaire, H. T. Pham, J. Vermeulen, M. Verhaege, P. Lens, W. Verstraet, Environmental Science and Technology, 2006.
- [27] A. S. Mathuriya, V. N. Sharma, Journal of Biochemical Technology, 2009.
- [28] B. E. Logan, B. Hamelers, R. Rozendal, U. Schroder, J. Keller, S. Freguia, P. Aelterman, W. Verstraete, K. Rabaey, Environmental Science and. Technology, 2006.
- [29] T. H. Pham, P. Aelterman, W. Verstraete, Trends in Biotechnology, 2009.
- [30] K. Watanabe, Journal of Bioscience and Bioengineering, 2008.
- [31] Y.Fan, H. Hu, H. Liu, Journal of Power 2007.
- [32] J. R. Kim, S. Cheng, S-E. Oh, B. E. Logan, Environmental. Science and. Technology, 2012.
- [33] D. Pant, Van Bogaert, G. L. Diels, K. Vanbroekhoven, Bioresource Technology. 2009.
- [34] S. Kacimi M. Mehennaoui, M. Moussaoui, Thèse de master académique, Etude Sur La Fermentation Méthanique Des Boues Activées De La Station D'épuration De Boumerdès, Université M'hamed Bougara, Boumerdès 2013.
- [35] M. R. Donlan, J. W. Costeron, Clinical Microbiology Reviews, 2002.
- [36] M-N. Bellon-Fontaine, et O. Cerf, Cahier Scientifique et Technique, Industries alimentaires et agricoles, 1991.
- [37] D.R. Lovley, Current Opinion in Biotechnology, 2008.
- [38] K.P. Nevin, H. Richter, S.F. Covalla, J.P. Johnson, T. Woodard, A.L. Orloff, H. Jia, M. Zhang, D.R. Lovley, Environmental Microbiology, 2008.
- [39] J. Niessen, U. Schröder, F.Scholz, Electrochemistry Communications, 2004.
- [40] R. A. Bullen, T. C. Arnot, J. B. Lakeman, F.C. Walsh, Biosensors and Bioelectronics, 2006.
- [41] D. R. Lovley, Bug juice, Nature Reviews, 2006.
- [42] I. Karube, T. Matsunaga, S. Tsuru, S. Suzuki, Biotechnology and Bioengineering, 1977.
- [43] S. W. Hong, I. S. Chang, Y.S. Choi, T. H. Chung, Bioresource Technology, 2009.
- [44] D. POCAZNOI, Optimisation d'anodes microbiennes à partir de lixiviat de sol pour la conception de piles à combustible microbiennes, These de doctorat, Université de Toulouse, 2012.
- [45] B. E. Logan, J. M. Regan, Environmental Science and Technology, 2006.

CHAPITRE III

Protocoles expérimentaux et techniques de caractérisations

Ce chapitre regroupe l'ensemble des méthodes, des techniques et matériels utilisés dans nos expériences.

III.1. PRODUITS ET REACTIFS UTILISES

Les produits et les réactifs chimiques utilisés dans ce travail sont présentés dans le tableau suivant :

Produit	Masse molaire (g.mol [™])	Pureté (%)	Masse volumique (g·ml-1)	Fournisseur
Bromure de potassium (KBr)	119,002	99	2,75	Sigma-Aldrich
Hydroxyde de sodium (NaOH)	40	98	/	Biochem
Chlorure de sodium (NaCl)	58.44	99.5	/	Biochem
Chlorure de Potassiun (KCl)	74.55	98	/	Biochem
Chlorure de Cuivre (CuCl2)	170.48	99	/	Biochem
Chlorure d'Aluminium (AlCl ₃)	241.43	99	/	Biochem
Acide Chloridrique (HCl)	36.5	37	1.18	Biochem
Acétonitrile (CH ₃ CN)	41.051	99.8	0.8	Sigma-Aldrich
Perchloratede tétrabutylammonium (TBAP) (CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂) 4N(ClO4)	341.91	99	/	Sigma-Aldrich
Chlorure de méthyltrioctylammonium [MTOA ⁺] [Cl ⁻], (CH ₃ N (alkyle en C ₈ -C ₁₀) ₃ Cl)		99.5	0,89	Merck
Polychlorure de vinyle (PVC) (C_2H_3Cl) n n = 700 à 1 500			1,38	Sigma-Aldrich
Glucose anhydre (C ₆ H ₁₂ O ₆)	180,1559		1,544	Sigma-Aldrich

Tableau III.1 : Différents produits et réactifs chimiques utilisés.

Tétrahydrofurane	72 1057	99.8	0.89	Alfa Aesar
(THF)	72,1057	<i>))</i> .0	0.07	I III I IOSal
$(\Pi \Pi)$				
	127.10	00	1.06	Alfo Accor
p-prierietidine	157.19	98	1.00	Alla Aesar
$(C_8H_{11}NO)$				
Salicylaldéhyde	122,12	98	1.15	Biochem
$C_7H_6O_2$				
Ethanol	46.07	05	780	Sigma Aldrich
	40.07	95	769	Sigina Alunch
(C_2H_5OH)				
Chlorure ferrique héxahydraté	270.33	97		Alfa Aesar
$(FeCl_{3}.6H_{2}0)$				
Méthanol	32.04	99.8	792	Sigma Aldrich
(CH ₃ OH)				_
Aluminum-nickel catalyst,				
Raney-type alloy, powder				
	85, 68			Acros
Al-Ni 50/50				

III.2. TECHNIQUES GENERALES

La caractérisation structurale des différents produits élaborés a été réalisée à l'aide de techniques d'analyses diverses, résumées comme suit :

III.2.1. Point de fusion

Les points de fusion ont été déterminés à l'aide d'un appareil de type DIGIMELT, de température maximale égale à 260° C et dont la vitesse de chauffage est réglable (pas de 2° C).



Figure III.1 : schéma de fonctionnement de point de fusion.

III.2.2.La spectroscopie infrarouge transformé de fourrier (FTIR)

La composition moléculaire et les éléments organiques et inorganiques des matériaux synthétisés et des groupes fonctionnels dans la matrice organique ont été caractérisés par un intervalle de 400-4000 cm⁻¹ en utilisant un spectrophotomètre à transformée de Fourier (FTIR) de marque Perkin Elmer piloté par un ordinateur hp. Tous les spectres ont été réalisés en transmission sur des pastilles de l'échantillon broyé et le KBr dont la proportion du mélange est de 1/100.[**1**]



Figure III.2: Schéma de principe fonctionnement d'un spectromètre à transformée de Fourier.

III.2.3. La spectroscopie d'absorption atomique

La spectroscopie d'absorption atomique est une méthode d'analyse qualitative et quantitative. Elle est parmi les méthodes les plus utilisées pour déduire le pourcentage massique de métal dans une solution [2].

L'analyse de la quantité de cuivre dans la cellule a été réalisée en utilisant la spectroscopie d'absorption atomique en utilisant PinAAcle 900H Perkin Elmer.



Figure.III.3: Schéma de principe de fonctionnement de La spectroscopie d'absorption atomique.[3]

III.2.4. Le microscope électronique a balayage

La surface des électrodes élaborées a été analysée avec un microscope électronique à balayage Hitachi S-3500N (SEM) couplé à un analyseur de rayons X à dispersion d'énergie Bruker AXS (EDX). Les deux techniques ont été utilisées pour caractériser la structure morphologique et la composition chimique des cathodes préparées.

Les analyses microstructurales de la surface des membranes et de la section transversale des membranes AMX et Nafion ont été effectuées en utilisant un microscope à balayage électronique JSM-6610LA.



Figure.III.4: Schéma de principe de fonctionnement de La microscopie à balayage électronique [4]

III.2.4.1. Analyse EDS

En plus de l'observation de la morphologie de la surface, le MEB peut également être utilisé pour obtenir des informations qualitatives et quantitatives sur l'échantillon grâce aux analyses en rayons X (par spectrométrie de rayons à sélection en énergie). Ce type d'analyse permet également l'obtention d'une cartographie de la répartition des éléments.

III.2.5. Analyse thermique gravimétrique et différentielle (ATGATD)

L'analyse thermogravimétrique de ce complexe a été effectuée avec une thermo balance du type NETZSCH STA 449F3 STA449F3A-1085-M sous atmosphère d'azote, entre la température ambiante et 1100°C avec une vitesse de chauffage de 20°C/ min.

III.2.6. Voltammétrie cyclique

Les électrodes synthétisées ont été analysées avec différents potentiostat galvanostat, La voltamétrie cyclique du complexe [Fe-BS] a été mesurée en utilisant un VoltaLab 10 (PGZ100) dans l'acétonitrile (10⁻³ mol.L⁻¹) et 0,167 g de perchlorate de tétrabutylammonium (TBAP). Deux électrodes de Ag / AgCl et de carbone vitreux ont été utilisées comme électrodes de référence et contre-électrodes, respectivement. Le domaine de tension est de [-1.800, +1.800] V pour le ligand, tandis que le domaine de balayage choisis [-0.2, 0.3] V

était appliquée pour le complexe [Fe-BS]. La gamme de vitesse de balayage utilisée est de $0,025 \ge 0,1 \text{ V.s}^{-1}$.

Par ailleurs, le voltamogramme linéaire de l'électrode à base de nickel de Raney a été obtenu avec un Volta Lab 40 PGZ 301 dans une solution aqueuse de chlorure de potassium (0,2 M), avec des électrodes Ag / AgCl et de platine comme une électrode de référence et contre-électrode respectivement. Dans ce cas, le domaine de vitesse de balayage était de 0,05 $V.s^{-1}$ et la plage de tension sélectionnée était [-2, 0] V.

La caractérisation de l'anode lors de l'étude sur les membranes échangeuses d'ions a été réalisée par voltamétrie cyclique à l'aide d'un potentiostat galvanostat Voltalab PGZ301 dans une cellule électrochimique à trois électrodes. Une plaque de platine a été utilisée comme contre-électrode (anode), une électrode Ag / AgCl a été utilisé comme électrode de référence et le Feutre de Carbone comme électrode de travail. La voltamétrie cyclique a été réalisée en utilisant la plage de potentiel de 1,0 à -1,0 V à des vitesses de balayage de 5, 10, 20, 50 et 100 mV / s.

III.2.6.1. Principe de fonctionnement

La Voltammétrie cyclique est une méthode potentio dynamique très utilisée en électrochimie pour l'étude préliminaire des systèmes électrochimiques **[5]**. Elle apporte par une expérience simple et rapide de nombreuses informations sur le comportement du système redox fixé à la surface de l'électrode. Cette méthode consiste à appliquer à l'électrode un potentiel variant linéairement en fonction du temps par rapport à une électrode de référence Où :

$E = E_i + vt$

(2)

E : potentiel de l'électrode indicatrice (*Volt*).
Ei : potentiel initial appliqué à l'électrode.
v : vitesse de balayage, v=dE/dt (v/s).
t : temps(s).

Le principe général de cette méthode est l'obtention d'une réponse (le courant) à l'excitation (le potentiel) responsable de la réaction électrochimique désirée. Cette opération est réalisée en effectuant un balayage de potentiel.

Dans la voltampérométrie cyclique, la diffusion est le seul mode de transport mis en jeu pour les substances actives, la migration est toujours assurée par un électrolyte support. La voltampérométrie cyclique permet d'apprécier le degré de réversibilité du processus électrochimique en appliquant un signal triangulaire à une électrode immobile dans une solution non agitée. L'allure de la courbe voltampérométrique ainsi que ces principales grandeurs sont représentées sur la figure suivante :



Figure III.5: Allure générale de la courbe voltammétrique et ces grandeurs caractéristiques

Ipa, Ipc : Courants de pic anodique et cathodique.

Epa, Epc : Potentiels de pic anodique cathodique.

Parmi les avantages de cette méthode on peut citer :

- La rapidité des mesures.
- La possibilité de stopper une suite de réactions en jouant sur l'étendue du potentiel balayé : ce qui permet d'éviter la détérioration des microélectrodes solides.
- L'étude de la réoxydation des produits à l'électrode.
- L'analyse des solutions et la concentration des espèces présentes même à faible concentrations [6].

III.2.7. Spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) a également été réalisée par un potentiostat galvanostat Voltalab PGZ301 dans une cellule électrochimique à trois électrodes.

Une plaque de platine a été utilisée comme contre-électrode (anode), une électrode Ag / AgCl a été utilisé comme électrode de référence et le Feutre de Carbone comme électrode de travail dans la gamme de fréquences 100 kHz-100 mHz.

III.2.7.1. Principe de fonctionnement

La spectroscopie d'impédance électrochimique est une technique transitoire reposant sur la mesure d'une fonction de transfert, suite à une perturbation de faible amplitude du système électrode/solution. Les systèmes électrochimiques ne sont généralement ni linéaires ni stationnaires. On ne peut donc mesurer leurs fonctions de transfert qu'en utilisant des signaux d'amplitude suffisamment faible autour d'un point de fonctionnement que l'on suppose quasi stationnaire pendant la durée de la mesure. Dans ces conditions, on peut admettre que le comportement du système est celui d'un système linéaire invariant dans le temps.

La mesure de l'impédance électrochimique consiste, en un point de fonctionnement du système, à sur imposer au potentiel constant de polarisation E_0 , un potentiel sinusoïdal $\Delta E(t)$ de faible amplitude et de fréquence donnée et à enregistrer la réponse en courant du système (Figure III.6). Inversement, une régulation galvanostatique peut également être utilisée en ajoutant une perturbation $\Delta I(t)$ de faible amplitude et de fréquence donnée au courant stationnaire I_0 et dans ce cas, la réponse en potentiel est enregistrée.



Figure III.6: Perturbation d'un système électrochimique non linéaire en un point de fonctionnement stationnaire.

(6)

Autour de ce point, le comportement électrochimique du système est supposé être linéaire. Le choix du type de régulation, potentiostatique ou galvanostatique, dépond du système électrochimique et notamment de la forme de sa courbe courant/potentiel. Dans notre cas, nous avons opté pour une régulation en potentiel, en imposant une perturbation de la forme : $E(t) = E_0 + \Delta E(t)$ (3)

Avec
$$\Delta \mathbf{E}(\mathbf{t}) = \Delta \mathbf{E} \sin (\boldsymbol{\omega} \mathbf{t})$$
 (4)

Où ω est la pulsation de la perturbation (en rad s⁻¹) et $\omega = 2\pi$ f (f est la fréquence en Hz).

Si l'amplitude ΔE reste suffisamment petite pour satisfaire aux conditions de linéarité, la réponse en courant du système est alors de la forme :

$$\mathbf{I}(\mathbf{t}) = \mathbf{I}_0 + \Delta \mathbf{I} \ (\mathbf{t}) \tag{5}$$

Avec $\Delta \mathbf{I}(\mathbf{t}) = \Delta \mathbf{I} \sin (\omega \mathbf{t} + \boldsymbol{\varphi})$

Où ϕ est le déphasage entre E(t) et I(t).

Il est à noter que ΔI dépend de ω et que la réponse et la perturbation ont la même pulsation. Les signaux E(t) et I(t) sont illustrés sur la figure III.7.



Figure III.7: Représentation temporelle de la perturbation en potentiel et de la réponse en courant.

L'impédance électrochimique est une grandeur complexe définie pour chaque pulsation ω par l'équation 7.

$$Z(\boldsymbol{\omega}) = \frac{\Delta \mathbf{E}(\boldsymbol{\omega})}{\Delta \mathbf{I}(\boldsymbol{\omega})} \tag{7}$$

Où $\Delta \mathbf{E}(\boldsymbol{\omega})$ et $\Delta \mathbf{I}(\boldsymbol{\omega})$, appelées amplitudes complexes, correspondent aux transformées de Fourier des grandeurs temporelles correspondantes, c'est-à-dire respectivement à $\Delta \mathbf{E}(\mathbf{t})$ et $\Delta \mathbf{I}(\mathbf{t})$.

L'impédance Z du système qui est une valeur dépendante de la pulsation, peut être représentée soit en coordonnées polaires en utilisant la relation (6), soit en coordonnées cartésiennes avec la relation (7).

$$\mathbf{Z}(\boldsymbol{\omega}) = \mathbf{Z} \, \mathbf{e}^{\mathbf{j}\,\boldsymbol{\varphi}} \tag{9}$$

Z représente le module et φ l'argument de l'impédance.

$$\mathbf{Z}(\boldsymbol{\omega}) = \operatorname{Re} \mathbf{Z} + \mathbf{j} \operatorname{Im} \mathbf{Z}$$
(10)

Re Z et Im Z représentent respectivement la partie réelle et la partie imaginaire de l'impédance. Les relations entre ces quantités sont :

L'argument de l'impédance.

$$|\mathbf{Z}|^2 = (\mathbf{ReZ})^2 + (\mathbf{ImZ})^2$$
 (11)

$$\varphi = \arctan\left(\frac{\mathrm{ImZ}}{\mathrm{ReZ}}\right) \tag{12}$$

$$\operatorname{Re}(\mathbf{Z}) = |\mathbf{Z}| \cos \varphi \tag{13}$$

$$Im(Z) = |Z|\sin\varphi \tag{14}$$

Deux représentations sont classiquement utilisées pour l'impédance électrochimique. La représentation de Bode qui consiste à tracer le logarithme décimal du module de l'impédance et le déphasage, en fonction du logarithme décimal de la fréquence. La seconde représentation consiste à tracer dans le plan complexe, le vecteur dont les coordonnées cartésiennes sont respectivement la partie réelle et l'opposé de la partie imaginaire. Cette représentation, appelée diagramme de Nyquist, est une représentation paramétrique en fréquence. En électrochimie, on préfère représenter – Im(Z) en fonction de Re (Z) plutôt que Im(Z) en fonction de Re (Z) car la plupart des systèmes ont une réponse capacitive. Les diagrammes s'inscrivent alors dans le quadrant supérieur droit du système de coordonnées [7,8].

III.2.8. La Demande Chimique en Oxygène (DCO)

Les mesures de la demande chimique en oxygène (DCO) ont été effectuées en utilisant la méthode APHA décrite par M Larrosa **[9].** Le spectrophotomètre COD utilisé est Spectroquant Nova 30 (Merck, Allemagne). L'élimination de la DCO soluble (DCO) _R est définie comme le rapport entre la DCO totale consommée dans le processus et la DCO initiale, la DCO consommant la différence entre la demande chimique en oxygène initiale [DCO] ₀ et la demande chimique en oxygène à un moment donné :

$COD_{R}(\%) = ([COD]_{0} - [COD]) \cdot 100/[COD]_{0}$ (15)

L'échantillonnage a été effectué quotidiennement en prélevant une aliquote de 2 ml à l'aide d'une seringue. Cet échantillon a été centrifugé à 5 000 tr / min pendant 5 minutes ensuite filtré à travers un filtre à membrane de 0,45 µm de taille de pores. **[10].**

III.3. CONCEPTION DES PILES A COMBUSTIBLES MICROBIENNES

Dans le présent travail, nous avons utilisé différents types de piles à combustible microbiennes, une PCM mono compartiment cathode à air, une PCM double compartiment et une PCM mono compartiment sans membrane. La configuration de toutes ces piles est détaillée dans ce chapitre ci-dessous.

III.3.1. PCM mono compartiment cathode à air

La PCM choisie consiste en un réacteur mono compartiment cathode à air. L'anode est une barre de carbone en contact avec 100 ml de granules de graphite, tous les deux sont placés à l'intérieur de la chambre anodique, remplis avec 150 ml d'eaux usées industrielles avec une DCO initiale de 1029 mg.L⁻¹. Un tissu de carbone (Fuel Cell Earth) est utilisé comme matériau de support pour les deux types de cathodes élaborées. L'un d'entre eux a été préparé avec du nickel Raney (d'Acros Thermo Fischer Scientific) et l'autre type de cathode avec un complexe de [Fe-BS] synthétisé au laboratoire, dont le processus de synthèse est décrit dans le chapitre VI.

La cathode et l'anode sont connectées à une charge de résistance externe de 1000 Ω . Une membrane d'inclusion de polymère à base de liquide ionique a été utilisée comme séparateur. Les tests ont été réalisés pendant 240 h. En plus de la production d'énergie, la performance de la PCM a été évaluée en termes d'élimination de DCO. Ce paramètre a été mesuré par un spectrophotomètre de traitement (Spectroquant COD Cell).



Figure III.8: Schéma d'un PCM à cathode à air.

III.3.1.1. Membrane utilisée à base de liquide ionique

En raison de sa conductivité et de sa stabilité élevées, le chlorure de méthyltrioctylammonium liquide ionique, [MTOA ⁺] [Cl⁻], (Sigma Aldrich) a été choisi pour préparer les membranes d'inclusion de polymère, qui agissent comme des séparateurs dans les PCMs. Des membranes ont été préparées en utilisant 70% de [MTOA ⁺] [Cl⁻] et 30% de polychlorure de vinyle (PVC) comme polymère par la méthode de coulée. Les membranes ont un diamètre final de 28 mm et une épaisseur moyenne de 200 μ m[10].

III.3.2. PCM double compartiment

Comme illustré sur la figure III.9a et III.9b, la PCM est constituée de deux demivitrages, reliés l'un à l'autre par la membrane de Nafion (membrane échangeuse de cations perfluorée) et la membrane AMX (membrane perfluorée échangeuse d'anions), respectivement. Le bioanode CF (1,0 x 1,2 x 4,0 cm) et la grille de titane platinée (1,0 x 5,0 cm) ont été placés à l'intérieur de l'anolyte et du catholyte, respectivement. L'anolyte contenait la solution de lixiviat, tandis que le catholyte contient seulement la solution d'acide chlorhydrique (10⁻³ mol / 1). Les solutions ont été agitées avec des barres magnétiques. L'extrémité supérieure de l'anolyte a été étroitement scellée avec un film de paraffine pour éviter la pénétration de l'oxygène. Le circuit de la cellule a été fermé avec une résistance externe de 1000Ω .







(b)

Figure III.9 : Schémas de différentes piles à combustible microbiennes: (a) avec membrane Nafion et (b) avec membrane AMX

Les matériaux utilisés pour les électrodes étaient feutre de carbone CF (bioanode) et les grilles en alliage platine-titane (cathode) achetées auprès de Baoji Qixin Titanium Co., Ltd. Les multimètres Fluck 175 ont été utilisés pour des mesures de tension et de courant.

Le pH-mètre Hanna a été utilisé pour ajuster le pH de la solution. Le Phywe 13701.93 conductimètre a été utilisé pour mesurer la conductivité du lixiviat (eaux usées). Les solutions ont toutes été préparées en utilisant de l'eau distillée. **[11-14].**

III.3.2.1. les membranes échangeuses d'ions Nafion et AMX

Les membranes échangeuse d'ions Nafion 117 de DuPont de Nemours (USA), CMX et AMX de Neosepta de Tokuyama Soda (Japon) ont été utilisées pour le transport de cations métalliques et de protons et appliquées en tant que séparateurs dans les PCMs, avec une capacité d'échange égale à 1.62 meq.g-1 et d'épaisseur égale à 175 μ m.

Leurs caractéristiques physico-chimiques sont regroupées dans le tableau III.1. Comme il est montré, le site polyanionique négatif (SO₃⁻) des membranes Nafion et CMX a permis l'attraction et l'échange de contre-ions opposés (cations), tandis que le négatif polycationique positif (NR₃⁺) a autorisé l'attraction et l'échange d'anions. De plus, leur nombre de transport élevé (< 0,98) et leurs faibles résistances électriques de surface ($\approx 2\Omega$ cm²) en font d'excellents candidats pour le transport d'espèces chargées et, par conséquent, de matériaux polymères conducteurs appropriés.

Caractéristiques	Nafion-117	СМХ	AMX
Groupe fonctionnel	-SO ₃ ⁻	-SO3 ⁻	NR_3^+
Capacité d'exchange ionique (meq/g)	0.9	1.5 – 1.8	1.4 – 1.7
Nombre de transport	≈0.99	>0.98	$-SO_3^-$
Epaisseur (µm)	183	140 - 200	120 – 180
Resistance électrique (Ω.cm⁻²)	1.5	2.0 - 3.5	2.0 - 3.5
Teneur en eau (%)	16	25 - 30	25 - 30

Tableau III.2 : Caractéristiques des membranes échangeuses d'ions.

III.3.2.2. Préparation d'inoculum microbien

L'inoculum microbien des eaux usées a été préparé en mélangeant 200 g de boues provenant d'une station de lavage située à Oran (Algérie) avec 1 L d'eau distillée. Le mélange a été placé dans un erlenmeyer et agité avec un agitateur magnétique pendant 24 heures. Ensuite, il a été filtré avec un papier filtre pour donner au milieu de lixiviation une conductivité ionique de 1,92 mS / cm et un pH de 8,2.

III.3.3. PCM mono compartiment sans membrane

La pile à combustible mono-compartiment est illustrée sur la figure III.10, et elle était constituée d'une cellule mono compartiment sans séparateur avec les mêmes constituants de la PCM double compartiment décrit ci-dessus.



Figure.III.10 : Schéma de pile à combustible microbienne mono-compartiment.



Figure .III.11 : Dispositif expérimental de la PCM mono-compartiment

III.4. REFERENCES

- [1] R. Yekhlef, Synthese de nouveaux composes de l'acide phosphorique et mise en évidence de leur acidité, affinité de chélation et de leurs propriétés inhibitrices de corrosion, Thèse de magister, Université Ferhat Abbas-Sétif, 2012.
- [2] N. Benbelkacem, Synthèse et caractérisation de complexes mixtes de cobalt (III) avec l'éthylènediamine, une série d'acides aminés et des bases azotées, Thèse de magister, Université Mouloud Mammeri Tizi-ouzou, 2012.
- [3] A. Mehellou, Elimination des métaux lourds par électrodialyse associée à l'échange d'ions, These de doctorat, Université de bBadji Mokhtar Annaba, 2015.
- [4] J. Goldstein, M. Staniforth, D. E. Newbury, C. E. Lyman, P. Echlin, E.Lifshin, L.C. Sawyer, J. R. Michael, D.C. Joy, Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis, 2002.
- [5] A.J.Bard et L.R. Faulkner, Electrochimie: méthodes et application, Ed Masson, Paris 1983.
- [6] F. Fenanir, Synthèse et caractérisation de nouvelles molécules à effet thérapeutique contenant des ligands (base De schiff), Thèse de magister, Université Ferhat Abbas de Setif, 2009.

- [7] C. Gabrielli, Science and Technology. Chapter 6, 1995.
- [8] G. Galicia Aguilar, Etude par spectroscopie d'impédance globale et locale de la corrosion du magnésium et des alliages de magnésium az91, Thèse de doctorat, Université de Paris VI, 2006.
- [9] A. Larrosa, L.J. Lozano, K.P. Katuri, I. Head, K. Scott, C. Godinez, Fuel, 2009.
- [10] M.J. Salar-García, V.M. Ortiz-Martínez, A.P. de los Ríos, F.J. Hernandez-Fern andez, Energy,2015.
- [11] A. Mehellou, Elimination des métaux lourds par électrodialyse associée à l'échange d'ions, Thèse de doctorat, Université de Badji Mokhtar Annaba, 2015.
- [12] M.Y. Kariduraganavar, R.K. Nagarale, A.A. Kittur, S.S. Kulkarni, Desalination, 2006.
- [13] T.W. Xu, Journal of Membrane Science (2005).
- [14] M.N. Mohamed, H.Y. Abdul, Desalination, 2009.

CHAPITRE IV Elaboration des électrodes modifiées

IV.1. INTRODUCTION

Le présent travail décrit l'élaboration et la caractérisation de deux électrodes catalytiques à faible coût. La première électrode est le nickel Raney, dont la structure macroporeuse tridimensionnelle ouverte offre d'excellentes propriétés électrochimiques et une grande surface. De plus, ce catalyseur, est caractérisé par une grande stabilité et une activité catalytique élevée.

Une autre électrode avec un nouveau complexe de fer/ ligand n-phenyledenparaethoxyl aniline (base de Schiff) a été élaboré. Ce nouveau complexe peut être facilement synthétisé en une seule étape. Il montre également une grande stabilité, un facteur clé pour fonctionner correctement comme matériau de cathode.

IV.2. ELECTRODE DE NICKEL RANEY

IV.2.1. Généralités sur le Nickel de Raney

Le Nickel de Raney est un catalyseur très actif, le plus couramment utilisé dans les réactions d'hydrogénation. Il est obtenu par lixiviation de l'alliage de Nickel. L'action de la soude sur cet alliage en poudre donne de l'hydrogène, de l'aluminate de sodium et du nickel finement divisé contenant encore de 10 à 15 % d'aluminium. La base en excès et l'aluminate sont éliminés par des lavages à l'eau et à la fin par un solvant organique, généralement l'éthanol. Ce catalyseur contient alors de l'hydrogène adsorbé à la surface du nickel, la quantité d'hydrogène dépendant étroitement du procédé de préparation. Le catalyseur est d'autant plus actif que la quantité d'hydrogène adsorbé est plus grande.

L'utilisation du nickel de Raney permet généralement d'abaisser la température d'une réaction d'hydrogénation de 50 ⁰C ou plus par rapport à l'utilisation d'un catalyseur constitué par du nickel sur support (gel de silice par exemple). Cet abaissement de température peut parfois éviter des réactions parasites **[1]**.

IV.2.2. Elaboration d'électrode de nickel Raney

Cette électrode a été élaborée en utilisant 2 g de nickel de Raney(Acros 50/50), avec 0,5 g de PVC et 5 ml de tétrahydrofurane (THF). Le mélange résultant a été déposé sur un morceau de tissu de carbone (Fuel CellsEarth). Après le séchage du catalyseur, l'électrode a été immergée dans une solution de NaOH (6 N) pour l'activer.

IV.2.3. Caractérisation d'électrode de Ni-Ra

IV.2.3.1. SEM-EDX

La surface d'électrodes élaborées a été analysée avec un microscope électronique à balayage Hitachi S-3500N (SEM) couplé à un analyseur de rayons X à dispersion d'énergie Bruker AXS (EDX). Les deux techniques ont été utilisées pour caractériser la structure morphologique et la composition chimique de la cathode préparée. Les micrographies SEM obtenus sont illustrées dans la figure IV.1.



Figure IV.1 : Analyse par MEB de: A) Tissu de carbone ordinaire, B) Tissu de carbone recouverte de nickel de Raney. Analyse EDX de: C) Tissu de carbone ordinaire et D) Tissu de carbone recouverte de Raney-nickel.

Les micrographies SEM montrent que la surface du tissu de carbone est totalement modifiée lorsque le nickel de Raney est déposé. Comme on peut l'observer sur la figure 4 (B), le tissu de carbone recouvert de nickel de Raney présente une surface rugueuse formée par des cavités non uniformes. Les figures 4 (C) et (D) représentent l'analyse EDX d'un tissu de carbone et de l'électrode de nickel de Raney, respectivement. Sur la figure 4 (C), on peut observer une grande teneur en carbone (environ 90% en poids) pour le tissu de carbone ordinaire. Cependant, ce pourcentage diminue significativement sur la surface de l'électrode à base de nickel de Raney (16,8%), alors que la teneur en nickel et en chlorure augmente respectivement jusqu'à 58 et 23%, respectivement. Des images similaires ont été obtenues pour des électrodes de nickel de Raney préparées par pulvérisation plasma atmosphérique en utilisant un électrolyseur à eau alcaline **[2,3, 4]**.

IV.2.3.2. Voltammétrie linéaire

Le voltamogramme linéaire de l'électrode à base de nickel de Raney est présenté dans la figure IV.2.



Figure IV.2 : voltamétrie linéaire d'électrode de nickel de Raney.

Le voltamogramme décrit la réduction de l'hydrogène sur l'électrode. Un plateau d'adsorption est observé entre 0 et -1,0 V, du fait de l'adsorption de l'hydrogène. Ce dernier forme une couche empêchant la réduction des protons par une surtension d'hydrogène. Le courant de réduction des protons commence à -1V et conduit finalement à la formation d'hydrogène a -2V. Une forme de voltamogramme similaire a été obtenue par likti et al. **[5]** en utilisant une électrode de Raney nickel préparée par lixiviation. Selembo et al. **[6]** ont également utilisé de l'acier inoxydable et des alliages de nickel comme cathodes à faible coût dans des cellules d'électrolyse microbienne.

IV.3. ELECTRODE DE COMPLEXE [Fe-BS]

IV.3.1. Généralité sur les bases de Schiff

Les bases de Schiff, qui ont étaient répertoriées pour la première fois par Hugo Schiff en 1864, sont très connues comme ligands grâce à la facilité de leur synthèse, et leur capacité à former des complexes avec une large variété d'ions métallique, ce qui a permis leur utilisation comme catalyseur dans différentes réactions asymétriques. **[7]**.

Une base de Schiff est un composé synthétisé par condensation d'un aldéhyde et d'une cétone pour conduire à un composé avec une fonction imine C=N-R [8].

Elles sont en générale formées par condensation d'une amine primaire et un aldéhyde (ou une cétone), dans des solvants organiques tel le méthanol, le tetrahydrofurane (THF), et le 1,2-dichloroéthane (DCE), suivant le schéma suivant :



Figure. IV.3: Schéma général de la formation de la base de Schiff

Les groupements R, R¹, R² peuvent être des alkyles ou des aryles. Les bases de Schiff contenant des substituants aryles sont considérablement plus stables et plus facilement synthétisable, tandis que celles avec des substituants alkyls sont relativement instables [9]. Ceci est du à la conjugaison de la liaison π .

Il est à noter que les cétones aliphatique réagissent avec les amines plus lentement que les aldéhydes, el les cétones aromatiques le sont encore moins. Il est donc nécessaire d'utiliser une température plus élevé et de laisser la réaction plus longtemps.

IV.3.1.2. Propriétés complexantes des bases de Schiff

La versatilité structurale des bases de Schiff ainsi que leurs complexes, sont à l'origine de diverses applications dont il est impossible de les aborder tous, ainsi, en ce qui nous concerne dans ce travail, nous allons essayer de nous focaliser et de faire un rappel sur la synthèse de quelques ligands bases de Schiff ainsi que leurs complexes de métaux de transition en mettant en avant quelques une de leurs applications et spécialement en catalyse. Historiquement les complexes bases de Schiff sont connus depuis 1869, cependant la communauté scientifique a accordé un grand intérêt à partir des années 1930 notamment avec les travaux de Pfeiffer *et al.* [10] qui ont conféré à ces dernières une importance particulière et sans cesse grandissante, comme le prouve la multitude de travaux dont elles font l'objet jusqu'à nos jours.

En effet, les bases de Schiff bidentées du type anilinesalicylidène constituent les premiers systèmes ayant fait l'objet d'études de complexation vis-à-vis des métaux divers, tels le nickel(II), cuivre(II), fer(III), etc. **[11-15].** La structure de ces ligands s'avère d'autant plus intéressante qu'elle renferme outre l'azométhine (C=N), un groupement hydroxyle phénolique, augmentant leur basicité et leur permettant de complexer avec des constantes de stabilité élevées, différentes entités métalliques, allant des métaux de la première série de transition aux métaux lourds, tels l'uranyle et le tungstène (Structures (1) et (2), Figure IV.4). L'ensemble des travaux publiés sur les salicylidène ont permis d'établir que ces complexes sont de type ML2, avec les métaux de la première série de transition. Selon la nature du milieu et sa température, ces complexes s'avèrent adopter des géométries octaédriques, plan carré ou même un équilibre des deux structures **[11–15].**

Outre les monobases de Schiff simples du type anilinesalicylidène, les diamines dérivées de l'aldéhyde salicylique (ou d'un de ses analogues) et de diamines aliphatiques ou aromatiques ont ensuite connu un essor considérable, du fait de leur structure tétradentée, capable d'encapsuler avec des constantes de stabilité élevées différents types d'entités acides, minérales ou organiques (Structure (3), Figure IV.4).



Figure IV.4: Quelques exemples de bases de Schiff issues de la littérature.

IV.3.2. Elaboration d'électrode

IV.3.2.1. Synthèse du complexe [Fe-BS]

Le ligand (N-salicylidène-p-éthoxyaniline) a été préparé à partir d'un rapport équimolaire de p-phénétidine à 98% (Alfa Aesar) et de salicylaldéhyde (Biochem) dans l'éthanol (Sigma Aldrich) à reflux pendant 2 h. Une fois que les paillettes jaune vif étaient visibles, le mélange a été filtré et rincé avec de l'eau désionisée. Ensuite, le mélange a été séché à 70 °C pendant 30 minutes dans le four avant d'être broyé. Le processus de formation d'imine a lieu progressivement.

IV.3.2.2. Mécanisme de réaction de condensation

Dans un premier temps, un intermédiaire tétraédrique (carbinolamine) apparaît à la suite d'une attaque nucléophile du groupe amino sur le carbone insaturé du composé carbonyle. Ensuite, l'intermédiaire tétraédrique perd une molécule d'eau et la liaison C=N est générée (voir Figure IV.5) [16].

Une deuxième étape de reflux a été réalisée avec le ligand et le chlorure ferrique hydraté FeCl₃.6H₂0 (97%, Alfa Aesar) (2/1) et le methanol (Sigma Aldrich) pendant 2 h. Cette

procédure permet d'obtenir des cristaux bruns en tant que produit final après filtration. La figure IV.6 représente le mécanisme réactionnel du complexe à base de fer [Fe-BS].



Figure IV.5: Mécanisme réactionnel du ligand 2-((E)-(4-ethoxyphenylimino)methyl)phenol



Figure IV.6: Synthèse du complexe [Fe-BS].

IV.3.3. Caractérisation de complexe [Fe-BS]

IV.3.3.1. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Les données des spectres infrarouges du ligand de base de Schiff (L) et de son complexe correspondant sont présentées dans le tableau 1, tandis que les figures IV.7 et IV.8 représentent leurs spectres FTIR. Comme montré sur ces figures, une bande large et faible dans la région 3100-3600 cm⁻¹ confirme la présence de la fonction O-H lié à l'hydrogène intramoléculaire.



Figure IV.7: Spectre infrarouge du ligand ((E)-(4-ethoxyphenylimino)methyl)phenol.



Figure IV.8: Spectre infrarouge du complexe [Fe-BS].

Les vibrations phénoliques d'étirement C-O apparaissent à 1249 cm⁻¹ dans la base de Schiff. Cette vibration subit un décalage de 29 cm⁻¹ vers un nombre d'ondes plus élevé dans le complexe. Ce résultat confirme la participation de l'oxygène dans la bande C-O-M. En outre, une bande forte apparaissant à 1624 cm⁻¹ dans le ligand est affectée à la vibration d'étirement C=N. Dans le cas du [complexe Fe], les bandes C=N sont déplacées vers des nombres d'ondes plus faibles (de 10 cm⁻¹), indiquant la possibilité de coordination de l'azote imino au Fe (II).
Les vibrations squelettiques de l'anneau (C=C) sont constantes dans tous les dérivés et ne sont pas affectées par la complexation. Des spectres similaires ont été obtenus à la fois par Liu et al. [17], pour la synthèse et la caractérisation de complexes métalliques avec des bases de Schiff tétradentate, et Nagajothi et al. [18], pour les complexes de fer Fe (III).

Tableau IV.1 : Données spectrales FTIR de la base de Schiff et du complexe [Fe-BS].

Compound	V(OH) cm ⁻¹	V(C-O) cm ⁻¹	V(C-N) cm ⁻¹	V(C-C) cm ⁻¹
Ligand	3100-3600	1249	1624	1493
Complexe	3100-3600	1278	1614	1510
[Fe-BS]				

IV.3.3.2. Analyse thermique gravimétrique et différentielle (ATGATD)

Dans cette étude, les analyses thermiques soit pour l'ATG ou l'ATD auront pour conséquence de compléter ceux établis par spectroscopies *IR*, afin de confirmer les structures proposées au ligand et son complexe de fer.

Pour effectuer ces mesures, la température a été augmentée de la température ambiante à 1100° C, avec une vitesse de 20 °C/min sous atmosphère d'azote, les courbes de l'ATG et l'ATD qui en résultent pour le ligand et le complexe [Fe-BS] sont représentés sur les Figures IV.9 et IV.10, respectivement.



Figure IV.9 : Analyse thermogravimétrique (ATG) et analyse thermique différentielle (ATD) du ligand ((E)-(4-ethoxyphenylimino)methyl)phenol.



Figure IV.10 : Analyse thermogravimétrique (ATG) et analyse thermique différentielle (ATD) du complexe [Fe-BS]

Le ligand synthétisé montre une stabilité thermique représentée par un palier de température jusqu'à une température d'environs 300°C sur le thermogramme ATG, puis commence la dégradation. De son allure on voit bien que le composé est pur et il se comporte comme une seule entité avec une perte brutale de 93% de sa masse en une seule étape. Le tracé ATD vient conforter l'hypothèse précédente, par un pic endothermique à 282,76°C représentant le point de fusion de notre ligand.

Dans la plage de température allant de 300 à 1000°C la perte de poids est de moins de 6% de la masse totale, avec un pic endothermique à 485,84°C correspondant à la consumation du reste du ligand.

Le comportement thermique du complexe [Fe-BS] synthétisé comme son ligand a été étudié par ATG, entre 25 et 1000 °C, sous atmosphère inerte avec une vitesse de chauffage de 20°C/mn. Le thermogramme est représenté dans la Figure IV.10

Dans l'ensemble le thermogramme se présente en deux étapes, la première qui commence à 25°C jusqu'à 370°C et une seconde à partir de 370°C jusqu'à 1000°C.

Dans la première étape on observe un palier qui commence à la température ambiante jusqu'à 250°C mais en observant bien la courbe ATD on remarque une légère perte de masse (< 5%) avant 200°C celle-ci correspond probablement aux molécules d'eau d'hydratation, à partir de cette température on a une inflexion et une consomation d'environs 50 % du matériau, qui correspond généralement au départ des chlorures et de l'entité organique qui se dégrade facilement, cette étape est suivie d'une autre qui commence à 370°C, avec une dégradation enchaine de différents résidus métalliques formé essentiellement d'entité comme l'oxyde de fer avec une consommation de 32 % environs du matériau restant.

IV.3.3.3. Voltammetrie cyclique

IV.3.3.2.1. Analyse voltammétrie cyclique du ligand.

La figure IV.11 illustre le voltammogramme du ligand, tracé à une vitesse de balayage de 0,1 V.s⁻¹. Quatre pics anodiques situées successivement à Ep1 = -700, Epa2 = +200, Epa3 = +1200 et Epa4 = +1500 mV / ECS ont été observées lors du balayage vers l'avant. Seule la première vague d'oxydation met en évidence un système redox bien défini correspondant à l'oxydation de la fonction imine réduite.



Figure IV.11: Voltametrie cyclique du ligand ((E)-(4-ethoxyphenylimino)methyl)phenol.

Cependant, les trois autres pics sont irréversibles, ce qui peut être attribué à l'oxydation du groupe benzoate sur les positions para. Les potentiels observés au balayage de retour étaient Epc1 = +1300, Epc2 = +450, Epc3 = -550 et Epc4 = -1080 mV / ECS. La dernière vague correspond à la diminution de la fonction imine, en comparant avec le travail précédemment rapporté parAldenier et al. [19], qui ont utilisé le ligand symétrique au pont benzène dans le diméthylformamide (DMF) + TBAP. En raison de la faible acidité du milieu réactionnel, l'interaction des molécules de solvant avec le ligand coordinant est très faible et peut favoriser la stabilisation d'un complexe de métal de faible valence. En conséquence, le complexe produit trois ondes réversibles, chacune appartenant à un processus de réduction d'un électron. Cependant, ceci n'implique pas que les trois électrons soient acceptés par le Fe central (II) pour former Fe (III).

IV.3.3.2.2. Analyse voltampérométrie cyclique de complexe [Fe-BS]

Le voltamogramme présenté à la Figure IV.12 pour le [Fe-complexe] montre un pic d'oxydation à Epa = +80 mV / ECS du côté anodique, suite à l'oxydation du fer de Fe (II) à Fe (III). Pendant le balayage de retour, un couple réversible a été observé du côté de la cathode, apparaissant exactement à Epc = + 10 mV / ECS, en raison du procédé opposé, c'est-à-dire de Fe (III) à Fe (III). Fe (III) est un oxydant fort et par conséquent il pourrait être mieux stabilisé que Fe (II) par son transfert dans le milieu réactionnel.



Figure IV.12: Voltametrie cyclique du complexe [Fe-BS].

La stabilisation pourrait également être favorisée par les différences de basicité par rapport au milieu. Le système redox du centre métallique Fe (III) a été identifié à $E_{1/2}$ = + 35 mV. Cette constatation est la même avec les résultats rapportés par Ouari et al. [20], qui ont observé le même comportement avec un complexe de fer dans le DMF + TBAP.

IV.3.3.3. SEM-EDX

La figure IV.13 montre la surface de tissu de carbone et d'électrode de complexe [Fe-BS], respectivement, analysées par MEB. Les micrographies des deux types d'électrodes sont significativement différentes en raison de la coordination des ions métalliques sur la surface de la toile de carbone. Comme observé sur la figure IV.13 (B), la surface de l'électrode modifiée présente des structures de plaquettes non uniformes de dimension latérale variable avec différentes tiges dispersées.



Figure IV.13 : Analyse MEB de: A) Tissu de carbone ordinaire et B) Tissu de carbone recouverte de Fe-complexe. Analyse EDX de: C) Tissu de carbone ordinaire et D) Tissu de carbone recouverte du complexe [Fe-BS].

De plus, des morphologies irrégulières en forme de roche de glace brisée de quelques micromètres sont dispersées sur la surface de l'électrode. Ils sont similaires à ceux obtenus par Shakiret al[**21**] dans la synthèse de complexes métalliques de transition avec des ligands de base de Schiff. Dans le cas des spectres EDX, la figure IV.24 (C) comprend un grand pic appartenant au carbone, tandis que la figure IV.13(D) montre des pics liés au fer, qui confirment la présence du complexe [Fe-BS].

IV.3.4. Elaboration d'électrode du complexe [Fe-BS]

0,2 g de complexe de fer a été ajouté à un mélange de 70% en masse de [MTOA⁺] [Cl] et de 30% en masse de PVC dans du THF. Lorsqu'une solution homogène a été obtenue, elle a été versée sur un morceau de tissu de carbone.



Figure.IV.14. Schéma d'Elaboration d'électrode du complexe [Fe-BS].

IV.4. RÉFÉRENCES

- [1] H.Ilikti, Influence des tensioactifs sur l'hydrogenation chimique et electrocatalytique de composes organiques insaturés, Thèse de doctorat, université des sciences et de la technologie d'Oran, 2004.
- [2] A. Mehta, A. Thaker, V. Londhe, et al. Applied Catalysis A-Gen. 2014
- [3] D. Chade, L. Berlouis, D. Infieled, et al, Journal of Hydrogen Energy. 2013.
- [4] R. Solmaz, A. Salci, H. Yukse, et al., International Journal of Hydrogen Energy. 2017.
- [5] H. Ilikti, T. Benabdallah, S. Boukreris, et al., Tenside Surfactant Detergent. 2008.
- [6] P.A. Selembo, M.D. Merrill, B.E. Logan. Journal of Power Sources. 2009.
- [7] R. Hasan, A. H. Mohammad Abdus Salam, N. U. Mohammad, Journal of Taibah University for Science 2015.
- [8] S. Bhagat, N. Sharma, T. S. Chundawat, Journal of Chemistry, 2013.
- [9] A. KUMAR,Synthesis And Biological Evaluation Of NovelHeterocylic Analogues," Department of Pharmacy B.I.S.College of Pharmacy, Gagra, Moga (Pb.), 2011.
- [10] V. P. Pfeiffer, E. Buchholtz, O. Bauer, Journal für praktische Chemie, 1931.
- [11] R. H. Holm, K. Swaminathan, Inorganic Chemistry, 1962.
- [12] L. Sacconi, M. Ciampolini, Journal of the American Chemical Society, 1963.

- [13] E. A. Lancette, D. R. Eaton, R. E. Benson, W. D. Phillips, Journal of the American Chemical Society, 1962.
- [14] N. Shori, Y. Datt, R. R. Singh, Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 1972.
- [15] A. Syaml, M. Mauya, Transition Metal Chemistry, 1986.
- [16] T. Kawamichi, T. Haneda, M. Kawano, et al., Nature, 2009.
- [17] J.N. Liu, W.U. BW, Zhang B, et al., Turkish Journal of Chemistry. 2006.
- [18] A. Nagajothi, A. Kiruthika, S. Chitra, et al., Research Journal of Chemical Sciences 2013.
- [19] A. Aldenier, M.M. Chehimi, I. Gallardo, et al.. Nanoscale Research Letters, 2004.
- [20] K. Ouari, S. Bendia, J. Weiss, et al. Spectrochimica Acta A, 2015.
- [21] M, Shakir, S, Hanif, M.A. Sherwani, et al. Journal of Molecular Structure, 2015.

CHAPITRE V Application des électrodes modifiées dans les piles à combustible microbiennes

V.1. INTRODUCTION

Les résultats bibliographiques mettent en évidence clairement l'influence de la nature de l'électrode et le type de membrane utilisée sur le fonctionnent et le rendement énergétique de la pile à combustible microbienne. Dans ce cadre, nous allons étudier les performances des piles à combustible microbiennes en utilisant nos électrodes élaborées à savoir, l'électrode de nickel de Raney et de complexe [Fe-BS] comme cathode. Par ailleurs, les propriétés de transport des membranes échangeuses d'ions appliquées comme séparateurs ont été étudiées. En effet, deux types de membranes à savoir, la membrane échangeuse de cations (Nafion) et la membrane échangeuse d'anion (AMX) ont été testés et comparés entre elles. Enfin, l'influence du pH sur les piles à combustible a été aussi étudiée. A titre de comparaison, une pile à combustible mono compartiment sans séparateur a été étudiée.

V.2. INFLUENCE DE LA NATURE DE L'ELECTRODE

Les électrodes à base de nickel de Raney et de complexe [Fe-BS] que nous avons obtenues et caractérisées ont été testées dans les systèmes PCMs mono chambre cathode à air décrits précédemment dans le chapitre III.

V.2.1. Evolution de la force électromotrice des PCMs d'électrode de Ra-Ni et du complexe [Fe-BS]

Nous avons suivi par voltmètre, l'évolution de la force électromotrice de la PCM fonctionnant avec les deux électrodes comme cathode pendant 240 heures. La lecture de la tension se fait toutes les deux heures.les résultats obtenus sont résumés dans la figure V.1.



Figure V.1 : Evolution des tensions des PCMs d'électrode de Ra-Ni et de complexe [Fe-BS] avec le temps

L'étude de cette courbe montre clairement que la tension du PCM en utilisant l'électrode Ra-Ni, a commencé avec une valeur maximale à savoir 450 mV, pour diminuer par la suite jusqu'à atteindre un minimum de 20 mV après 24 heures. Au delà, elle augmente légèrement jusqu'à 43 mV, après 48 heures puis à 90mV au bout de 104 heures. Un palier, avec une tension quasi nulle est observé par la suite.

Contrairement à l'électrode de Ni-Ra, la tension de PCM en utilisant l'électrode de Fecomplexe, a commencé avec la plus faible valeur de tension (4 mV). Cette tension augmente de façon rapide et atteint un maximum de 94 mV après 70 heures. On observe une diminution par la suite pour attendre un minimum de14 mV au bout de 116heures.

Il est probable que la faible tension observée de la pile à combustible microbienne utilisant l'électrode de complexe [Fe-BS] est due à sa faible capacité d'adsorption des protons H⁺. Au contraire, le potentiel élevé de l'électrode Ra-Ni peut s'expliquer par sa grande activité de réduction de H⁺ et d'adsorption d'hydrogène. **[1]**

V.2.2. Courbes de polarisation

Les courbes de polarisation ont été obtenues en appliquant différentes résistances externes entre 1 et 11 M Ω lient le compartiment anodique avec le compartiment cathodique. Les figures V.2 et V.3 montrent les courbes de polarisation de tension en fonction de la densité de courant pour les PCMs fonctionnant avec la cathode de complexe de [Fe-BS] et de nickel de Raney respectivement.



Figures V.2 : courbe de polarisation de PCM utilisant l'électrode du complexe [Fe-BS]



Figures V.3 : courbe de polarisation de PCM utilisant l'électrode de Ni-Ra

La PCM est un générateur de tension dont la caractéristique V=f(I) est presque linéaire. Théoriquement, la courbe caractéristique présente deux points d'inflexion, qui divisent la courbe en trois parties: chute de tension d'activation (courants faibles), chute de tension due aux phénomènes limitants (courants élevés), et chute ohmique dans l'électrolyte (partie linéaire) [2].

Dans le cas de l'électrode de complexe de [Fe-BS], les pertes ohmiques sont supérieures à celles donnée par les électrodes à base de nickel de Raney, ce qui limite les performances des PCMs.

V.2.3. Courbes de puissance

Les courbes de puissance ont été obtenues en appliquant différentes résistances externes entre 1 et 11 M Ω lient le compartiment anodique avec le compartiment cathodique. Les figures V.4 et V.5 montrent les courbes de la puissance en fonction de la densité de courant pour les PCMs fonctionnant avec la cathode de complexe de [Fe-BS] et de nickel de Raney respectivement.



Figure V.4 : courbe de puissance de PCM utilisant l'électrode du complexe [Fe-BS]

La puissance maximale atteinte par les PCMs fonctionnant avec la cathode à base de nickel de Raney est de 160 mW.m⁻³ avec une densité de courant de 1500 mA.m⁻³. En revanche, la cathode de complexe [Fe-BS] conduit à des valeurs de puissance générée plus faibles (1,8 mW.m⁻³), avec une densité de courant de 55 mA.m⁻³. Les résultats obtenus avec l'électrode à complexe sont comparables à ceux de la littérature. En effet, récemment, Ait Ali Yahia et al. [3] ont utilisé des cathodes synthétisées à base de titane recouverte de nanotubes de titane amorphe et obtiennent une puissance maximale générée de 15,16 mW.m² légèrement plus élevée que dans le cas des cathodes de complexe [Fe-BS] étudiées dans ce travail. Ansari et al. [4] ont testé d'autres types de cathodes à base de titane. Ils ont signalé que les PCMs utilisant des cathodes en tissu de carbone recouverte de PtOx @ M-TiO2 et de PtOx @ P-TiO2 (x = 0, 1 et 2). Les nanocomposites ont atteint une densité de puissance maximale de 4,34 mW.m⁻². Chen et al. [5] ont utilisé du dioxyde de titane nano structuré comme photocathode dans les PCMs et sa performance, en termes de puissance générée, est légèrement supérieure à celle obtenue par Ansari et al. (6 mW.m⁻²). Cependant, le principal avantage des cathodes de complexe [Fe-BS] par rapport à celles contenant des nanotubes de titane est le coût.

Chapitre V:

Le complexe de fer synthétisé offre un coût inférieur à celui des métaux nobles tels que le titane, réduisant ainsi le coût global de la technologie. D'autre part, des catalyseurs alternatifs basés sur des matériaux photocatalytiques ont été utilisés dans des PCMs. Louki et al. **[6]** ont préparé des cathodes ferroélectriques non stœchiométriques basées sur Li0.95Ta0.57Nb0.38Cu0.15O₃. La procédure d'élaboration de ce matériau nécessite des températures d'environ 1100 °C, suivies d'un processus de refroidissement allant jusqu'à 20 °C. Lorsque le processus de refroidissement est lent, les PCMs atteignent une puissance maximale de 20 mW.m⁻³. Ce paramètre augmente de 10% lorsqu'un refroidissement rapide est appliqué. Le principal inconvénient de ce matériau, par rapport au complexe [Fe-BS] préparé dans ce travail, est la température élevée nécessaire pour son processus de synthèse ainsi que le besoin d'une source de lumière. Bien que les cathodes basées sur le complexe [Fe-BS] permettent aux PCM d'atteindre des valeurs de puissance générée plus faibles que celles de certains de ces matériaux, les avantages importants de ces composants consistent à leurs faibles coûts ainsi que la simplicité du processus de synthèse.



Figure V.5: courbe de puissance de PCM utilisant l'électrode de Raney nickel

En ce qui concerne le nickel de Raney, sa performance en tant que catalyseur dans les PCMs à mono chambre à cathode à air est plus élevée que ces types de matériaux alternatifs. De plus, son faible prix et sa disponibilité pourraient favoriser l'application commerciale des PCMs pour la production de bioénergie. Cependant, il représente l'inconvénient d'être très difficile dans la pratique et l'électrode reste très fragile.

V.2.4. La demande chimique en oxygène

Le Tableau V.1 montre l'évolution de l'élimination de la DCO en fonction du temps dans les PCMs fonctionnant avec les deux types de cathodes synthétisées. Les cathodes à base de complexe [Fe-BS] permettent d'atteindre des valeurs d'élimination de la DCO jusqu'à 40% dans les 24 premières heures. Une valeur maximale de l'élimination de la DCO de 56% est obtenue après 10 jours de fonctionnement. Ces résultats sont en accord avec ceux rapportés par Ortiz Martínez et al. [7], qui ont étudié les performances des cathodes à base d'oxydes de cuivre-cobalt. Les PCMs avec l'oxyde de spinelle comme cathode (Cu0.30Co0.70) Co₂O₄ étaient capables d'éliminer 56% de la DCO initiale, ce qui est similaire à la valeur obtenue avec le complexe [Fe-BS] étudié dans ce travail.

Elimination de DCO en %				
Temps	Raney Nickel	complexe [Fe-BS]		
0	0	0		
24	8.75	35.3		
48	9.62	29.65		
72	11.08	31.59		
240	76	56		

 Tableau V.1: Taux d'élimination de la DCO pour les PCMs avec les deux électrodes
 élaborées.

Plus récemment, Benzaouak et al. **[8]** ont préparé des photocathodes à base de LiTaO₃ à utiliser dans les PCMs. Dans ce cas, la valeur maximale d'élimination de DCO atteinte par ce type de PCM était de 55% après 120 h de temps de fonctionnement en l'absence de lumière, tandis qu'elle augmentait jusqu'à 66% en présence d'une source de lumière. Ces résultats montrent que la capacité de traitement des eaux usées par les PCMs fonctionnant avec des cathodes de complexe [Fe-BS] sont comparables avec ceux de la littérature. En ce qui concerne les cathodes de nickel de Raney, la valeur de l'élimination de la DCO augmente lentement jusqu'à atteindre une valeur maximale de 76% à la fin du processus. Par conséquent, les cathodes à base de nickel de Raney permettent aux PCM d'offrir un taux élevé

Chapitre V:

d'élimination de matière organique. Les deux types de catalyseurs, inorganiques et organiques, se sont avérés adaptés au traitement des eaux usées, bien que l'électrode au nickel de Raney semble être plus efficace que le complexe [Fe-BS].

Les résultats obtenus sont comparables à ceux rapportés par Salar et al. **[9].** Ils ont obtenu une élimination maximale de la DCO de plus de 85% dans des assemblages PCM similaires fonctionnant avec du platine comme catalyseur. Dans le cas des cathodes à base d'acier inoxydable, Kherat et al. **[10]** ont réussi à oxyder 60% de la matière organique contenue dans les eaux usées anodiques. D'autres types de matériaux à faible coût tels que le dioxyde de manganèse combiné avec des nanotubes de carbone et le polytétrafluoroéthylène comme liant ont également été étudiés en tant que catalyseurs dans les PCMs.

Touach et al. **[11]** ont obtenu une élimination de DCO maximal de 77% après 240 h de fonctionnement. Tous ces résultats rapportés dans la littérature sont en accord avec ceux montrés dans ce travail en termes de capacité de traitement des eaux usées.



Figure V.6 : Taux d'élimination de la DCO pour différentes électrodes.

V.3. INFLUENCE DES MEMBRANES

V.3.1. Détermination des numéros de transport de contre-ions par la méthode de Hittorf

La permsélectivité des membranes échangeuses d'ions est caractérisée par le numéro de transport du contre-ion. Ce dernier est défini comme la fraction du courant transporté par cet ion, à travers la membrane lorsqu'un champ électrique est appliqué. Dans une membrane sélective parfaite, 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 numéros de transport est égale à 1. Le numéro de transport d'un contre-ion traversant une membrane échangeuse de cations a été déterminée sur la base de la première loi de Faraday utilisant l'équation (1).

$$t_{A}^{+} = \frac{Q_{A}^{+}}{Q_{totale}} = \frac{FZ_{A}^{+}n_{A}^{+}}{It}.$$
 (1)

Où Q_A est la quantité de charges transportées par les contre-ions, Q_{totale} la quantité totale fournie par le générateur, F la constante de Faraday (96.486 C mol⁻¹), Z_A^+ la valence du contre-ion, n_A^+ le nombre de moles d'ions de contre-ions traversant la membrane, I le courant électrique appliqué, et t le temps de l'électrodialyse. Le numéro de transport du contre-ion a été déterminé par la méthode de Hittorf [12]. Il consiste à mesurer les variations des concentrations des solutions électrolytiques lorsqu'un courant électrique circule dans la cellule électrochimique. La figure V.7 illustre le diagramme représentant cette méthode. La description complète de la cellule est décrite comme suit [13].

Le dispositif expérimental est constitué d'une cellule en téflon, avec deux asymétriques compartiments. La membrane a été placée entre deux joints Viton pour assurer l'étanchéité d'eau. Le compartiment anodique, d'une capacité de 200 ml, contenait une solution électrolytique des sels métalliques (NaCl ou CuCl₂) à différentes concentrations, 0,016, 0,024 et 0,040 mol.l⁻¹. Le compartiment cathodique d'une capacité de 20 ml, contenait une solution d'acide chlorhydrique (HCl) ayant les mêmes concentrations que la solution du sel métallique.



Figure V.7 : Schéma de cellule électrochimique basé sur la méthode de Hittorf pour mesurer les nombres de transport des contre-ions



Figure .V.8 : Dispositif expérimental pour le calcul du nombre de transport par la méthode de HITTORF

Deux séparateurs à savoir les deux membranes échangeuses de cations, Nafion $(-SO_3^-)$ et CMX $(-COO^-)$, et la membrane d'échange d'anions AMX $(-NR_4^+)$ sont utilisés. Un verre à tige agitateur et une barre magnétique assuraient l'homogénéité de la solution dans les deux

compartiments. La surface efficace de la membrane était d'environ 7 cm². Les électrodes d'alimentation des cellules dans des grilles rectangulaires en platine-titane ont été connectées à un générateur délivrant un courant d'intensité constante 70 mA L'intensité du courant est contrôlée par un voltmètre, branché en parallèle. Quand un champ électrique est appliqué à travers la cellule, les cations migrent du compartiment anodique vers le compartiment cathodique, traversant la membrane. Après une période de 30 min d'électrodialyse, un échantillon de la solution du compartiment cathodique a été prélevé pour déterminer–sa concentration en contre-ion métallique en utilisant le spectromètre UV visible pour le Cu²⁺ et un spectrophotomètre pour Na⁺, puis la valeur du transport a été déterminée en utilisant l'équation 1.

Pour déterminer la sélectivité de la membrane échangeuse de cations, nous avons utilisé deux configurations différentes. Le premier consiste en un anolyte rempli de la solution de métal, tandis que le second contenant une concentration d'ions de métal dans une solution acide. Cependant dans les deux cas, le catholyte était rempli avec le même électrolyte à savoir (HCl):

(+) $CuCl_2(0,1 \text{ N}) / Membrane / HCl(0,1 \text{ N})$ (-)

(+) (MCl + HCl) (0,1 N) / Membrane / HCl (0,1 N) (-); M (metal ion)

Tout d'abord, nous signalons que le courant appliqué est de 70 mA correspondant à la tension de 5 V. n'a jamais été maintenu constant pendant l'expérience, en particulier à de faibles concentrations. Ceci est certainement dû à la variation de résistance de la cellule, lors de l'utilisation de la membrane CMX réticulée. En fait, nous avons ajusté et fixé à une valeur constante, pour calculer correctement le numéro de transport, en utilisant la première loi de Faraday.

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau suivant.

Temps (30min)	I (mA)	100% CuCl ₂	(50% CuCl ₂ +50% HCl)
Essai1	70	0,89	0,47
Essai2	70	0,92	0,42
Essai3	78	0,98	0,57
Essai4	80	1,04	0,59

Tableau V.2: valeurs des nombres de transport de Cu^{2+} et H⁺



Figure V.9 : Nombres de transport des ions Na⁺ et Cu²⁺ avec une membrane CMX.

Comme le montre la figure V.9, nous notons que lorsque le cation métallique Cu^{2+} est en compétition avec le proton H⁺, ce dernier a plus d'affinité avec la membrane. Par conséquent, la membrane est plus perméable au proton qu'au cuivre. Ceci est principalement dû à la haute mobilité ionique de H⁺, qui dépasse de loin celle de Cu²⁺. En outre, l'électrovalence du métal a également été étudiée. En effet, l'ion du sodium ayant une valence inférieure est plus facilement transféré que le cuivre à travers la membrane. Pour le CMX et le Nafion, le cuivre est relativement plus élevé par la présence du proton généré par l'oxydation de l'eau pendant l'électrodialyse. Il serait intéressant de vérifier la compétition entre les deux contre-ions dans la solution mixte NaCl⁺ CuCl₂. De plus, quelle que soit la concentration, le nombre de transport de sodium était toujours plus élevé. Ce résultat a également été reproduit par la membrane de Nafion perfluorée.

Tableau V.3: Valeurs des nombres de transport de Cu^{2+} et Na⁺ dans les deux membranes

CMX	et Nafion	117.
-----	-----------	------

	CMX		Nafion	
Cellule	Na ⁺	Cu^{2+}	Na ⁺	Cu^{2+}
(+) sel métallique (0.016N) / membrane / HCl (0.016N) (-)	0,73	0,44	0,78	0,34
(+) sel métallique (0.024N) / membrane/ HCl (0.024N) (-)	0,97	0,5	0,89	0,39
(+) sel métallique (0.04N) / membrane / HCl (0.04N) (-)	1	0,58	1	0,42



Figure V.10: Nombres de transport de Cu²⁺ et Na⁺ par la méthode de Hittorf dans une membrane CMX.

En revanche, lorsque la membrane AMX a été utilisée, le numéro de transport du cation métallique était théoriquement nul. En raison de sa mobilité, le nombre de transport du proton est resté supérieur par manque de sélectivité de la membrane, comme cela a été rapporté précédemment dans la littérature. **[14]** Néanmoins, cet échec était bénéfique lorsque la membrane était utilisée dans le PCM.



Figure V.11: Nombres de transport des ions Na⁺ et Cu²⁺ avec une membrane Nafion.

V.3.2. Evolution de la force électromotrice (EMF) des PCMs Nafion, AMX et de cellules mono-compartiment

Les tensions d'évolution des trois PCMs (Nafion, AMX et mono-compartiment) ont été étudiées, respectivement, le protocole des expériences a été présenté dans le paragraphe III.2.2 et III.2.3, et les résultats sont présentés sur la figure V.12.



Figure V.12 : Evolution de la tension des PCMs Nafion, AMX et de cellules monocompartiment.

Au cours de l'expérience, les tensions des PCM Nafion et AMX ont augmentées légèrement pendant les 25 premières heures et restées presque constant (0,015 V). Ce comportement correspond généralement à un schéma de croissance dû à l'adaptation nécessaire des microorganismes aux conditions de croissance avant de débuter la croissance exponentielle. Ensuite, Après 5 jours de fonctionnement, à la fois le niveau de la solution et la densité de courant sont dimuniés, en raison de la diminution de la surface de contact de la solution d'interface / bioanode. Ainsi, la quantité de lixiviat éliminée a été remplacée par la même quantité de glucose (0,1 mol / 1). En raison de l'acclimatation, une augmentation significative du courant a été observée après 5 h et était environ deux fois plus élevée que

celle obtenue avec du lixiviat pur. Ensuite, il a continué à augmenter à condition que le carburant ait été ajouté commodément. **[15].**

En conséquence, la tension a augmenté jusqu'à 0,1V pour la cellule Nafion où elle est restée constante pendant 100 h de fonctionnement. Cependant, avec la cellule AMX, la tension n'a pas changé. Mais, lorsque la résistance à la décharge varie de 1 à 20 k Ω , les deux tensions ont augmenté brusquement pour atteindre un pic de 0,174 V pour la cellule Nafion et de 0,137 V pour la cellule AMX jusqu'à 123 h. De plus, pour augmenter la concentration en proton de réduction à la cathode, 2 ml de HCl (0,001 mol / l) ont été ajoutés au catholyte et la tension a augmente régulièrement pour atteindre les pics de 0,395 et de 0,487 V pour Nafion et AMX, respectivement. Par la suite, ils ont diminué et se sont stabilisés à 0,035 et 0,150 V pour Nafion et AMX, respectivement. En outre, la tension de la cellule mono-compartiment était élevée dès le début jusqu'à la fin de l'expérience. Ce résultat est en bon accord avec les études précédentes réalisées avec le lixiviat du sol de jardin [**16**].

V.3.3. Caractéristiques électrochimiques du PCM

Les courbes caractéristiques de polarisation et de puissance ont été utilisées pour évaluer les performances électriques de la cellule dans des conditions anaérobiques). La polarisation a été obtenue en utilisant différentes valeurs de résistance comprises entre 10 Ω et 10 M Ω . Comme le montre la figure V.13, la courbe de polarisation présente trois régions distinctes. En effet, grâce à l'activation résultant de la perte d'énergie lors du déclenchement des réactions Ox/Red et du transfert d'électrons entre la cellule bactérienne et la surface anodique, le PCM a commencé par créer une densité de courant de court-circuit à la tension la plus élevée. Ensuite, il présentait une chute linéaire ohmique provoquée par l'électrolyte. Enfin, il a donné la densité de courant maximale de circuit ouvert due à la perte de concentration survenant lors du phénomène de diffusion.



Figure. V.13 : Courbe de polarisation de PCM.

D'autre part, la courbe de puissance représentée sur la figure V.14 fournit l'énergie maximale qui peut être délivrée par le PCM. Comme prédit par la littérature, la densité de puissance augmente avec l'augmentation des valeurs de densité de courant et atteint des valeurs optimales. En effet, les puissances spécifiques maximales produites par les PCM AMX et Nafion étaient respectivement de 1.10 et 0.45 mW / m^2 , mais le courant à la puissance maximale était moins important pour PCM / Nafion (2.5 contre 5 mA / m^2 pour PCM / AMX) En revanche, après 11 jours de fonctionnement, la puissance produite par la pile à combustible mono-compartiment a donné le plus haut niveau obtenu jusqu'à présent (11,90 mW / m^2).



Figure V.14 : Courbes de densité de puissance des PCM: (a) cellules mono-compartiment et (b) regroupées.

Par ailleurs, les chutes de courant observées avec les PCM AMX et Nafion, proches des conditions de court-circuit, ont montré des limites en termes de flux de réactifs ou de produits de réaction, conduisant à des états instables des systèmes. L'histogramme de la figure V.15

représente les valeurs des énergies sortant des PCM. La cellule mono-compartiment a donné la valeur la plus élevée, en bon accord avec la référence **[2]**.





V.3.4. Etude de Microscopie à balayage électronique

La membrane Nafion est très conductrice des cations, ce qui la rend adaptée à de nombreuses applications de membranes. Il résiste à l'attaque chimique. La combinaison de sa fluoration avec les groupes sulfonate ioniques et l'effet stabilisant de sa matrice de polymère lui confèrent une température de fonctionnement élevée et en font un acide très fort. Il est sélectivement et hautement perméable à l'eau. Sa conductivité protonique est très élevée. Compte tenu de ces propriétés physico-chimiques intéressantes, cette membrane a été utilisée comme séparateur approprié dans les piles à combustible PEM et les PCM. Cependant, l'adsorption d'un biofilm électroactif épais sur sa surface l'obstrue et conduit à réduire ses performances de conduction protonique, en particulier lorsque le PCM fonctionne pendant une longue période.

Des analyses MEB de la surface et de la section transversale des membranes AMX et Nafion ont été effectuées en utilisant un microscope à balayage électronique JSM-6610LA. Comme le montrent les Figure V.16 et V.17, les deux membranes ont été contaminées par du biofilm après avoir été utilisées dans des PCM. Les bactéries se développant sur les surfaces des deux membranes, les deux figues (a et b) ont montré des différences morphologiques significatives, elles sont plus hétérogènes comparées à celles observées avant leur utilisation.

Chapitre V:

Les coupes transversales des deux membranes ont montré clairement les changements provoqués par le biofilm pendant le fonctionnement des cellules, qui ont grandement influencé sur le transfert des contre-ions à travers les membranes. **[17,18]**



Figure V.16: Images MEB de la surface (a, b) et de la section transversale (c, d) de la membrane AMX avant et après utilisation dans le PCM.



Figure V.17 : Images MEB de la surface (a, b) et de la section transversale (c, d) de la membrane Nafion avant et après utilisation dans le PCM.

V.3.5. Voltammétrie cyclique et spectroscopie d'impédance des bioanodes

Les courbes CV ont été tracés à différentes vitesses de potentielles et ensuite les lignes droites correspondant aux pics de courant (J_{peak}) en fonction de la vitesse de balayage (v) ont été obtenues. Les résultats sont rassemblés dans la figure V. 18. Un procédé à diffusion limitée donne une relation $J_{peak} = f(v)$, tandis qu'une monocouche d'espèces redox adsorbées conduit à un exposant égal à 1 (c'est-à-dire $J_{peak} = f(v^{1/2})$). Dans notre cas, le biofilm électroactif du bioanode utilisant la membrane AMX peut décrire un procédé à diffusion limitée, alors que celui utilisant la membrane Nafion rend évident la monocouche d'adsorption des espèces redox. Sur une échelle qualitative, ce comportement est logique puisque les cations métalliques Na⁺ et Cu₂⁺ sont bloqués par la membrane échangeuse d'anions AMX, et ainsi piégés dans le compartiment de l'anolyte provoquant un processus de diffusion limitée dans l'interface EA biofilm / électrode. Ce résultat est qualitativement en accord avec les résultats antérieurs obtenus avec les biofilms électroactifs [**19**].

De plus, les spectres d'impédance électrochimique ont été obtenus dans la gamme de fréquences 100 kHz-100 mHz, en utilisant le logiciel Voltamaster fourni avec le potentiostatgalvanostat. L'interface bioanode CF / biofilm EA a été modélisée par le circuit parallèle équivalent composé de la résistance de transfert de charge (R_{ct}) et de la capacité (C). Leurs valeurs avec les PCM Nafion et AMX sont données dans le Tableau V.4.

On peut voir que la R_{ct} à l'interface CF / EA biofilm varie de façon significative en fonction du temps. En effet, pendant 11 jours de fonctionnement, pour le PCM Nafion, cette résistance a progressivement diminué de 728 à 18 Ω cm² et de 1010 à 28 Ω cm² pour PCM/AMX. Cette diminution peut être directement reliée avec une augmentation de la densité de courant à l'anode et peut s'expliquer par l'activité électrocatalytique du biofilm [20]. Cela indique que le processus de transport de charge a une influence significative sur les performances du PCM. Il y avait donc une diminution rapide de la résistance au transfert de charge au cours du développement du biofilm sur l'anode. En conséquence, la croissance bactérienne sur l'anode a donné naissance à un biocatalyseur qui a aidé à réduire les pertes d'activation des anodes et à augmenter la densité de courant de charge. Une diminution rapide de la résistance au transfert de charge peut faciliter considérablement la réaction électrochimique pendant la période initiale de formation du biofilm. De plus, les très faibles capacités obtenues avec les deux PCM sans biofilm (c'est-à-dire 6 et 19 nF cm⁻²) ont montré

juste un type de connexion électrique entre l'électrode et le substrat. Cependant, en présence du biofilm, la capacité pour PCM /AMX était de 352 contre 62 nF cm⁻² pour PCM / Nafion, suggérant la formation d'une double couche relativement prononcée du biocatalyseur électroactif sur le bioanode avec la membrane d'échange anionique utilisée en tant que séparateur. En comparant nos valeurs à celles précédemment trouvées par Rousseau [21] ils sont dans un accord qualitatif avec leurs résultats, mais sont beaucoup plus bas car ils polarisent leurs bioanodes avec une tension 0.1 V / ECS avant de les utiliser dans la cellule d'électrolyse microbienne.



(b)

Figure V.18. Variation de la densité de courant en fonction de la vitesse de balayage: (a) Nafion et (b) AMX.

Chapitre V:

Tableau V.4: Va	leurs de la résistance de transfert de charge et de la capacité du bioanode CF
	utilisant de PCM Nafion et PCM AMX.

	Nafion		AMX		
	Sans biofilm	Avec biofilm	Sans biofilm	Avec biofilm	
$R_{ct}(\Omega \text{ cm}^2)$	728	18	1010	28.52	
C (nF/cm2)	19	62	6	352	

V.4. EFFETS DU pH SUR LES PERFORMANCES DU PCM

Les technologies de traitement des eaux usées ont des limites en raison de leur énergie et de leur coût élevé pour atteindre leur rétablissement. Une technologie innovante basée sur l'utilisation de piles à combustible microbiennes (PCM) a été prouvée pour les processus de bioconversion vers la production d'électricité et la préservation de l'environnement. Cependant, les eaux usées domestiques et les stations de lavage sont généralement peu conductrices ou tamponnées par le pH. Par conséquent, c'est un problème critique pour maintenir stable une performance élevée des PCMs dans de telles conditions.

Pour ces raisons, dans le présent travail, nous avons testé deux PCMs en utilisant des membranes échangeuses de cations (Nafion) et d'anions (AMX), qui ont été comparées à la pile à combustible mono-compartiment. En effet, l'augmentation de la conductivité de la solution s'est avérée efficace pour améliorer la densité de puissance du PCM à mono-compartiment.



(a)



Figure V.19. Tension en fonction du temps en ajustant les valeurs de pH des compartiments anodiques et cathodiques: (a) Nafion et (b) AMX.

De plus, équilibrer le pH ou acidifier le catholyte des PCMs à double compartiment a également influencé la production d'électricité. Dans une PCM à double compartiment, la diminution du pH du catholyte et l'augmentation du pH de l'anolyte influence sur l'augmentation de la densité de puissance. En plus de la présence des ions de sodium dans les

eaux usées de lavage, l'analyse par spectroscopie atomique a également révélé une quantité non négligeable des ions de cuivre (0,001 mol / l), donnant un pH initial égal à 8,2. Cela signifie que les protons étaient moins nombreux et traversaient beaucoup moins la membrane échangeuse de cations (Nafion), alors que le courant était plutôt transporté par les ions métalliques (figure V.19a). En conséquence, le catholyte est devenu plus basique puisque les protons précédemment présents ont été consommés par réduction. Néanmoins, le pH de l'anolyte reste acide.

Nous avons délibérément fait varier le pH des deux compartiments au cours de l'expérience et nous avons vu l'impact sur la tension de la cellule. Nous avons donc considéré différentes membranes et valeurs de pH. En effet, lorsque le pH de l'anolyte diminue et que celui du catholyte augmentait, la tension la plus basse était obtenue (0,2 V) en raison de la faible réduction des protons à la cathode. Au contraire, une augmentation du pH dans l'anolyte et sa diminution dans le catholyte ont induit la tension la plus élevée (\geq 0,5 V) en raison de la forte réduction des protons à la cathode (figure V.19 a). Cependant, l'égalité des valeurs de pH dans chaque compartiment n'a pas beaucoup affecté le comportement.

Nous pouvons donc conclure que la valeur de la tension devrait être fortement influencée par la présence des protons dans le catholyte. Ces observations sont en accord qualitatif avec celles rapportées dans la littérature [**21,22**], où ce phénomène a été illustré en utilisant une membrane cationique dans une pile à combustible microbienne en observant l'évolution naturelle du pH du catholyte dans le temps. Le Nafion a donc l'inconvénient d'avoir un passage libre des ions de protons ou des ions métalliques, ce qui réduit la performance de la bio-cellule. L'utilisation d'un tel séparateur est donc conseillée pour éviter les réactions parasites, mais induit cependant de fortes contraintes sur le fonctionnement de la cellule. Mais, lorsque le Nafion a été remplacé par la membrane échangeuse d'anions AMX, les ions métalliques ont été bloqués dans l'anolyte et les protons déplacés par défaut, rendant le catholyte plus acide (figure V 19b). Par conséquent, comme le montre la figure V 19b, la tension de la cellule augmente considérablement ($\approx 0, 6$ V).

En outre, comme dans la cellule d'électrolyse microbienne (MEC), les effets du pH et du type de membrane échangeuse d'ions ont confirmé la production d'énergie en utilisant une pile à combustible microbienne (PCM).

Les effets des deux séparateurs (c.-à-d. Membranes d'échange cation (Nafion) et anion (AMX)) et du pH ont été étudiés en utilisant notre PCM et comparés aux travaux antérieurs réalisés par Rousseau [21] et Logan et al. [23]. Comme nous l'avons prouvé dans notre travail, ces chercheurs ont également montré l'influence du pH lors de l'échange de cations

La membrane (Nafion 117) a été utilisée comme séparateur dans une cellule d'électrolyse microbienne. En effet, lorsque le pH de l'anolyte augmente et celui du catholyte diminue, le courant résultant diminue à la suite d'une tension appliquée.

V.5. REFERENCES

- A. Zerrouki, M. Kameche, H. Kebaili, I.S. Boukoussa, M. A. Flitti, H. Ilikti, C. Innocent, Polymer Bulletin, 2018.
- [2] M.A. Charef, M. Kameche, M. Ouis, S. Laribi, C. Innocent, Physics and Chemistry of Liquids, 2015.
- [3] S. Ait Ali Yahia, L. Hamadou, M.J. Salar-García, et al. Applied Surface Science, 2016.
- [4] S.A. Ansari, M.M. Khan, M.O. Ansari, et al, Ceramics International, 2015.
- [5] Q.Y. Chen, J.S. Liu, Y. Liu, et al. Journal of Power Sources, 2013.
- [6] S. Louki, N-E. Touach, A. Benzaouak, et al. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 2018.
- [7] V.M. Ortiz-Martínez, M.J. Salar-García, K. Touati, et al. Energy. 2016.
- [8] A. Benzaouak, N-E. Touach, V.M. Ortiz-Martínez, et al. Environmental Progress & Sustainable Energy, 2017.
- [9] M.J. Salar-García, V.M. Ortiz-Martínez, A.P. de los Ríos, et al. Energy. 2015.
- [10] M. Kherat, M. Hariti, N. Mameri. Revue des Energies Renouvelables, 2014.
- [11] N. Touach, V.M Ortiz-Martínez, M.J. Salar-García, et al. Separation and Purification Technology, 2016.
- [12] Y. Lorrain, G. Pourcelly, C. Gavach, Desalination, 1997.
- [13] H. Hamani, D. Lahcene, C. Boufeldja, B. Haddou, M. Kameche, C. Innocent, Z. Derriche, Separation Science and Technology, 2011.
- [14] Y. Lorain, Etude du défaut de sélectivité des membranes échangeuses d'anions au contact de solutions acides: Contribution à la réduction de défaut de sélectivité par modification chimique. These de Doctorat, Université de Montpellier 2, 1995.

- [15] M. Ouis, M. Kameche, C. Innocent, M. Charef, H. Kebaili, Polymer Bulletin, 2017
- [16] B. Cercado Quezada, Traitement de dechets issus de l'industrie agro-alimentaire par pile a combustible microbienne. These de Doctorat, Université de Toulouse, 2009.
- [17] K. J. Chae, M. Choi, F. F. Ajayi, W. Park, In S.Chang, In S. Kim, Energy & Fuels 2008.
- [18] J. Zeng, C. Jiang, Y. Wang, J. Chen, S. Zhu, B. Zhao, R. Wang, Electrochemistry Communications, 2008.
- [19] R. Rousseau, M.L. Délia, A.A. Bergel, Energy & Environmental Science, 2014.
- [20] R. Rousseau, M. Rimboud, M.L. Délia, A. Bergel, R. Basséguy, Bioelectrochemistry, 2015.
- [21] R. Rousseau, Production de bio hydrogène par électro-catalyse microbienne. Thèse de doctorat, Université de Toulouse, 2013.
- [22] R.A. Rozendal, H.V. Hamelers, K. Rabaey, J. Keller, C.J. Buisman, Trends Biotechnology, 2008.
- [23] B.E. Logan, D. Call, S. Cheng, H.V. Hamelers, T.H. Sleutels, A.W. Jeremiasse, R.A. Rozendal, Environmental Science & Technology, 2008.

CONCLUSION GENERALE
Nous rappelons que l'objectif visé par ce travail est l'élaboration de deux nouvelles électrodes à base de nickel de Raney et de complexe de fer et leurs applications dans les piles à combustible microbiennes comme cathodes catalytiques. L'influence de la membrane (cationique et anionique) et du pH du milieu sur les PCM a été également étudié.

L'électrode de Ra-Ni a été obtenue par lixiviation de l'alliage Ni/Al et déposé sur une surface de tissu de carbone en contact avec la solution. L'électrode de complexe de [Fe-BS] a été obtenue par la synthèse de la base de Schiff suivi de sa complexation. Le matériau obtenu a été déposé sur une surface de tissu de carbone en contact avec la solution.

Les deux électrodes complexe [Fe-BS] et Ra-Ni ont été caractérisées par différentes méthodes d'analyse à savoir, l'infrarouge FTIR, l'analyse thermique gravimétrique et différentielle (ATGATD) et le MEB. La voltamétrie cyclique et linéaire a été utilisé afin de déterminer leurs activités catalytiques.

L'analyse FTIR de la base de Schiff et de son complexe montre dans les deux cas, une bande forte attribuée à la vibration d'étirement de la fonction C=N. si dans le ligand cette bande est observée à 1621 cm⁻¹, Dans le complexe [Fe-BS], un déplacement vers les nombres d'ondes plus faibles (de 13 cm⁻¹) est observé, indiquant la coordination de l'azote imino aux ions métalliques. Ceci est confirmé par l'analyse MEB et EDX du complexe [Fe-BS] montrant des pics liés au fer.

Ces électrodes ont été ensuite utilisées comme cathodes catalytiques dans les PCM mono chambre à air. Les résultats obtenus concernant la performance de PCM avec ces deux cathodes sont très intéressants comparés à plusieurs travaux de la littérature.

En effet, Dans le cas du nickel de Raney, le potentiel élevé observé environ (436 mV) peut s'expliquer par sa grande activité de réduction des ions H^+ contrairement à l'électrode de complexe [Fe-BS] ou la tension maximale est de (70mV), cette faible tension est due probablement à sa faible capacité d'adsorption des ions H^+ .

L'électrode de Ra-Ni permet à notre PCM d'atteindre une puissance plus élevée en comparaison avec celle du complexe de [Fe -BS]. En effet, une densité de puissance maximale de 160 mW.m⁻³ a été obtenue.

Le traitement des eaux usées, est estimé par la différence de la DCO initiale et finale. Pour les PCM fonctionnant avec le Raney nickel comme cathode, elle est de (76%), contre 56% pour les PCM fonctionnant avec la cathode de complexe de [Fe-BS]. Ce résultat est relativement élevé et, par conséquent, les PCM travaillant avec des cathodes à base de Ra-Ni pourraient convenir au traitement des eaux usées.

Dans une seconde partie, nous avons étudié l'influence de la nature de la membrane (anionique AMX et cationique Nafion) sur le fonctionnement des piles à combustible microbiennes. Les tensions obtenues sont respectivement de 50mV et de 40 mV et une densité de puissance de $1.10 \text{ mW} / \text{m}^2$ pour la AMX et 0.45 mW/m² pour la Nafion.

La membrane Nafion est reconnue comme étant le meilleur séparateur utilisé dans les piles à combustible d'hydrogène, en raison de sa conduction protonique plus élevée. Cependant, son utilisation dans la pile à combustible microbienne semble être moins efficace, car les ions métalliques présents dans l'anolyte entrent en compétition avec les protons, rendant la concentration du catholyte en H⁺ plus faible, et donc il y a moins de réduction des protons à la cathode. En revanche, la membrane échangeuse d'anions AMX a été appliquée avec succès. Cette dernière bloque le passage des ions métalliques et favorise le passage des ions H⁺.

D'autre part, les nombres de transport des contre-ions Na⁺, Cu²⁺ ont été déterminés par les deux méthodes : méthode de Hittorf et potentiel membranaire. Ce dernier donne des nombres de transport des contre-ions généralement proche de l'unité, pour le gradient de concentration 0.1/0.07 N. En outre, ces résultats sont qualitativement en accord avec ceux obtenus avec la méthode de Hittorf.

Dans la cellule mono compartiment, les ions se sont déplacés latéralement entre l'anode et la cathode, donnant la densité de puissance la plus élevée (environ 12mW/m^2).

Le contrôle du pH des compartiments anodique et cathodique supporte donc fortement les évolutions de la tension de la cellule.

De plus, les résultats de voltammétrie cyclique ont montré que le biofilm électroactif du bioanode utilisant la membrane AMX décrit un processus à diffusion limitée, tandis que celui de la membrane Nafion a mis en évidence la monocouche d'adsorption des espèces redox.

En conclusion, cette étude a permis de dégager les points forts suivants :

- Le faible coût des deux matériaux cathodiques utilisés par rapport aux catalyseurs traditionnels et avec une efficacité quasiment semblable. l'électrode de Nickel de Raney avec sa puissance presque égale à celle de l'électrode de platine.
- La simplicité de leur procédé d'élaboration.
- La membrane anionique AMX est plus efficace et donne des résultats meilleurs que la membrane Nafion
- Une PCM mono compartiment (sans membrane) est nettement meilleure (puissance, évolution du voltage,....).
- L'étude de l'influence du pH de l'anolyte et du catholyte a montrée que la PMC est efficace à pH acide pour les deux compartiments.
- Nos PCMs élaborées fonctionnent avec les deux catalyseurs élaborés avec une meilleure puissance pour le Ni-Ra. Cependant ces puissances restent faibles et nécessitent d'être optimisé pour jouer un rôle écologique avantageux dans la conversion de la biomasse polluée en électricité.

Comme perspectives à ce travail et à la lumière des résultats obtenus et ceux de la littérature, plusieurs voies mériteraient d'être explorées:

- Développer de nouveaux complexes et de nouveaux ligands avec d'autres métaux de transition tels que Ni, Mg, Cu, dans le but d'étudier leurs influences sur l'action catalytique.
- Optimiser les paramètres de configuration des PCMs :
 - Il serait intéressant de réfléchir à l'augmentation des performances des biofilms EA en favorisant leur contribution à la dégradation de la DCO de l'effluent.
 - Une étude exhaustive de l'effet du rapport surface d'électrode/volume du réacteur, à la fois sur la phase de formation du biofilm sous polarisation et sur la phase d'exploitation en pile pourrait être une piste d'intérêt.

Les recherches effectuées dans ce travail de thèse et les perspectives que nous proposons pour les faire progresser devraient conduire à des avancées certaines dans la compréhension et l'amélioration de la technologie des PACMs, permettant d'avoir bon espoir de développer de tels systèmes au niveau industriel à moyen terme.

LISTE DES FIGURES

Figure I.1: Différentes étapes d'une réaction électrochimique.

Figure I.2: Vagues voltampérométriques formées par réduction d'ions Mn⁺ en milieu complexant (courbe 1) et non complexant (courbe 2).

Figure I.3: Caractéristiques courant-potentiel en régime de diffusion stationnaire à une électrode de métal oxydable M.

Figure I.4: Etude par voltamétrie cyclique du complexe Co(II) Saloph.

Figure I.5: Structures générales de trois complexes de fer non symétriques.

Figure I.6: Structure de complexe de Co (II) et de Cu (II) synthétisé par Hamil et all.

Figure I.7: Structure de complexe de Ni (II) synthétisé par Morad et all.

Figure I.8: Structures (a, b, c) des complexe de Cr(III), Ti(II) et Pb(IV) respectivement synthétisé par Abdlseed1 et all.

Figure I.9: Présentation ORTEP des monocristaux des complexes de fer-base de Schiff.

Figure I.10: Présentation en mode ORTEP des complexes (les H ne sont pas présentés).

Figure I.11: Catalyseurs à base de complexes de fer(III), cobalt(II) et de bases de Schiff à noyau pyridinique.

Figure I.12: Structures globales des complexes de fer.

Figure I.13: voltamogramme cyclique du complexe dans le DMSO contenant 0,1 M TBAHFP.

Figure I.14: Structures mononucléaires des complexes de fer 1 et 2.

Figure I.15: voltamogrammes cycliques des complexes 1 et 2 dans DMSO contenant 0,1 M TBAHFP.

Figure II.1 : Schéma d'une cellule électrochimique.

Figure II.2 : Description générale du fonctionnement d'une pile à combustible.

Figure II.3 : Principe de fonctionnement d'une pile à combustible AFC.

Figure II.4 : Principe de fonctionnement d'une pile à combustible PEMFC.

Figure II.5 : Principe de fonctionnement d'une pile à combustible DMFC.

Figure II.6 : Principe de fonctionnement d'une pile à combustible PAFC.

Figure II.7 : Principe de fonctionnement d'une pile à combustible MCFC.

Figure II.8 : Principe de fonctionnement d'une pile à combustible SOFC.

Figure II.9 : Principe de fonctionnement d'une pile à combustible microbienne.

Figure II.10 : Transfert d'électrons à l'anode via l'oxydation des produits de la fermentation.

Figure II.11 : Transfert d'électrons à l'anode via les médiateurs artificiels.

Figure II.12 : Transfert électronique via des médiateurs endogènes.

Figure II.13: Transfert électronique via les cytochromes membranaires.

Figure II.14: Transfert électronique via les pilis ou « nanowires » conducteurs.

Figure II.15 : Cellule à un compartiment.

Figure II.16 : cellule à deux compartiments.

Figure III.1 : schéma de fonctionnement de point de fusion.

Figure III.2: Schéma de principe de fonctionnement d'un spectromètre à transformée de Fourier.

Figure.III.3 : Schéma de principe de fonctionnement de La spectroscopie d'absorption atomique.

Figure.III.4: Schéma de principe de fonctionnement de La microscopie à balayage électronique.

Figure III.5: Allure générale de la courbe voltammétrique et ces grandeurs caractéristiques.

Figure III.6: Perturbation d'un système électrochimique non linéaire en un point de fonctionnement stationnaire.

Figure III.7: Représentation temporelle de la perturbation en potentiel et de la réponse en courant.

Figure III.8: Schéma d'un PCM à cathode à air.

Figure III.9 : Schémas de différentes piles à combustible microbiennes: (a) avec membrane Nafion et (b) avec membrane AMX.

Figure.III.10 : Schéma de pile à combustible microbienne mono-compartiment.

Figure .III.11 : Dispositif expérimental de la PCM mono-compartiment.

Figure IV.1 : Analyse par MEB de: A) Tissu de carbone ordinaire, B) Tissu de carbone recouverte de nickel de Raney. Analyse EDX de: C) Tissu de carbone ordinaire et D) Tissu de carbone recouverte de Raney-nickel.

Figure IV.2 : Voltamétrie linéaire d'électrode de nickel de Raney.

Fig. IV.3: Schéma général de la formation de la base de Schiff.

Figure IV.4: Quelques exemples de bases de Schiff issues de la littérature.

Figure IV.5: Mécanisme réactionnel du ligand 2-((E)-(4-ethoxyphenylimino)methyl)phenol.

Figure IV.6: Synthèse du complexe [Fe-BS].

Figure IV.7: Spectre infrarouge du ligand ((E)-(4-ethoxyphenylimino)methyl)phenol.

Figure IV.8: Spectre infrarouge du complexe [Fe-BS].

Figure IV.9 : Analyse thermogravimétrique (ATG) et analyse thermique différentielle (ATD) du ligand ((E)-(4-ethoxyphenylimino)methyl)phenol.

Figure. IV.10 : Analyse thermogravimétrique (ATG) et analyse thermique différentielle (ATD) du complexe [Fe-BS].

Figure. IV.11 : Voltametrie cyclique du ligand ((E)-(4-ethoxyphenylimino)methyl)phenol.

Figure.IV.12: Voltametrie cyclique du complexe [Fe-BS].

Figure.IV.13: Analyse MEB de: **A**) Tissu de carbone ordinaire et **B**) Tissu de carbone recouverte de Fe-complexe. Analyse EDX de: **C**) Tissu de carbone ordinaire et **D**) Tissu de carbone recouverte du complexe [Fe-BS].

Figure. IV.14. Schéma d'Elaboration d'électrode du complexe [Fe-BS].

Figure V.1 : Evolution des tensions des PCMs d'électrode de Ra-Ni et du complexe [Fe-BS] avec le temps

Figure V.2 : courbe de polarisation et de puissance de PCM utilisant l'électrode du complexe [Fe-BS].

Figure V.3: courbe de polarisation et de puissance de PCM utilisant l'électrode de Raney nickel.

Figure V.4 : courbe de puissance de PCM utilisant l'électrode du complexe [Fe-BS].

Figure V.5: courbe de puissance de PCM utilisant l'électrode de Raney nickel.

Figure V.6 : Taux d'élimination de la DCO pour différentes électrodes.

Figure. V.7 : Schéma de cellule électrochimique basé sur la méthode de Hittorf pour mesurer les nombres de transport des contre-ions.

Figure .V.8 : Dispositif expérimental pour le calcul du nombre de transport par la méthode HITTORF.

Figure V.9 : Nombres de transport des ions Na^+ et Cu^{2+} avec une membrane CMX.

Figure V.10: Nombres de transport de Cu^{2+} et Na⁺ par la méthode de Hittorf dans une membrane CMX

Figure V.11: Nombres de transport des ions Na⁺ et Cu²⁺ avec une membrane Nafion.

Figure V.12: Evolution de la tension des PCMs Nafion, AMX et de cellules monocompartiment.

Figure. V.13 : Courbe de polarisation de PCM.

Figure V.14 : Courbes de densité de puissance des PCM: (a) cellules mono-compartiment et (b) regroupées.

Figure V.15: histogramme des densités de puissance maximales des trois cellules.

Figure V.16: Images MEB de la surface (a, b) et de la section transversale (c, d) de la membrane AMX avant et après utilisation dans le PCM.

Figure V.17 : Images MEB de la surface (a, b) et de la section transversale (c, d) de la membrane Nafion avant et après utilisation dans le PCM.

Figure V.18. Variation de la densité de courant en fonction de la vitesse de balayage: (a) Nafion et (b) AMX.

Figure V.19. Tension en fonction du temps en ajustant les valeurs de pH des compartiments anodiques et cathodiques: (a) Nafion et (b) AMX.

LISTE DES TABLEAUX

Tableau III.1 : Différents produits et réactifs chimiques utilisés.

Tableau III.2 : Caractéristiques des membranes échangeuses d'ions.

Tableau IV.1 : Données spectrales FTIR de la base de Schiff et du Fe-complexe.

 Tableau V.1: Taux d'élimination de la DCO pour les PCMs avec les deux électrodes
 élaborées.

Tableau V.2: valeurs des nombres de transport de Cu^{2+} et H⁺

Tableau V.3: Valeurs des nombres de transport de Cu^{2+} et Na⁺ dans les deux membranes CMX et Nafion 117.

Tableau V.4: Valeurs de la résistance de transfert de charge et de la capacité du bioanode CF utilisant de PCM Nafion et PCM AMX.