

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



UNIVERSITÉ FERHAT ABBAS - SETIF1

FACULTÉ DE TECHNOLOGIE

THÈSE

Présentée au Département de Génie des Procédés

Pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT LMD (3^{ème} cycle)

Domaine : Sciences et Technologie

Filière: Génie des Procédés

Option: Matériaux Polymères

Par

M^{elle} BOUZIDI Hafsa

THÈME

Synthèse et caractérisation des membranes protoniques à base de polymère pour les piles à combustibles

Soutenue le 06/10/2022, devant le Jury:

BENANIBA Mohamed Tahar	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Président
BENACHOUR Djafer	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Directeur de thèse
CHAOUI Saliha	M.C.A.	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Examinatrice
HELLATI Abdelhak	M.C.A.	Univ. B.B.A.	Examineur
TELLI Laid	Professeur	Univ. MSILA	Examineur
DOUFNOUNE Rachida	Professeure	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Membre invitée
ZERROUAL Larbi	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Membre Invité

Sommaire

Remerciements	i
Dédicaces	ii
Liste des abréviations	iii
Liste des figures	v
Liste des tableaux	viii
Sommaire	ix
Introduction générale.....	1

Chapitre 1 Etude bibliographique

I.1. Définition du Pile à combustible.....	6
I.2. Le principe et fonctionnement de la création de l'électricité d'une pile.....	7
I.3. Les composants du cœur de la pile à combustible	9
I.3.1. Membrane	9
I.3.2. Electrodes.....	10
I.3.3. Plaque bipolaire	11
I.4. Différent type de pile à combustible	12
I.5. Application des piles à combustible	15
I.5.1. Les applications transports.....	15
I.5.2. Les applications stationnaires	17
I.5.3. Les applications portables	19
I.6. Pile à combustible à membrane échangeuse de protons	20
I.7. Une pile à combustible microbienne (PACM).....	20
I.7.1.Principe de base.....	20
I.7.2. Types des piles microbiennes	21
I.7.3. Fonctionnement d'une pile à combustible microbienne	22

I.8. Opération et configurations des piles à combustible microbiennes.....	24
I.8.1 Modes et conditions d’opération des piles.....	25
I.8.2 Configurations des piles.....	26
I.9. Matériaux d’électrodes employés dans les piles microbiennes	28
I.9.1 Matériaux d’anodes.....	28
I.9.2 Matériaux de cathodes	30
I.9.2.1 Cathodes abiotiques	30
I.9.2.2 Biocathodes.....	32
I.10. Inoculum, micro-organismes électricigènes et substrats	32
I.10.1. Inoculum à population mixte	33
I.10.2 Souches pures de micro-organismes électricigènes	33
I.10.3 Substrats utilisés comme combustibles.....	34
I.11. Aspects électrochimiques des piles à combustible microbiennes.....	35
I.12. Applications des piles à combustible microbienne.....	39
I.12.1. La production d’hydrogène.....	39
I.12.2. Le traitement d’effluents.....	40
I.12.3. La biorémédiation	42
I.12.4. Les capteurs environnementaux.....	43
I.13. Les liquides ioniques.....	44
I.13.1. Définition	44
I.13.2. Applications	44
I.14. Eau usée définition et origine	45
Références bibliographiques	47

Chapitre II Matériel et méthodes

II.1. Introduction	59
II.2. Matériaux utilisés	59
II.2.1. Poly chlorure vinylique PVC.....	59

II.2.2. Méthyle trioctyl ammonium chloride (MTOA)	61
II.2.3. Le poly (alcool vinylique), PVA	61
II.2.4. Le polystyrène sulfonate de sodium, (PSS)	62
II.3.Méthode de préparation des membranes et la configuration de Pile à combustible microbienne.....	63
II.3.1.La préparation de PVA/PSSNa membrane.....	63
II.3.2.la préparation de PVC/MTOA membrane.....	64
II.4.Configuration microbienne de la pile à combustible et composition du milieu	64
II.4.1.Fixation de la résistance à 5 k Ω	64
II.4.2.Variation des résistances	66
II.5.Caractérisation structurale des polymères	67
II.5.1.Spectromètre Infra rouge à transformée de Fourier.....	67
II.5.2.La spectroscopie Ultraviolet -visible	68
II.5.3.Calorimétrie à balayage Différentielle	69
II.5.4.L'Analyse Thermogravimétrique ATG	70
II.5.5.Le microscope électronique à balayage MEB	71
II.5.6.L'angle de contact	71
II.5.7.Taux de gonflement.....	72
II.6.Caractérisation électrochimiques des membranes	72
Références bibliographiques	76

Chapitre III Résultats et discussions

III.1.Caractérisations structurale des membranes	77
III.1.1.Spectromètre Infra rouge à transformée de Fourier (IRTF)	77
III.1.2.La spectroscopie Ultra-Violet (UV-visible)	78
III.1.3.Calorimétrie à balayage Différentielle (DSC)	79
III.1.4.L'Analyse Thermogravimétrique (ATG)	80
III.1.5.Le microscope électronique à balayage (MEB)	81

III.1.6. Angle de Contact (AC) et le Taux de gonflement	82
III.2. caractérisations électrochimiques des membranes	84
III.2.1. Mesure de la résistance interne des membranes	84
III.2.2. Les propriétés électriques des différentes membranes	87
III.2.2.1. Utilisant l'eau usée avec une résistance externe fixée	87
III.2.2.2. Utilisant un milieu chimique avec une résistance externe fixée.....	88
III.3. L'effet du changement de la chambre anodique et le changement des résistances externes sur les propriétés électriques	90
III.3.1. La résistance 10 k Ω	90
III.3.2. La résistance 25 k Ω	91
III.3.3. La résistance 50 k Ω	92
III.3.4. La résistance 100 k Ω	93
Références bibliographiques	95
Conclusion générale	96
Perspectives	98

Introduction générale

Depuis toujours, l'énergie présente une partie intégrante des besoins humains fondamentaux, que ce soit au niveau de l'habitat et du chauffage ou du travail mécanique et des transports. Les recherches sont toujours en cours dans le domaine de l'énergie [1], depuis les années 1930 jusqu'au 20^{ème} siècle qui a été considéré comme le début de l'ère « du tout pétrole ». Cette formidable énergie, peu chère, facilement transportable et transformable, a été utilisée dans de très nombreux domaines : transport, production d'électricité, chauffage, etc...

La découverte du pétrole a contribué à l'essor très important de nombreux pays pendant de nombreuses années : il représente, avec le charbon et le gaz naturel, environ 86,4 % de la consommation mondiale d'énergie, le nucléaire 5,5 %, l'énergie hydraulique 6 %, et enfin les énergies renouvelables 1,7 % [2]. Cependant, le pétrole ne peut être considéré comme une source permanente parce que ses réserves sont par nature limitées. De plus, il a un impact fort sur le climat de par les gaz à effet de serre qui sont rejetés dans l'atmosphère ; il est donc vital de diminuer notre dépendance au pétrole. En plus, la hausse du prix du pétrole, la croissance des besoins en énergie de populations qui n'ont pas accès aux ressources énergétiques conventionnelles, sert à grandir le besoin d'une énergie moins chère et préserver l'environnement, c'est-à-dire une énergie propre... cela mène à l'exploitation de nouvelles sources d'énergie et cette orientation constitue un enjeu essentiel au niveau mondial [3].

Des résultats prometteurs ont été acquis par différentes sources d'énergie renouvelables, telles que l'énergie solaire, éolienne, marémotrice, géothermique et la biomasse [1]. Elles présentent un caractère diffus qui complique leur exploitation par rapport aux énergies à haute densité. Le domaine de la conversion statique dans la gestion de l'énergie a élargi l'étendue des possibilités de grappillage vers des sources de plus en plus faibles (micro-sources). Un niveau significatif de puissance a été atteint par l'addition des énergies provenant d'un nombre important de sources élémentaires.

Un exemple de ressource élémentaire réside en la matière organique, matière qui peut être apportée par les eaux usées domestiques alimentant les stations d'épuration [4] ou par les déchets de certaines industries agro-alimentaires. Le traitement des eaux usées est une nouvelle technologie énergétique et une source de bioénergie [5-6]. Le processus bioénergétique [7] implique l'utilisation de microbes pour produire de l'électricité. Cette

technologie est considérée comme ayant un énorme potentiel [8]. Un tel processus de production d'électricité va de pair avec la dépollution. Dans la pile, les eaux usées vont la traverser et l'alimenter en continu. La surface des électrodes était considérée comme un développeur des bactéries en biofilms. Les réactions d'oxydo-réduction, associées au métabolisme des bactéries, peuvent être exploitées pour produire de l'énergie électrique. Une réaction d'oxydation à l'anode produit des protons et des électrons. Les protons sont conduits à travers l'électrolyte vers la cathode sous l'influence du champ électrique interne. Les électrons s'écoulent à travers le circuit électrique externe. Protons et électrons participent à la réduction du dioxygène à la cathode [9].

Vu la diversité et la variété des sources des composés organiques qui sont apparues ces dernières années et qui peuvent être utilisées comme combustibles - ou s'avèrent capables de réaliser des électro-catalyses - il semble que le répertoire des « piles à combustible microbiennes » (ou PACMs) est encore loin d'être cerné. Les piles à combustible peuvent être considérées comme une source importante de production d'énergie pour le futur, en parallèle des énergies renouvelables car elles présentent l'avantage dû à la propreté de la pile lors de la production de l'électricité utilisant l'hydrogène pur.

De façon générale, des piles à combustible (PAC) ont été développées à partir du milieu des années 1990's. Il est important de rappeler que le développement des piles à combustible est étroitement lié à celui du combustible utilisé lui-même [10] [11]. Au niveau de l'industrie, la génération des effluents et des déchets doit être traitée. Certaines industries produisent des résidus avec une forte teneur en matière organique, notamment les industries agricoles et alimentaires.

Récemment, la technologie des « piles à combustible microbiennes » (PACMs) a émergé vu qu'elle propose une solution permettant de générer l'électricité à partir des microorganismes. Cette technique a été développée au début du 20^{ème} siècle. Les PACMs ont le même principe que les piles à combustible classiques, les deux sont similaires, mais les piles à combustible microbiennes utilisent des microorganismes adhérents sur l'anode pour assurer la catalyse des réactions d'oxydation de la matière organique. Un vaste champ de combustibles peut être utilisé grâce à la diversité des réactions dans l'anode qui peuvent catalyser les microorganismes.

A ce jour, un verrou majeur au développement des PACMs est la faible efficacité, de l'ordre de 1000 milliwatts de puissance, générée par mètre carré de surface d'électrode. Les études d'amélioration ont été menées à la fois au niveau fondamental et d'un point de vue pratique. Au niveau fondamental, la plupart des efforts ont été faits sur l'étude de l'identification des microorganismes électro-chimiquement actifs et la compréhension des mécanismes de transfert d'électrons. Du côté pratique, le choix des matériaux d'électrode, de la membrane de séparation et le design des composants des piles, sont les paramètres essentiels à toute recherche.

Le bon fonctionnement de la pile est assuré par une bonne membrane qui doit présenter diverses propriétés. La propriété la plus importante est le transfert efficace des protons de l'anode vers la cathode. En effet, une grande conductivité protonique est requise. Ceci n'empêche pas la présence d'autres propriétés de la membrane, non moins importantes, telles que l'imperméabilité aux gaz (l'hydrogène et l'oxygène), la stabilité dimensionnelle et chimique car elle fonctionne en milieu oxydant..., en plus d'avoir de bonnes propriétés mécaniques. Idéalement, la stabilité des propriétés est souhaitée quel que soit l'état d'hydratation de la membrane. Enfin, toutes ces propriétés doivent être compatibles avec une température de travail de la pile supérieure ou égale à 80 °C.

Ce travail de thèse a été construit sur une nouvelle stratégie en PACM (chambre unique) qui a été testée en utilisant deux différentes membranes échangeuse de proton (MEP). Combinés à différentes résistances, ces séparateurs étaient basés sur l'ordre : Poly alcool vinylique (PVA) avec Polystyrène sulfonate de sodium (PSSNa), et Poly chlorure vinylique (PVC) avec Méthyle trioctyl ammonium chloride (MTOA), tandis que la membrane MTOA était synthétisée et caractérisée. Deux types de milieu ont été utilisés, le premier contenait les différents produits organiques qui ont été utilisés comme source d'énergie pour les bactéries et le deuxième contenait le sucre (glucose). Le dioxyde de plomb (PbO_2) a été utilisé comme matériau de cathode.

Les paramètres de la PACM ont été variés, pour suivre leur impact sur les principaux paramètres de la pile : le voltage, la densité de courant et la puissance.

Dans la 1ère partie, nous donnons une revue bibliographique sur la pile à combustible et la pile à combustible microbienne. La 2ème partie résume la partie pratique dans laquelle sont données les différentes caractérisations des membranes utilisées : la spectroscopie Infra rouge à transformée de Fourier (IRTF), la spectroscopie UV-visible (UV-Vis), la

Calorimétrie différentielle à balayage (DSC), l'Analyse Thermogravimétrique (ATG), la microscopie électronique à balayage (MEB), l'angle de contact (AC), ainsi que le taux de gonflement. Ces techniques de caractérisation ont été utilisées pour les deux membranes.

Les études électrochimiques sont basées sur : la conception de la pile, les courbes de polarisation, et la spectroscopie d'impédance (SIE).

Dans la troisième partie sont présentés les résultats obtenus et leurs différentes interprétations. Nous terminons la présente thèse par une conclusion générale et quelques perspectives.

Références bibliographiques

- [1] A. J. Slate, K. A. Whitehead, D. A. C. Brownson, and C. E. Banks, "Microbial fuel cells: An overview of current technology," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 101, 60–81, Mar. 2019,
- [2] BP Statistical Review of World Energy, [bp.com/statistical review](http://bp.com/statistical-review).
- [3] J. Chouler, "Towards effective small scale microbial fuel cells for energy generation from urine," *Electrochimica Acta*, 192, 89–98, Feb. 2016.
- [4] J. Monier, L. Niard, N. Haddour, B. Allard, and F. Buret, "Microbial Fuel Cells: From biomass (waste) to electricity," *MELECON 2008 - The 14th IEEE Mediterranean Electrotechnical Conference*, 663-668, 2008.
- [5] D. J. Batstone, T. Hulsen, C. M. Mehta, and J. Keller, "Platforms for energy and nutrient recovery from domestic wastewater: A review," *Chemosphere*, 140, 2–11, Dec. 2015.
- [6] H. L. Song, Y. Zhu, and J. Li, "Electron transfer mechanisms, characteristics and applications of biological cathode microbial fuel cells – A mini review," *Arabian Journal of Chemistry*, 12 (8), 2236–2243, Dec. 2019.
- [7] Z. Zhang, R. Miyajima, T. Inada, D. Miyagi, and M. Tsuda, "Novel energy management method for suppressing fuel cell degradation in hydrogen and electric hybrid energy storage systems compensating renewable energy fluctuations," *International Journal of Hydrogen Energy*, 43 (14), 6879–6886, Apr. 2018.
- [8] D. Lal, "Microbes to Generate Electricity," *Indian Journal of Microbiology*, 53 (1), 120–122, Mar. 2013.
- [9] J. Monier, N. Haddour, T. Vogel, L. Niard, and F. Buret, "Les biopiles," *La revue 3 EI*, 47, 31-39, 2006.
- [10] Fouletier J., *Piles à combustible, L'Act. Chim*, 138. Mars. 2002.
- [11] *Nouvelles technologies de l'énergie, Clefs CEA*, hiver, 44, 2000-2001.

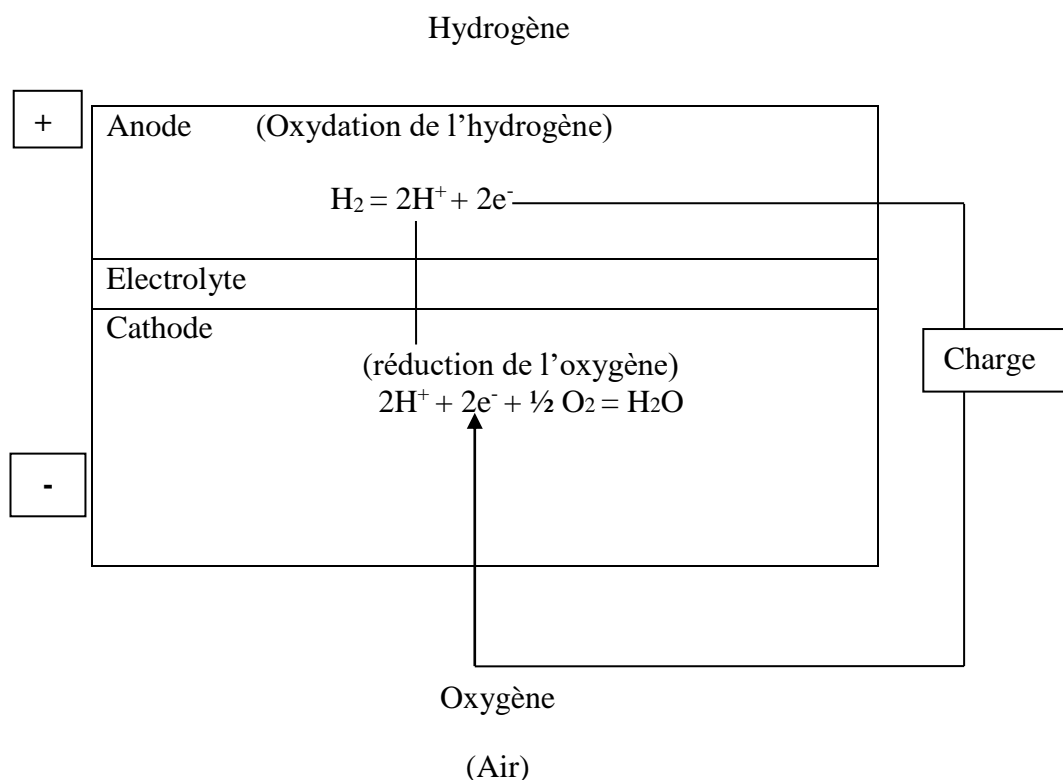
Chapitre 1 Etude bibliographique

I.1. Définition d'une Pile à combustible

Une pile à combustible est un dispositif chimique qui permet de former l'énergie électrique à partir de la transformation de l'énergie chimique d'un gaz ou d'un liquide combustible [1-2], en présence d'un oxydant généralement la plupart des piles à combustible utilisant l'hydrogène et un oxydant [3].

Le fonctionnement de la pile se base sur l'oxydation d'un combustible au niveau de l'anode avec une transformation concomitant des électrons vers le matériau de l'électrode. Un circuit électrique externe est formé permet la circulation des électrons vers la cathode transférés finalement sur un accepteur d'électrons. Afin d'assurer une vitesse de transfert d'électrons suffisante au niveau des électrodes sont nécessaires [4].

La relation globale de la combinaison de l'hydrogène avec l'oxygène pour former de l'eau dans le principe de la pile à combustible est similaire à l'exemple de la pile hydrogène-oxygène selon les réactions [5] :



La réaction globale : $H_2 + \frac{1}{2} O_2 = H_2O$

I. 2. Principe et fonctionnement de la création de l'électricité d'une pile

Le noyau d'une pile à combustible est formé d'une cellule élémentaire, qui est responsable de la production d'une énergie électrique à base d'une conversion électrochimique de l'énergie chimique. Un milieu conducteur ionique ou un électrolyte en contact avec une anode et une cathode de chaque côté forme la structure de base d'une cellule [6], montré dans la figure I.1 :

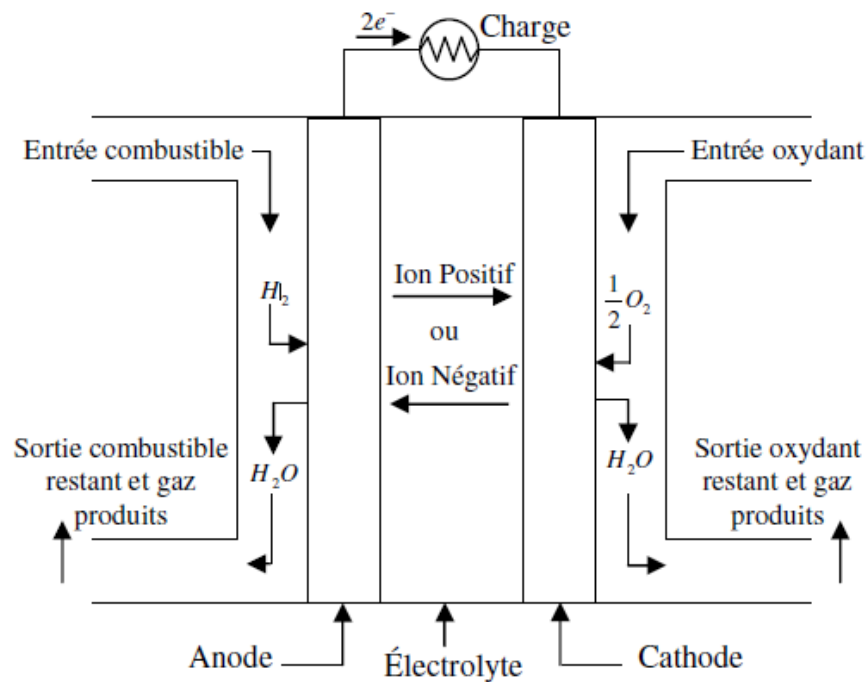


Figure I. 1. Schéma de principe d'une cellule de pile à combustible

Généralement le gaz est l'alimentaire principale d'une pile à combustible typique, deux gaz utilisés combustible ou un gaz réducteur à l'anode (l'électrode négative) et comburant un gaz oxydant à la cathode (l'électrode positive) souvent c'est l'oxygène de l'air, les électrons doivent passer par le circuit électrique externe, ils ne pouvant pas traverser l'électrolyte, ce dernier est imperméable aux gaz et aux électrons, mais permet le transport des ions : c'est le courant électrique utilisable [6].

Le classement des piles à combustible se suivent le type de l'électrolyte et du combustible utilisé en peut déterminer les réactions aux électrodes et le type d'ions qui

traversent l'électrolyte en plus les conditionne de plus la température de fonctionnement de la pile. En résumé la réaction chimique du principe de fonctionnement d'une pile à combustible qui est une oxydoréduction électrochimique. L'électricité l'eau et la chaleur seront produire par la réaction de l'hydrogène et l'oxygène selon la réaction chimique globale suivante [7] :



Les conducteurs électroniques sont deux électrodes (l'anode et la cathode) qui sont séparé par un conducteur protonique qui est un électrolyte solide. Selon les réactions :

A l'anode : couple H^+/H_2 (électrolyte acide)



A la cathode : couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$



En présence d'un catalyseur ex : platine, les réactions d'oxydation de l'hydrogène (à l'anode) et de réduction de l'oxygène (à la cathode) s'effectuent à l'interface électrolyte/électrode, sur des points appelés « points triples »

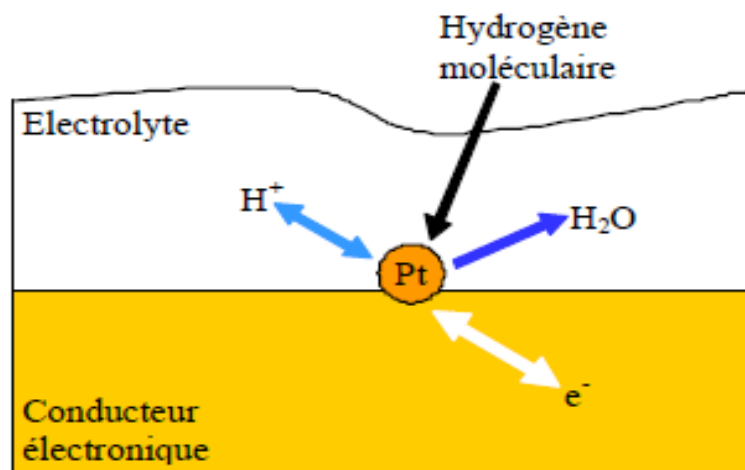


Figure I.2. Principe de la réaction catalytique dans l'électrode volumique (points triples)

En ces points, autour de la particule de catalyseur, nous trouvons :

- Une continuité physique avec l'électrolyte et le conducteur électronique, pour assurer la conduction des protons H^+ , et la conduction des électrons e^- successivement.
- une diffusion de l'hydrogène ou de l'oxygène moléculaire, est assurée par Une structure poreuse, en plus l'élimination de l'eau formée, dans le cas de la cathode, est assurée par une structure hydrophobe, l'évacuation de la chaleur de réaction est assurée par Une structure thermiquement conductrice.

I.3. Les composants du cœur de la pile à combustible

Trois composés principaux de la pile à combustible sont présentés dans la figure I.3.

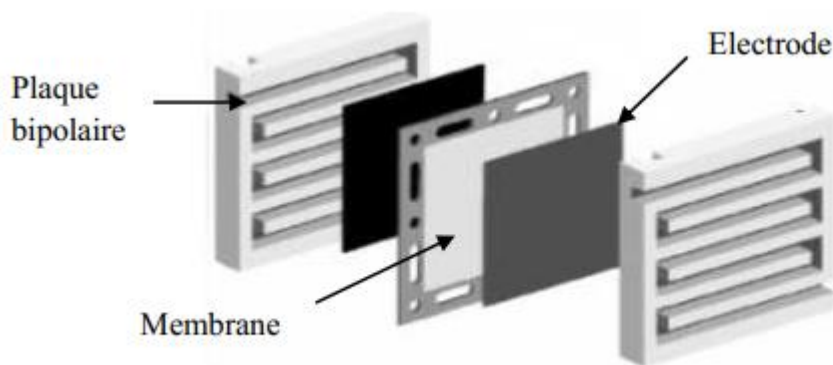


Figure I.3. Représentation schématique d'une cellule élémentaire de PEMFC [8]

I.3.1. Membrane

La membrane est un élément de base dans la pile à combustible, [9-10-11], elle intervient essentiellement dans les transferts de matière : le transport des H^+ vers la cathode, O_2 vers l'anode, substrat vers la cathode, et l'évaporation d'eau... [12], plusieurs fonctions doit être assurées par celle-ci : l'isolation électrique des deux électrodes, l'assurance de la conductivité ionique en permettant le transfert des ions d'une électrode vers l'autre, la séparation efficace des gaz afin d'éviter le contact direct du combustible et du gaz oxydant, etc.

Plusieurs études ont été faites sur les marques et les types de séparations [13-17].

Lors de la réaction d'électrocatalyse, un circuit extérieur passant à travers la membrane, qui résulte de la séparation des atomes d'hydrogène en protons et électrons

(oxydation produite à l'anode). A la cathode, les protons vont combiner aux électrons et aux atomes d'oxygène pour former de l'eau (réaction de réduction de l'oxygène) et traverser la membrane pour atteindre la cathode. On remarque aussi que la chaleur produite (utilisée comme source secondaire d'énergie issue de la pile).

I.3.2. Electrodes

Une pâte contenant des métaux précieux ou généralement du carbone platiné, du polytétrafluoroéthylène (PTFE) et un électrolyte polymère conducteur protonique enduire l'électrolyte dont la face qui est en contact avec l'électrode, ce dernier est constitué par un feutre ou un papier de carbone.

Pour obtenir une bonne électrode il faut assurer la condition principale ; qui est l'existence d'une zone de triple contact entre le gaz fourni et les particules de catalyseur d'une part, et le conducteur ionique de l'autre (gaz/ électrolyte /électrode) essentielle pour un bon fonctionnement, (figure 3) [18] afin d'assurer l'évacuation des électrons du site de réaction, les particules de catalyseur doivent être en contact direct avec le conducteur. Les particules de catalyseur qui sont généralement de platine pur (teneur est de $0.1\text{mg}/\text{cm}^2$ à 1 ou allié à un élément de transition Mn, Fe.....), mélanger avec un électrolyte polymère conducteur protonique et un polymère hydrophobe tel que le PTFE (polytétrafluoroéthylène) doivent être fixées sur un support de charbon actif à très grand surface spécifique, ces métaux Nobel possédant la réduction de l'oxygène et l'oxydation de l'hydrogène (activité électrocatalytique), et peut, résister la corrosion des environnements chimique [19-20].

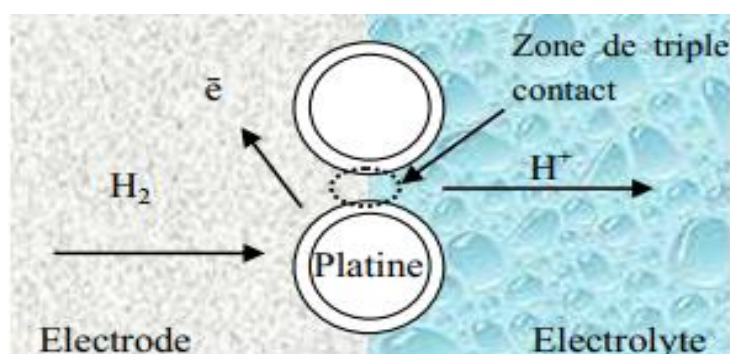


Figure I. 4. Représentation schématique de la zone de triple contact [4]

L'ensemble électrode-membrane-électrode EME a une épaisseur très fine (film mince de 5-15 μ m) [21-22] cet ensemble est intégré entre deux plaques bipolaires figure 4 [23].



Figure I. 5. photo d'un ensemble EME [24]

I.3.3. Plaque bipolaire

La liaison électrique entre les deux plaques mono polaires et le circuit externe est assuré par les plaques bipolaires, donc on peut dire que la plaque bipolaire est la frontière entre deux cellules élémentaires de pile à combustible, elle joue le rôle de conducteur électronique entre l'anode et la cathode. Elle supporte des canaux d'alimentation en gaz situés sur les deux côtés.

Une face sert de distributeur d'hydrogène vers l'anode d'une cellule et l'autre face répartit l'oxygène dans de la cellule voisine. La distribution doit être la plus homogène possible. Les plaques bipolaires ont pour fonction la distribution, la diffusion des gaz [25] vers les électrodes, la collecte des électrons et l'évacuation d'eau (évacuation et humidification de la membrane).en plus de ces propriétés elles doivent donc posséder une conductivité électrique suffisante, imperméables aux gaz et inertes chimiquement afin de résister à l'agressivité du milieu [20]. Ces plaques sont le plus souvent réalisées en graphite [26] et les canaux sont obtenus par usinage. [19] [23] figure I.6

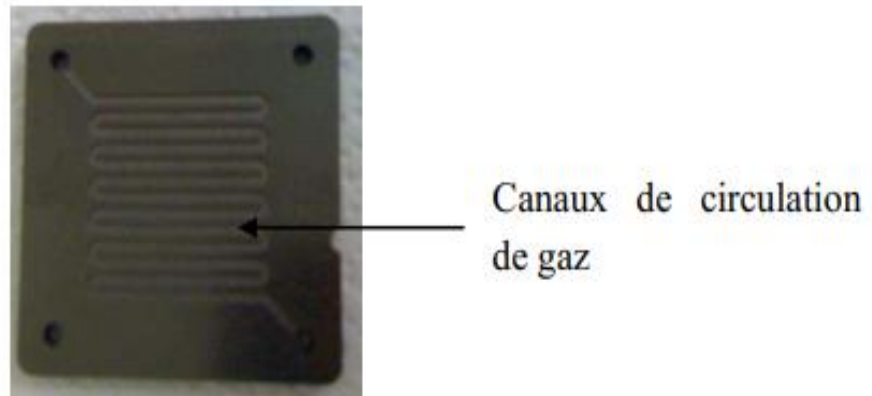


Figure I. 6. Photo d'une plaque bipolaire.

I.4. Différent type de pile à combustible

Différentes familles de piles à combustible ont été développées, utilisent l'hydrogène gazeux ou un gaz de synthèse riche en hydrogène produit par reformage d'hydrocarbures. Ils sont classés selon la nature de leur électrolyte [27-29], tout en précisant leur température de fonctionnement et la nature de l'ion porteur de charge. [4] en peut les résumer comme suit :

- Les piles à membranes polymère échangeuse de protons (**PEMFC** Proton Exchange Membranes Fuel Cell)
- Les piles au méthanol direct (**DMFC** Direct Methanol Fuel Cell) (Une exception : une PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell), mais utilisant comme carburant du méthanol qui est directement envoyé à l'anode)
- Les piles à acide phosphorique (**PAFC** Phosphoric Acid Fuel Cell)
- Les piles alcalines (**AFC** Alkaline Fuel Cell)
- Les piles à oxydes solides (**SOFC** Solid Oxide Fuel Cell)
- Les piles à carbonates fondus (**MCFC** Molten Carbonate Fuel Cell)
- Pile à combustible à acide formique (**FAFC** Formic Acid Fuel Cell)
- Pile à combustible à hydrure de bore direct (**DBFC** Direct Borohydride Fuel Cell) [30-33].

Tableau I. 1. Les différents types de pile à combustible [31] [34-35]

	PEMFC	DMFC	PAFC	AFC	FAFC	DBFC	SOFC	MCFC
Température	Basse Température						Haute Température	
	70 à 100°C	70 à 90°C	150 à 220C	50 à 250°C	90-120 °C	20 à 80 °C	700 à 1050°C	600 à 800°C
Electrolyte	Membrane en polymère solide	Membrane en polymère solide	Acide Phosphorique Liquide	Potasse (KOH) Liquide	Palladium	Membrane protonique ou anionique	Céramique solide	Sel de carbonate fondu liquide
Combustibles Possibles	Hydrogène	Méthanol	Hydrogène, gaz naturel (reformage)	Hydrogène	Acide formique (acide méthanoïque)	NaBH4 en solution	Hydrogène, gaz naturel, méthanol...	Hydrogène, gaz naturel, méthanol...
Gamme de Puissance	1W à 10MW	1W à plusieurs kW	200kW à 10MW	1W à 100kW	800W	250 mW/cm ²	1kW à 100MW	500kW à 10MW
Rendement Electrique	30 – 45%	30 – 45%	35 – 45% 75% en Cogénération	55 – 60%	Moins de 45%	25-35%	50 – 55% 70% en cogénération	50 – 60%
Applications	Spatial, Transport, Stationnaire, Equipements Portable	Transport, Equipements Portable	Stationnaire, Cogénération, Transport	Spatial, Défense, Equipements Portables	Développement	Développement	Stationnaire Cogénération	Stationnaire Cogénération

Selon leur température on distingue deux catégories les piles à hautes températures, fonctionnant à des températures supérieures à 600 °C et celles qui fonctionnent à des températures inférieures à 200 °C.

Les avantages des piles fonctionnant à haute température et moyenne température (600 - 1000 °C) (les SOFC et les MCFC) sont : elles suppriment l'utilisation de catalyseurs à base de métaux précieux et très onéreux, en plus l'utilisation d'une turbine à vapeur pour produire de l'électricité grâce aux températures élevées, elles offrent la possibilité d'utiliser la chaleur produite sous forme de vapeur pour le chauffage urbain, les procédés industriels ou cogénération.

Les inconvénients des piles à hautes températures nécessitent un long temps de démarrage, pour atteindre la température de fonctionnement, des sources auxiliaires ont été utilisé pour monter la température .En plus, les composants de la pile doivent résister à ces températures très élevées, et au milieu corrosif de la pile en fonctionnement. Les matériaux adaptés à ces conditions sont coûteux.

Tableau I. 2. Réaction à l'anode et la cathode pour chaque PAC [31].

Nom	Réaction à l'anode	Réaction à la cathode
AFC	$\text{H}_2 + 2 \text{OH}^- \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^-$	$\frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{OH}^-$
DBFC	$\text{NaBH}_4 + 8 \text{OH}^- \longrightarrow \text{NaBO}_2 + 6 \text{H}_2\text{O} + 8 \text{e}^-$	$2 \text{O}_2 + 4 \text{H}_2\text{O} + 8 \text{e}^- \longrightarrow 8 \text{OH}^-$
PEMFC	$\text{H}_2 \longrightarrow 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$	$\frac{1}{2}\text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$
DMFC	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 6 \text{H}^+ + \text{CO}_2 + 6 \text{e}^-$	$3/2 \text{O}_2 + 6 \text{H}^+ + 6 \text{e}^- \longrightarrow 3 \text{H}_2\text{O}$
PAFC	$\text{H}_2 \longrightarrow 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$	$\frac{1}{2}\text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$
MCFC	$\text{H}_2 + \text{CO}_3^{2-} \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + 2 \text{e}^-$	$\frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{CO}_2 + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{CO}_3^{2-}$
SOFC	$\text{H}_2 + \text{O}^{2-} \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^-$	$\frac{1}{2}\text{O}_2 + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{O}^{2-}$
FAFC	$\text{CO}_2\text{H}_2 \longrightarrow 2 \text{H}^+ + \text{CO}_2 + 2 \text{e}^-$	$\frac{1}{2}\text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$

Les piles fonctionnant à basse température, 60 et 200 °C, présentent plusieurs avantages : permettent un démarrage rapide, un choix plus large des matériaux, une grande souplesse de fonctionnement et une bonne gestion thermique. Pour que la vitesse de la réaction soit acceptable, la température de fonctionnement étant faible, la présence de catalyseurs à base de métaux précieux (argent, platine, palladium) est indispensable, ils induisent un coût élevé. A cause de sa sensibilité élevée aux poisons comme l'oxyde de carbone présent en faible quantité dans le combustible, l'activité du catalyseur est bloquée. Ceci implique une purification poussée du combustible et du comburant pour éliminer le CO.

I.5.Application des piles à combustible

Les piles à combustible semblent enfin sur le point de déboucher commercialement, après leur découverte il y a un siècle et demi. Elles ont fait leurs preuves aux progrès considérables réalisés dans de nombreux domaines des matériaux : membranes, électrodes, AEME, en plus des effets conjugués de la régulation de la pollution et de la décentralisation des réseaux électriques. En effet, on peut couvrir une très large gamme de puissance. De nombreuses applications des piles à combustible sont reliées à leur grande flexibilité dans la géométrie et le volume des piles à combustible à membrane échangeuse de protons « PEMFC » [36].

Les domaines d'application des piles est très large au niveau du marché, marché divisé en trois secteurs : le stationnaire, le portable et le transport.

I.5.1. Les applications transports

Les années 90 ont connu le développement et l'application des piles à combustible dans le domaine de transport. La pile à membrane polymère protonique PEMFC a prouvé son efficacité dans les applications automobiles par comparaison à d'autres types des piles étudiées. Cette efficacité est due à sa faible température de fonctionnement, sa simplicité de fabrication, sa meilleure réactivité, son bon rendement aux puissances inférieures à la puissance maximale [37-38]. Les conditions pour un succès sont dures et sévères, le défi reste dans la nécessité de réduire le prix car actuellement la PAC fabriquée reste plus chère que celle utilisée dans l'automobile conventionnelle. La fiabilité devra être la même que le moteur thermique si on ne veut pas risquer un rejet de commercialisation.

Parmi les avantages importants de la pile à combustible, on trouve la grande propreté, le rendement élevé et le fonctionnement sans bruits gênants (presque silencieux). Mais la concurrence de la technologie traditionnelle (moteurs thermiques) mature, performante, et la contrainte du coût dans ce secteur, sont des vrais obstacles dont il faut tenir compte. Ceci nous pousse à distinguer deux sous familles assez différentes dans leurs cahiers de charges, suivant qu'il s'agit d'équiper un véhicule léger ou un véhicule lourd. Pour une dizaine d'années de durée de vie d'un véhicule léger, il est demandé de fonctionner quelques 3000 heures, alors que le véhicule lourd (transport de passagers ou de marchandises), exige 100 fois plus d'heures de fonctionnement.

Actuellement, depuis 1993 de nombreux prototypes ont vu le jour, et jusqu'à maintenant cette technologie est bien maîtrisée. Pour une alimentation d'un reformeur embarqué, et ce pour des raisons de sécurité, de réglementation et de logistique de distribution, le combustible qui sera très probablement utilisé dans une première phase est un combustible hydrogéné (méthanol, hydrocarbure), malgré qu'il y a plusieurs prototypes présentés avec de l'hydrogène stocké à bord (sous forme liquide, gazeuse ou dans un hydrure métallique). Les recherches faites au cours des années 2009-2015 indiquent que les constructeurs prévoient de vendre à prix bas pour ouvrir le marché et emmagasiner de l'expérience, le directeur de la recherche de Daimler a annoncé « le prix d'un tel véhicule sera aux environs de celui d'un diesel hybride ». En 2015 le constructeur Mercedes-Benz prévoit un véhicule propulsé à l'hydrogène : la commercialisation du bus Mercedes-Benz Citaro. (Figure I.7) [39-40]. Mais si on parle du véhicule commercialisé à la réalité, on trouve que c'est Honda qui a pu mettre en évidence l'utilisation à grande échelle de ce type de véhicule, par le véhicule très innovant Berline FCX Clarity (figure I.8), qui n'émet pas de CO₂ en roulant grâce à la pile à combustible (élue voiture verte de l'année 2009 au niveau mondial). Ils comptent vendre environ 200 unités de ce modèle, au Japon et aux Etats-Unis dans les trois ans à venir [41].

En peut dire que la technologie des PEMFC appliquée pour le transport ne deviendrait financièrement rentable qu'à partir de 2020. Dans le futur cette technologie sera visée le marché mondial par une production annuelle qui dépasse le 50 millions de véhicules, donc elles couvriront 10 % du marché global.



Figure I.7. Citaro bus (Mercedes-Benz).

Figure I.8. Honda FCX Clarity

Comme il a été déjà mentionné que la technologie des bus utilisant les piles à combustible est commencée à partir de 1993. En 1997 l'allemand Daimler Chrysler a présenté un prototype de bus 'Nebus' de Mercedes-Benz. La fin de l'année 2003 a été connu un lancement de la livraison de 30 pré série Citaro dans 10 villes d'Européennes. En 2008, trois autobus à pile à combustible ont été lancés par Beijing pour les jeux Olympiques, ces bus vont rester fonctionnels le long d'une ligne fixe comme démonstration publique des véhicules à énergie verte [42-45].

En plus de ces applications dans les véhicules, les français RVI et Iris-bus suggérer a fabriqué un tramway utilisant une pile à combustible, c'est à dire un tramway propre.

Les constructions de navires pour la pile MCFC ont connu une croissance intéressante, au niveau du MW ou plus pour une propulsion plus propre, plus efficace et plus discrète, en particulier pour les applications militaires.

I.5.2. Les applications stationnaires

À l'horizon de 2030, le marché mondial potentiel des piles à combustibles est estimé à 45 milliards d'euros, pour la seule application stationnaire. Pour le système complet y compris l'installation il se situe autour de 1000 Euro/kW quant au coût visé. Les constructeurs américains essentiellement sont déjà engagés sur le marché actuel du développement de cette technologie, et en plus dans les pays la France, Japon, Etats-Unis, etc, l'utilisation de la pile à combustible a été commencé et a connu un intéresser de nombreux industriels de ce secteur. Deux grands domaines d'applications ont été centrés :

la production collective (200 kW à quelques MW) et la production domestique ou individuelle (2 à 7 kW).

Ce domaine a déjà connu l'existence de plusieurs projets qui sont déversés dans leur contenu. C'est en Chine et plus précisément l'université de Technologie de Chine méridionale qui a été construite la plus grande centrale électrique de démonstration au niveau mondial, ils sont fonctionnés sur le principe des piles à combustible type PEMFC. Au sein de la centrale, le courant électrique et l'eau chaude ont été construits par les piles à combustible, suivant le principe de transformation du gaz naturel en hydrogène, puis l'hydrogène va entrer dans les groupes générateurs des piles à combustible afin de compléter la production, elle fonctionne de façon continue. Le rendement énergétique atteint 90 %.

Si on parle d'une grande centrale des piles à combustible au niveau de la grande capacité de production de l'électricité, la Fuel Cell Energy DFC® 3000 est parmi les grandes centrales des piles à combustible (MCFC), elle a la capacité de fournir l'énergie électrique 24h/7j avec un rendement énergétique de 47 %. Le système est particulièrement adapté pour des applications dans les hôpitaux, les universités, usines de traitement des eaux usées.

Un projet qui a le nom HYPER (Installation Permitting Guidance for Hydrogen and Fuel Cells Stationary Applications) a été financé par la CE (European Commission) et 15 partenaires de la communauté Européenne ainsi que la Russie et les États-Unis, en 2008 [46]. Ce projet a dans le but de l'application des PEMFC dans le stationnaire et trouver des techniques pour la sécurité de l'hydrogène. D'autre part, plusieurs projets sont en cours de réalisation dans le domaine domestique ou individuel, afin de passer à la commercialisation, une dizaine de prototypes sont en situation de tests. La société américaine Plug Power LLC lance un générateur de 7 kW (HomeGen 700). Ils ont basé sur la technologie de pile à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC), ce type de pile va fournir de l'électricité et de la chaleur à 60 °C (chauffage et eau chaude). Ces appareils sont alimentés par des combustibles classiques : un reformeur transforme le combustible hydrocarboné (généralement du gaz naturel) en hydrogène [47].

I.5.3. Les applications portables

Les applications portables sont essentiellement l'application de téléphone mobile et l'ordinateur portable, ils ont besoin d'une puissance de 400 mW et en moyenne 10 W pour le téléphone mobile et l'ordinateur portable respectivement. Ces domaines sont très

importants dans la vie quotidienne, c'est pour ça ils ont connus une forte croissance. Dans ce type des applications c'est la commodité d'usage qui est déterminant et non pas le prix [48-49].

La compagnie Panasonic, dans l'objectif de remplacer la batterie d'un portable par un réservoir de méthanol en plastique vient de présenter deux modèles de DMFC. Donc c'est la taille du réservoir d'hydrogène ou de méthanol qui va contrôler la capacité de cette batterie (l'utilisateur rechargera son portable comme il recharge un briquet ou un stylo à encre, en quelques secondes). L'autonomie va donnera 3 à 5 fois plus comparant à un accumulateur actuel pour le même encombrement. En va voir plus sur cette technologie dans les années future. Toujours dans ce domaine Motorola avec un laboratoire américain ont essayé de fabriquer une batterie de téléphone portable à base d'une pile à combustible, rechargeable dans une semaine, et qui contient une cartouche de méthanol de la taille d'une cartouche d'encre d'un stylo [50].

Pour la mise à disposition fiable de courant destiné aux applications mobiles et portables dans la plage de puissance allant jusqu'à 250 W, un modèle des piles à combustible EFOY de Smart Fuel Cell (SFC) ont été développées. Dans le monde entier, cette gamme a été établie avec succès, surtout dans le domaine des loisirs, des applications industrielles sophistiquées hors réseau ainsi que des applications de défense, etc [51]. Pour servir à des applications mobiles et stationnaires hors réseau, les piles à combustible de la série EFOY Pro ont été vendues. Elles ont montré des avantages très importants : la livraison de l'énergie à 100 % fiable, la disponibilité, pour de nombreuses installations de l'ingénierie de circulation, pour des capteurs, des systèmes de mesure et radio hors réseau et pour des véhicules électriques [52] (figures I.9. et I.10.)



Figure I.9. la famille de SFC EFOY 2200.



Figure I.10. séries de SFC EFOY Pro.

I.6. Pile à combustible à membrane échangeuse de protons

C'est dans les années 60 que la NASA était la première à avoir utilisé la pile à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC) dans leurs missions spatiales et, dans les années 80, cette technologie a connu des progrès énormes. Ce domaine a rebondi par la fabrication de nouvelles membranes, qui sont utilisées comme électrolyte. Ce type de pile fonctionne à une température de 80°C ou plus ; elles font actuellement l'objet de la majorité des recherches. Un polymère conducteur ionique est l'électrolyte de la PEMFC avec l'hydrogène utilisé comme combustible [53-55]. L'assemblage d'une membrane conductrice de proton et de deux électrodes volumiques constitue le cœur de la pile.

I.7. Une pile à combustible microbienne (PACM)

I.7.1. Principe de base

Une pile à combustible microbienne est le système de formation des biofilm (assurent le transfert d'électrons du combustible vers l'anode) [56] à l'anode et l'oxydation des matières organiques et inorganiques à la cathode, utilisant les bactéries, dans le but principal de la génération du courant électrique. Ces micro-organismes peuvent respirer, et cette propriété permet de former de l'électricité. [57-58] donc la (PACM) formant de l'énergie électrique directement convertir l'énergie chimique issue l'oxydation de matières organiques, cette oxydation est catalysée par des microorganismes qui se développent sous la forme d'un biofilm adhérent à la surface de l'anode. Les électrons collectés à l'anode sont réinjectés à la cathode et circulent dans un circuit électrique externe [56].

Le principe de fonctionnement d'une PACM est très similaire à celui d'une pile à combustible (par exemple à hydrogène) [59-60].

I.7.2. Types des piles microbiennes

Deux types de PACM sont illustrés dans les figures (11a-11b)

Un PACM à double chambre est composé de deux compartiments séparés par une membrane échangeuse d'ions (MEI) qui peut être soit une membrane échangeuse de protons, soit une membrane échangeuse de cations (Figure 11a). Le compartiment anodique contient le substrat organique et les bactéries, tandis que le compartiment cathodique contient un électrolyte riche en accepteur d'électrons (par exemple l'oxygène).

Un PACM à chambre unique est composé d'un seul compartiment anodique (Figure 11- b). La cathode est fusionnée avec le réacteur de sorte qu'elle interface l'électrolyte interne et l'air externe. Ce type de membrane est appelé cathode à air. Une membrane peut être placée du côté interne de la cathode pour limiter la diffusion de l'oxygène au sein du réacteur. Le principal avantage de ce type de PACM est qu'il ne nécessite aucune aération de l'électrolyte cathodique, réduisant ainsi le débit hydraulique.

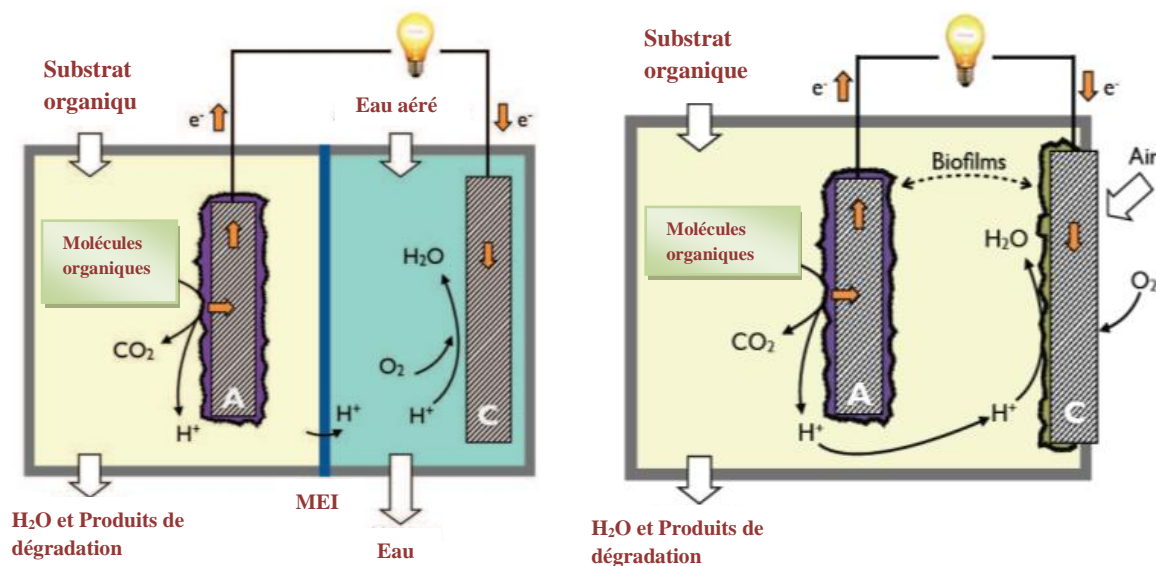


Figure I. 11. Schéma d'un PACM à double chambre (a) et à chambre unique (b)

I.7.3. Fonctionnement d'une pile à combustible microbienne

Le principe de base de Fonctionnement d'une PACM est de séparer les réactions de réduction et d'oxydation impliquées dans les mécanismes respiratoires afin de récupérer une partie de l'énergie disponible de ces réactions. Elle est divisée en deux compartiments : L'anode qui contient le combustible (matière organique) et les micro-organismes dans un milieu pauvre en oxygène, et la cathode qui est un milieu riche en oxygène. Les deux compartiments sont communément séparés par une membrane d'échange, perméable aux ions mais imperméable à l'oxygène. [59-60]

À l'intérieur de la bactérie, Les électrons(e^-) sont produits par la métabolisation des composés organiques par les micro-organismes. Ceux-ci conduit à la formation de plusieurs réactions cellulaires qui vont éjectés les électrons de la cellule jusqu'au dernier échange avec. On obtient une puissance continue générée par la PACM, reliait à la vitesse de son renouvellement à proximité de l'anode, ou encore le transport des ions H^+ jusqu'à la membrane d'échange, donc limitée par la réserve de matière organique.

La déshydrogénase, les quinones, les coenzymes Q, les protéines fer/soufre et les cytochromes peut être trouvé dans la chaîne respiratoire intracellulaire transportant les électrons et les protons [61].

La figure I.12 présente le schéma d'un exemple de transport intracellulaire des électrons au sein de micro-organismes. L'accepteur final d'électron, situé à l'extérieur de la bactérie [62-63].

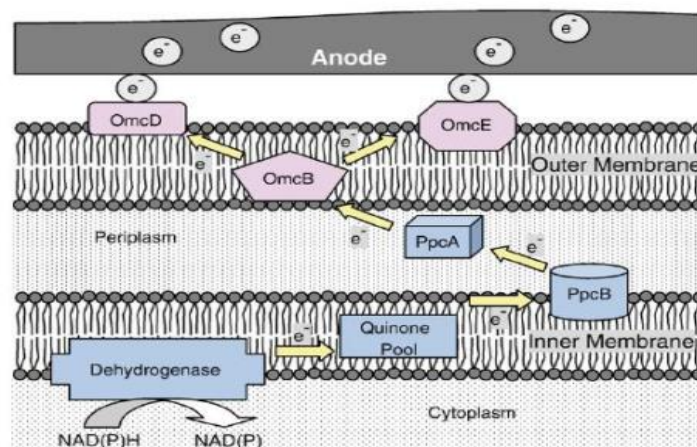


Figure I. 12. Exemple de transport intracellulaire d'électrons (Omc : cytochrome de la membrane externe ; Ppc : cytochrome périplasmique) [64]

Tel qu'illustré à la figure I.12, en peut ajoutant un surfactant (ex. : Tween 80), qui va augmenter la vitesse de transfert des électrons générés par la métabolisation microbienne de de la bactérie vert l'anode et accroît la perméabilité membranaire [65]. Un circuit électrique externe résultant du voyagent des électrons jusqu'à la cathode, où ils sont consommés pour effectuer la réduction de l'oxygène (voir figure 8). Les micro-organismes lors de l'oxydation des substrats produit les protons (H^+) qui sont nécessaire aussi dans cette réaction, ceux-ci diffusant de l'anode à la cathode dans l'électrolyte [62-63]

La figure I.14.illustre les trois premiers mécanismes cités. Un même micro-organisme peut éjecter les électrons par plus d'un mécanisme ; de la même façon, un consortium microbien peut utiliser plusieurs systèmes pour transférer ses électrons à l'anode, dépendamment de leur position au sein du biofilm formé [66-67], ceci étant traité dans la section suivante.

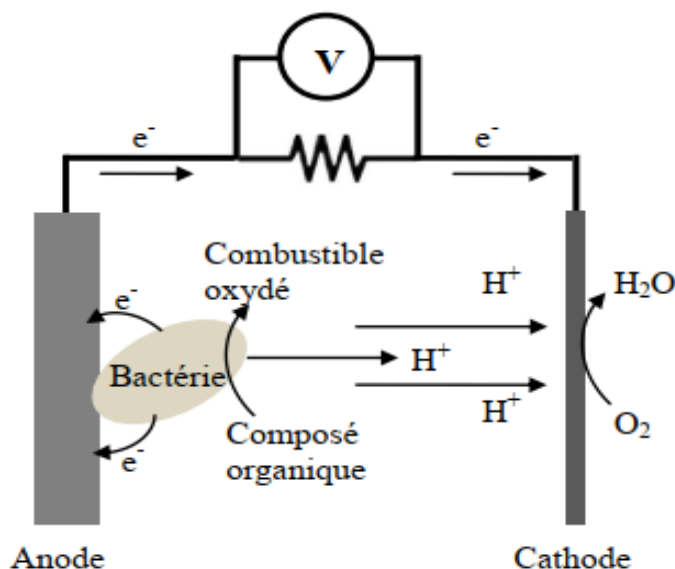


Figure I. 13. Fonctionnement d'une pile à combustible microbienne

Trois mécanismes de transfert d'électrons ont été décrits [59] :

- 1) l'utilisation de composés chimiques mobiles appelés médiateurs remplissant le rôle de navette entre la bactérie et l'électrode, 2) la synthétisation de pilis conducteurs de courant (sorte de nano-fils organiques) par certaines bactéries qui transfèrent ainsi leurs électrons jusqu'à l'électrode, et 3) le contact direct de la bactérie à l'électrode avec les cytochromes

assurant le transfert des électrons depuis l'intérieur de la cellule tel qu'illustré à la figure I.12.

Les micro-organismes ne sont pas conducteurs en soi donc le transfert direct d'électrons nécessite un contact direct entre les bactéries et l'électrode. Le biais des protéines de transport d'électrons intégrées dans la membrane cellulaire bactérienne externe tels les cytochromes vont faire le transfert. Pour effectuer un transfert quasi-direct, Les micro-organismes vont relativement rapprochés de la surface de l'anode sans contact direct ont développé une approche alternative, soit les nanofils. En effet, ces pilis, récemment découverts, seraient connectés aux mêmes cytochromes concernés par le transfert direct des électrons de la bactérie à l'anode [58] [64] [68]

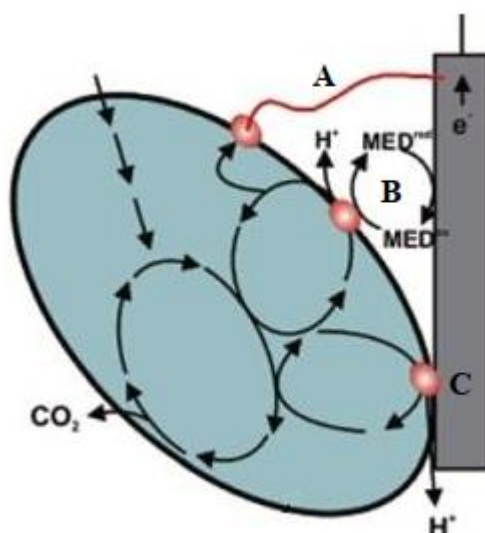


Figure I. 14. Mécanismes de transfert des électrons à l'anode via : A) nanofils, B) médiateurs externes et C) par transfert direct via protéines intramembranaires [62-63]

I.8. Opération et configurations des piles à combustible microbiennes

Pour maximiser l'efficacité d'une pile à combustible microbienne, Plusieurs facteurs ont ainsi une importance accrue. Afin de pouvoir obtenir une quantité substantielle d'énergie lors de l'accroissement de la taille des piles microbiennes tout en réduisant les coûts d'installation et d'opération, l'élément le plus important devant être étudié est le design des réacteurs utilisés.

I.8.1 Modes et conditions d'opération des piles

Le courant généré et l'efficacité du traitement des eaux usées sont influencé par les conditions et modes opératoires auxquels les piles à combustible microbiennes fonctionnent. L'insertion de l'affluent et son remplacement complet après consommation de presque toute la charge organique (comme dans une pile commune, appelée à tort en français une *batterie*) sont les premiers essais d'opération de piles à combustible microbiennes qui étaient principalement effectués en cuinée [69].

L'opération de la pile microbienne en flux continu, requis souvent l'incorporation d'une boucle de recirculation, afin d'effectuer un brassage des espèces en solution (substrats, nutriments, cations et protons entre autres), cette boucle peut diminuer la résistance interne de la pile, principalement au niveau de la résistance ohmique et de la résistance liée à la diffusion des espèces en solution [70].

En plus, parmi les conditions en a le temps de rétention hydraulique (la durée où l'électrolyte demeure dans le réacteur) et le taux de chargement du substrat, plus le temps de rétention hydraulique est court plus la génération de courant serait grand, mais une moins bonne efficacité au niveau de l'enlèvement de la charge organique. Mais pour le taux de chargement du substrat, plus l'affluent possédant une trop grande concentration de matières organiques, plus le courant obtenu est bon, mais seulement jusqu'à un certain point car une trop grande présence de composés organiques cause une diminution du courant généré [71].

D'autres conditions d'opération, soit la température, le pH et la conductivité de l'électrolyte, sont aussi des facteurs importants affectant la performance des piles à combustible microbiennes. Des observations suivant la loi d'Arrhénius ont été trouvées, la puissance est presque le double à une température de 30°C, de ce qui est observé à 22°C. De plus, à une température de 15°C, une activité électrique minimale a été remarquée [72-73].

Une plus faible quantité de protons indiquer en pH neutre, qu'en pH acide, et pour permettre d'amener les protons à la cathode, sa nécessite un brassage de l'électrolyte. D'autre part, certaine espèce microbienne peut être affecté plus que d'autres, par l'acidité et la basicité du milieu, ou à l'extrême causer la mort des micro-organismes [74-77].

D'autre part, la diminution de la résistance ohmique de la pile microbienne, résultant de l'augmentation significative de la puissance, donne une bonne conductivité.

Cette conductivité est permise quand il y a un aisé transport des espèces électroactives devant rejoindre les microorganismes et catalyseurs cathodiques. Parfois une conductivité trop élevée ne peut pas être supportée par certaines espèces microbiennes [72] [78-79].

I.8.2 Configurations des piles

Différentes configurations des réacteurs formant les piles microbiennes sont présentées, tant au niveau de la forme même du réacteur, le design de chambres, le type de séparateur et des matériaux utilisés dans : les cations, et les électrodes.

La figure I.15. présente le design des piles possédant deux chambres :

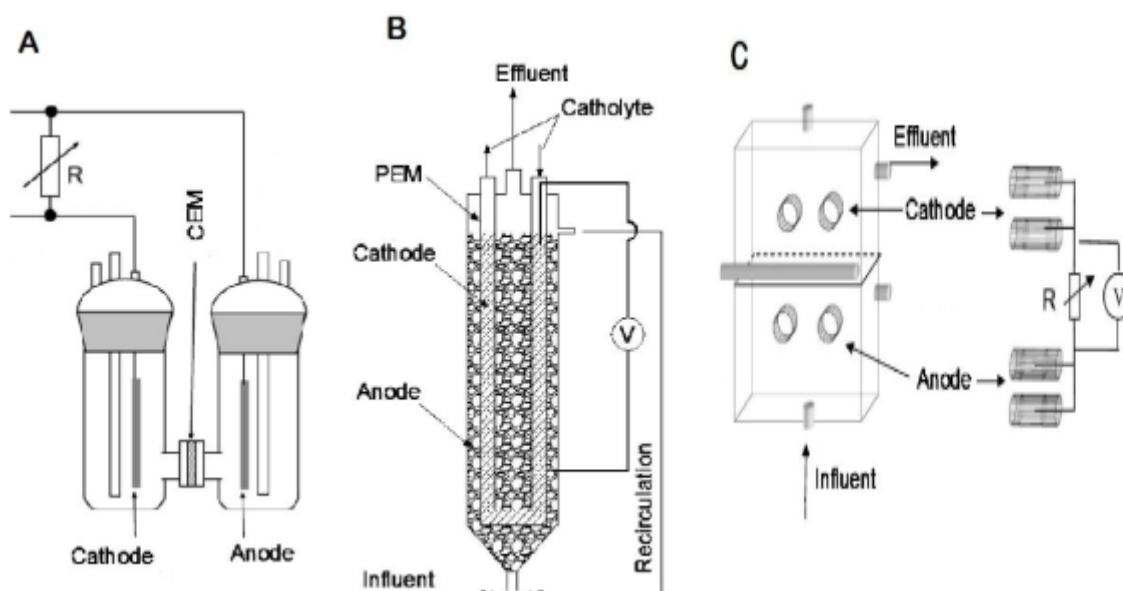


Figure I. 15. le design des piles à combustible microbiennes possédant deux chambres [80-82]

Dans le cas des piles à deux compartiments, la configuration la plus simple consiste à connecter deux bouteilles de verre (figure I.15.A) [80]. Un réacteur tubulaire où la cathode en forme de U se situe à l'intérieur du réacteur est un autre type de design (figure I.15.B) [81]. Ou encore un réacteur rectangulaire à flux ascendant (figure I.15.C) [82].

Lorsque la réaction cathodique nécessite une solution liquide (ex. : ferricyanure, peroxyde d'hydrogène), on doit utiliser un réacteur à deux chambres. Mais le remplacement constant du catholyte ou son oxygénation, propose un problème, de même que la possibilité d'une fuite dans le compartiment anodique au travers de la membrane polymérique séparant les deux chambres [82]. La cathode à diffusion gazeuse développe,

permet à l'air ambiant d'atteindre la surface des catalyseurs, selon la réduction des coûts de construction et d'opération des piles à deux compartiments, la construction de piles microbiennes à une chambre s'est répandue tout en générant un courant semblable, voire plus élevé [83-84].

Deux modèles de piles possédant une seule chambre sont présentés dans la figure I.11, selon le type du réacteur tubulaire ou cylindrique. (Figure I.16.D) présente le modèle d'un réacteur tubulaire où la cathode se situe à l'extérieur [85] et la (figure I.16.E) présente le modèle d'un réacteur cylindrique dont les électrodes sont situées à chacune des extrémités [83].

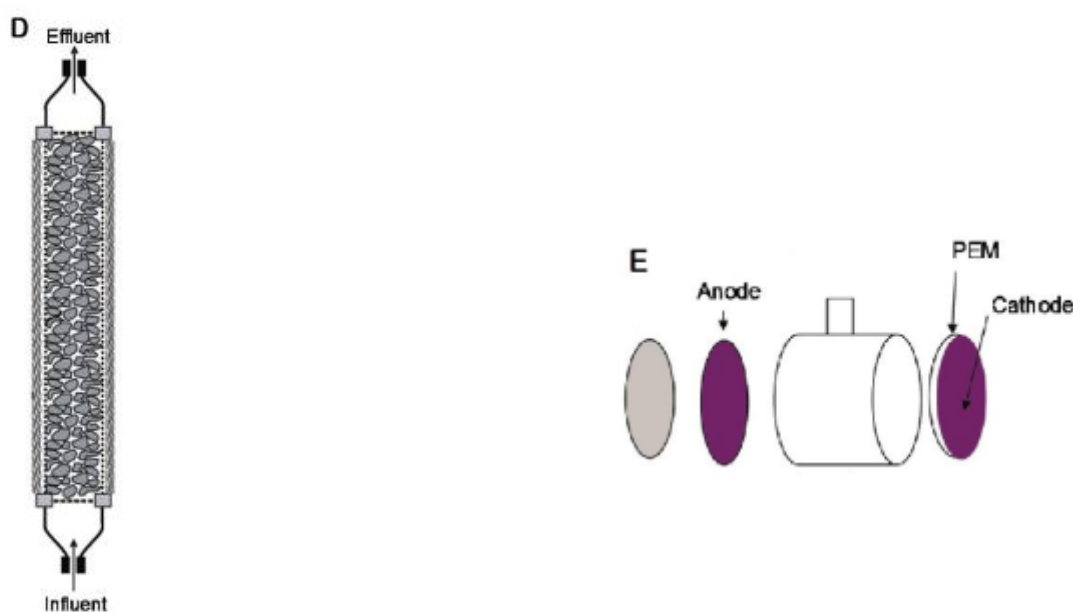


Figure I. 16. le design des piles à combustible microbiennes possédant une seule chambre [83] [85]

Les modèles ne sont pas seulement spécifiés dans ce qui a été expliqué, il y a plusieurs d'autres modèles selon l'utilisation.

Finalement, il est important de mentionner que l'élément clé du fonctionnement d'une pile à combustible microbienne est les matériaux utilisés tant à l'anode qu'à la cathode, qui vont déterminer le taux de réaction siégeant aux dites électrodes. Une anode possédant une très grande surface générera un courant d'une plus grande intensité, ainsi, la quantité d'électrons transmis à l'anode étant proportionnelle aux nombres de micro-organismes y étant attachés [86]. En conséquence, le trouver des catalyseurs très actifs mais peu coûteux est nécessaire, pour remplacer le platine [87].

I.9. Matériaux d'électrodes employés dans les piles microbiennes

Mentionné ci-haut, les matériaux utilisés tant à l'anode qu'à la cathode sont d'une grande importance, étant le siège des réactions anodiques et cathodiques d'oxydation et de réduction respectivement. Cette section décrit donc en détails les propriétés que les matériaux d'électrodes doivent posséder ainsi que les performances des matériaux ayant été employés jusqu'à ce jour dans les études sur les piles à combustible microbiennes.

I.9.1 Matériaux d'anodes

Pour maximiser différentes caractéristiques telles l'adhésion cellulaire et le transfert d'électrons il faut choisir les matériaux utilisés à l'anode, du côté de conductivité, biocompatibilités et stabilités chimique dans la solution anodique. Lorsque les anodes se composent des matériaux métalliques, ces derniers doivent résister la corrosion et surtout non toxiques.

Dans les piles microbiennes le matériau le plus employé est le carbone, avec différentes formes tell que plaque compacte, de tige, de granules, de matériel fibreux (feutre, tissu, papier, etc.) ou le carbone vitreux (réticulé ou non). A cause de la grande surface d'attachement pour les micro-organismes, et l'augmentation substantiellement de la puissance générée par la pile microbienne, les matériaux plus utilisé sont les matériaux fibreux [62-63] [86].

Différents types des matériaux ont été testés comme anode, l'Or a été utilisés comme catalyseur anodique pour augmenter le taux de transfert d'électrons entre les bactéries et le papier de carbone formant l'anode [88]. Le titane a aussi été testé sous forme de plaque, avec et sans dépôt de platine [89]. Un dépôt de Fe_2O_3 a été testé [90].

Dans le même but du rouge neutre a été immobilisé sur du graphite [84] etc....

Le tableau I.3. présente les différents matériaux testés par diverses études effectuées sur les piles à combustible microbiennes.

En plus des types des anodes, les traitements de surface peut affectée les performances des anodes, par exemple un simple traitement de la surface d'électrodes avec du NH_3 gazeux a montré une amélioration du temps d'acclimatation nécessaire à la production d'électricité par une pile microbienne due à l'augmentation de la charge de la surface [91].

Tableau I.3. Matériaux testés à l'anode dans les piles à combustible microbiennes

Anode	État/Composition	Référence
Carbone ou graphite	Brosse formée de fibres	(Logan et al., 2007)
	Brosse traitée à l'acide	(Feng, Yang, Wang & Logan, 2010b)
	Feuille mince	(Liu <i>et al.</i> , 2010)
	Feutre	(Aelterman, Versichele, Marzorati, Boon & Verstraete, 2008b)
	Feutre traité à l'acide	(Zhu et al., 2010)
	Granules	(Aelterman et al., 2008b)
	Laine	(Aelterman et al., 2008b)
	Nanotubes/Nanofils	(Sun et al., 2010; Tsai et al., 2009; Zhao et al., 2010)
	Papier	(Liu et al., 2005b; Liu et al., 2010)
	Plaque	(ter Heijne et al., 2008)
	Tige	(Liu et al., 2010)
	Tissu	(Morris, Jin, Wang, Zhu & Urynowicz, 2007)
	Tissu traité au NH ₃	(Cheng & Logan, 2007b)
	Vitrifié	(Aldrovandi et al., 2009; He, Minteer & Angenent, 2005)
Voile	(Liu et al., 2010)	
Électrodes ou dépôts métalliques	Fe ₂ O ₃	(Kim et al., 2005)
	Fe ₃ O ₄	(Lowy et al., 2006)
	Fe ₃ O ₄ + Ni ²⁺	(Lowy et al., 2006)
	Mn ⁴⁺	(Park & Zeikus, 2003)
	Ni ²⁺ + Mn ²⁺	(Lowy et al., 2006)
	Pt	(Park et al., 2008; ter Heijne et al., 2008)
	Ti	(ter Heijne et al., 2008)
Médiateurs	AQDS	(Lowy et al., 2006)
	NQ	(Lowy et al., 2006)
	Rouge neutre	(Park & Zeikus, 2003)

Ainsi, le carbone sous une forme feutre, brosse (possédant une très grande surface) sont la meilleure option utilisé pour l'anode, tout en limitant le traitement de surface effectué pour minimiser leurs coûts de fabrication, par contre, les traitements à l'acide ou au NH₃ gazeux semblent réalisables, ils peuvent conduire à un ratio puissance/coût trop bas par rapport aux simples traitements de surface.

I.9.2 Matériaux de cathodes

De nombreuses options sont aussi disponibles du côté de la cathode, parce ce que le choix des matériaux affectent significativement la performance des piles à combustible microbiennes.

Deux domaines précis ont été envisagés afin de remplacer le platine et le ferricyanide couramment employés : 1) cathodes abiotiques qui nécessite le développement de nouveaux matériaux catalyseurs pouvant effectuer la réduction de l'oxygène, et 2) biocathodes, le développement d'une cathode qui consiste des microorganismes dans le catalyseur. Le deuxième cas fait naissance à des études de traitement des eaux (donc des accepteurs d'électrons) et des métabolismes bactériens.

I.9.2.1 Cathodes abiotiques

Différents mécanismes, catalyseurs et traitements ont été employés et étudiés, à cause de la lente réduction de l'oxygène sur les électrodes de carbone/graphite pur. Le tableau I.4 présente les divers matériaux étudiés comme cathodes de piles à combustible microbiennes dans le but de remplacer le platine (indiquées juste les références). Cependant, le carbone/graphite pur et non traité est le plus faible matériau, par rapport aux autres matériaux évalués.

Tableau I.4. Matériaux de cathodes abiotiques testées dans les piles à combustible microbiennes

Cathode	Matériau/État	Référence
Platine	Pur	(Logan et al., 2005)
	Pt-Ru	(Logan et al., 2005)
Fer	Fe(III)/Fe(II)	(Park & Zeikus, 2003)
	FeAc	(Birry et al., 2010)
Cobalt	Poudre de Co	(Lefebvre et al., 2008)
Oxydes de manganèse	MnO ₂	(Roche et al., 2010; Zhang et al., 2009b)
Plomb	PbO ₂	(Morris et al., 2007)
Rutile	TiO ₂	(Lu et al., 2009)
Carbone/Graphite	Carbone activé	(Zhang et al., 2009a)
	Feutre	(Moon et al., 2006)
	Feutre activé	(Deng et al., 2010)
	Granules	(Tran et al., 2010)
	Granules activées à l'acide nitrique	(Erable et al., 2009)
	Laine	(Park & Zeikus, 2003)
	Poudre activée à l'acide nitrique	(Duteanu et al., 2010)
Phtalocyanine (Pc)	FePc	(Birry et al., 2010; HaoYu et al., 2007; Yuan, Zhou & Zhuang, 2010; Zhao et al., 2005)
	CoPc	(HaoYu et al., 2007)
	FeCuPc	(HaoYu et al., 2007)
	MnPc	(HaoYu et al., 2007)
Tétraméthoxy phénylporphyrine (TMPP)	CoTMPP	(Cheng, Liu & Logan, 2006c; HaoYu et al., 2007; Zhao et al., 2005)
	ClFeTMPP	(Birry et al., 2010)
	FeCoTMPP	(HaoYu et al., 2007)
Polymère	Polypyrrole (Ppy)	(Yuan et al., 2010)

Pour résumer, comme en a décrit avant tous les matériaux testés ont démontré une meilleure activité catalytique que le carbone/graphite pur et sans traitement. Certains matériaux ont permis aux piles microbiennes de générer une puissance électrique à peine moins élevée que lors de l'utilisation du platine, telle que l'oxyde de manganèse, le Ppy, le FePc et le CoTMPP, en plus ils sont moins dispendieux (le ratio puissance/coût est élevé), et ne présentent pas de conséquence adverse. Grâce au faible coût par rapport aux autres matériaux, et la bonne performance présentée, certaines cathodes de carbone/graphite traitées sont de bonnes alternatives.

I.9.2.2 Biocathodes

Une réaction complète de réduction de l'oxygène en eau sans production d'intermédiaires toxiques est effectuée par des enzymes oxydantes reliées aux cytochromes, qui jouant le rôle d'un catalyseur. En effet plusieurs étapes ont été effectuées sur le platine pour l'oxydation de l'oxygène qui sera parfois partielle (les enzymes possèdent l'habileté d'effectuer la réduction complète) [87] [92].

Une réaction cathodique basée sur les métabolismes microbiens est une des perspectives explorées comme matériaux de cathodes. Puisqu'elle offre plusieurs avantages : 1) la réduction des coûts de fabrication; 2) l'évitement de l'empoisonnement ou de la perte des catalyseurs métalliques coûteux pendant l'opération du réacteur; 3) l'enlèvement non seulement de la charge organique mais aussi d'autres polluants tels les phosphates, les nitrates, les sulfures, ou autres ions métalliques (Mn^{4+} , Fe^{3+}); et 4) la production possible d'un produit utile (médicaments, hydrogène) [80] [93]. Les biocathodes peuvent être séparées en deux catégories : aérobie et anaérobie, selon l'accepteur final d'électron employé pour effectuer la réaction cathodique. L'oxygène est l'accepteur d'électrons le plus souvent utilisé de par son abondance naturelle (donc son faible coût) et son potentiel de réduction élevé.

I.10. Inoculum, micro-organismes électrigènes et substrats

Deux sources essentielles peuvent être inoculées les PACM, sources qui contiennent un très grand nombre d'espèces de micro-organismes différents (consortium bactérien) et une souche bactérienne pure ayant été cultivée en laboratoire afin qu'un biofilm de cette unique espèce croisse à la surface de l'anode. Elles sont retirées d'eaux usées issues de sources variées.

I.10.1. Inoculum à population mixte

Les environnements naturels tels les sédiments d'océan, de mer, de bassin ou de rivière sont les sources de prélèvements d'un inoculum à population mixte [80] [94-96], on trouve aussi les boues anaérobies [97] et les eaux usées domestiques ou industrielles [12] [98]. Il est possible aussi d'inoculer une pile microbienne avec différentes sources (boues aérobies, anaérobies et de milieux humides), conduisant à de meilleures performances de la pile [99].

La méthode de transfert du biofilm obtenu sur l'anode d'une pile à combustible vers une autre [90] (contact entre l'électrode vierge avec inoculée) ou inoculation d'une nouvelle pile avec l'effluence d'une pile microbienne déjà fonctionnelle [100] sont les deux méthodes d'enrichir un inoculum afin d'obtenir une plus grande quantité de microorganismes électricigènes. L'ajout d'inhibiteur de méthanogénèse permet aussi d'empêcher la formation de méthane, augmentant l'efficacité de la pile par l'utilisation du substrat presque exclusivement par les bactéries anodophiles [90], cette technique ne consistant pas en une approche utile car le traitement doit être répété périodiquement et peut s'avérer qu'en partie efficace.

I.10.2 Souches pures de micro-organismes électricigènes

Tel que mentionné précédemment, les piles microbiennes peuvent utiliser comme inoculum autant une souche pure qu'un consortium bactérien anaérobie. Il y a des espèces ayant démontré leur capacité à effectuer un transfert direct au Fe(III) pour le réduire en Fe(II) via la présence de cytochromes intramembranaires [61] [83] [101-104], un exemple : *Shewanella* et *Geobacter* qui utilisent des nanofils conducteurs pour effectuer le transfert des électrons [58] [105].

D'autres micro-organismes nécessitant par contre l'ajout d'un médiateur afin de transférer avec succès ses électrons à l'anode [84] [106] tel *Escherichia coli*. la levure *Saccharomyces cerevisiae* a aussi été expérimentée comme donneur d'électrons dans une pile microbienne où le bleu de méthylène servait de médiateur [107].

De la même façon, *Pseudomonas aeruginosa*, *Erwinia dissolvens* et *Desulfuivibrio desulfuricans* utilisent aussi des médiateurs comme navettes [61] [106] [108], illustrant les nombreuses possibilités des espèces bactériennes pouvant générer de l'électricité dans une pile à combustible microbienne.

En plus, des espèces nécessitent la formation des composés plus simples par la dégradation du composé organique (*Clostridium cellulolyticum*), en suite la deuxième espèce (*Geobacter sulfurreducens*) génère des électrons par la digestion du substrat, le cas de la cellulose sert de combustible [109].

Les souches pures microbiennes sont parfois destinées à utiliser un seul ou une gamme très restreinte de substrats. La technique de croissance en présence d'oxygène augmenté significativement l'expression de protéines clé dans la dégradation de certains substrats, dans le cas de *Shewanella oneidensis* combustibles. Cette technique montre que l'élargir de la variété de combustibles est possible [110], en plus, l'accroissement de l'activité de la biomasse de même qu'une utilisation plus efficace du substrat résultent l'augmentation de la génération de puissance [111].

I.10.3 Substrats utilisés comme combustibles

Afin de générer de l'électricité, plusieurs substrats ont été utilisés comme combustibles dans les piles microbiennes, soit des composés organiques complexes ou encore des substances très simples. Leur composition et provenance peuvent de plus être très variées puisque ces dispositifs sont destinés au traitement d'eaux usées diverses.

L'acétate, le formate, le butyrate, le glucose, le sucrose, la xylose, la cystéine, la cellulose, le phénol, les polyalcools et le CO et le syngaz (CO + H₂) sont les substrats utilisés en laboratoire pour simuler différents effluents.

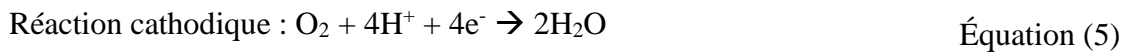
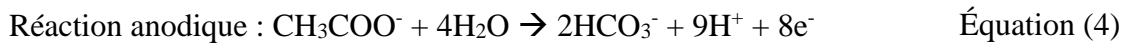
Lorsqu'on ne peut contrôler les espèces occupant l'anode, ils y a des composants provoquent des difficultés pour obtenir une bonne efficacité coulombique, le cas du formate les micro-organismes électricigènes issus de l'inoculum provenant de boues anaérobies vont consommer juste une petite partie du substrat [112].

L'application future des piles à combustible microbiennes est application le traitement des eaux usées, afin de prouver leur efficacité à générer l'électricité à partir de tout type de déchets liquides, plusieurs eaux de rejets provenant de sources variées ont été testées dans de telles piles.

Ainsi, plusieurs études sont faites afin de confirmée l'efficienne des eaux usées domestiques, des eaux de rejets venant de la transformation d'aliments...

I.11. Aspects électrochimiques des piles à combustible microbiennes

Le combustible utilisé dans les piles joue le rôle principal dans sa capacité, c'est pour sa plusieurs substrat ont été utilisé. En prend un exemple des substrats l'acétate, elle est très utilisé grâce à sa structure chimique simple, qu'il ne génère pas de composés organiques lors de son oxydation. Cette réaction sera donc celle discutée dans cette section. Les réactions globales prenant place aux deux électrodes sont les suivantes [63] [86] :



L'équation (6) donne le potentiel théorique de l'anode par rapport à l'électrode normale à hydrogène (ENH). Où le potentiel théorique de l'anode pour l'acétate E_{an}^0 est de 0,187 V, les concentrations $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{HCO}_3^-] = 0,017 \text{ mol (1 g L}^{-1} \text{ d'acétate) à pH = 7}$ ($[\text{H}^+] = 10^{-7}$). R est la constante universelle des gaz parfaits ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T est la température en degré Kelvin (298 K pour la température ambiante), n est le nombre d'électrons libérés par l'oxydation de l'acétate, soit 8, et F est la constante de Faraday ($96485,34 \text{ C mol}^{-1}$) [62].

$$E_{\text{an}}^{\text{th}} = E_{\text{an}}^0 - \frac{RT}{nf} \ln\left(\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{HCO}_3^-][\text{H}^+]^9}\right) = -0.292 \text{ V} \quad \text{Équation (6)}$$

De la même façon, le potentiel théorique de la cathode est déterminé par l'équation (7), où E_{cath}^0 est de 1,229 V à pH = 7, et n = 4 pour l'oxygène, sa pression partielle étant de 0,2.

$$E_{\text{cath}}^{\text{th}} = E_{\text{cath}}^0 - \frac{RT}{nf} \ln\left(\frac{1}{[\text{PO}_2][\text{H}^+]^4}\right) = 0.805 \text{ V} \quad \text{Équation (7)}$$

La force électromotrice d'une cellule électrochimique est donnée par $E_{\text{fem}} = E_{\text{cath}}^{\text{th}} - E_{\text{an}}^{\text{th}}$ à pH identique pour les deux réactions. Ainsi, en théorie, une pile à combustible microbienne

alimentée par l'acétate devrait pouvoir atteindre un potentiel de $(0,805 - (-0,292)) = 1,097$ V. Cependant, cette valeur demeure théorique et dans la réalité, plusieurs pertes

surviennent, comme dans tout système électrochimique, soit les pertes dues aux réactions parasitiques, les pertes d'activation, ohmiques et de concentration. Ces pertes sont illustrées sur la courbe de polarisation présentée à la figure I.13.

Cette valeur de tension reste juste théoriquement dans toutes les piles. Des réactions secondaires formées par les parasites empêchent l'atteinte de ces chiffres, elles consistant principalement à l'adsorption des espèces en solution à la surface des électrodes. La cause des pertes d'activation est l'énergie nécessaire qui entre dans les réactions d'oxydation et de réduction afin d'être accomplies. Ils sont aussi dus au transfert d'électrons vers ou à partir des substances réactives aux électrodes, en plus, le métabolisme de respiration microbienne affecte la formation de l'énergie. Lorsqu'on a une faible densité de courant les pertes seront plus grandes, elles croissent très lentement avec l'augmentation du courant. Quelques solutions ont été trouvées afin de diminuer ces pertes, parmi lesquels on trouve l'augmentation de la surface des électrodes, l'activité catalytique des électrodes ou par l'établissement d'un biofilm enrichi sur l'anode [62] [87] [115].

On peut résumer que la résistance au flux des électrons dans les électrodes et dans le circuit électrique externe était responsable des chutes ohmiques ; en plus de cela, les chutes ohmiques peuvent être attribuées par la résistance à la circulation des ions dans l'électrolyte et au travers de la membrane polymérique lorsque cette dernière est présente. Le design des réacteurs a grandement influencé cette résistance. On peut la diminuer par le rapprochement des deux électrodes, l'augmentation de la conductivité des matériaux utilisés comme électrodes ou pour le circuit électrique externe ou encore en augmentant la conductivité de l'électrolyte à la limite de la tolérance des bactéries [62] [87] [115-116].

Finalement, le transport des espèces impliquées dans les réactions électrochimiques voyageant vers et depuis les électrodes limite la production d'électricité, résultant en des pertes de concentration, principalement produites lors d'une grande densité de courant, la diffusion limitée des espèces chimiques aux électrodes est la cause de ces pertes. Donc la limitation de la décharge des espèces oxydées à l'électrode ou la limitation de l'approvisionnement à l'anode d'espèces réduites conduit à ces chutes au niveau de l'anode. A la cathode, les phénomènes sont inversés, est produisant une diminution du potentiel cathodique. Un bon mélange des fluides du système permet de restreindre les limitations en diffusion des espèces dans le biofilm, limitation pouvant aussi résulter en des pertes de transport de masse [62] [87] [115].

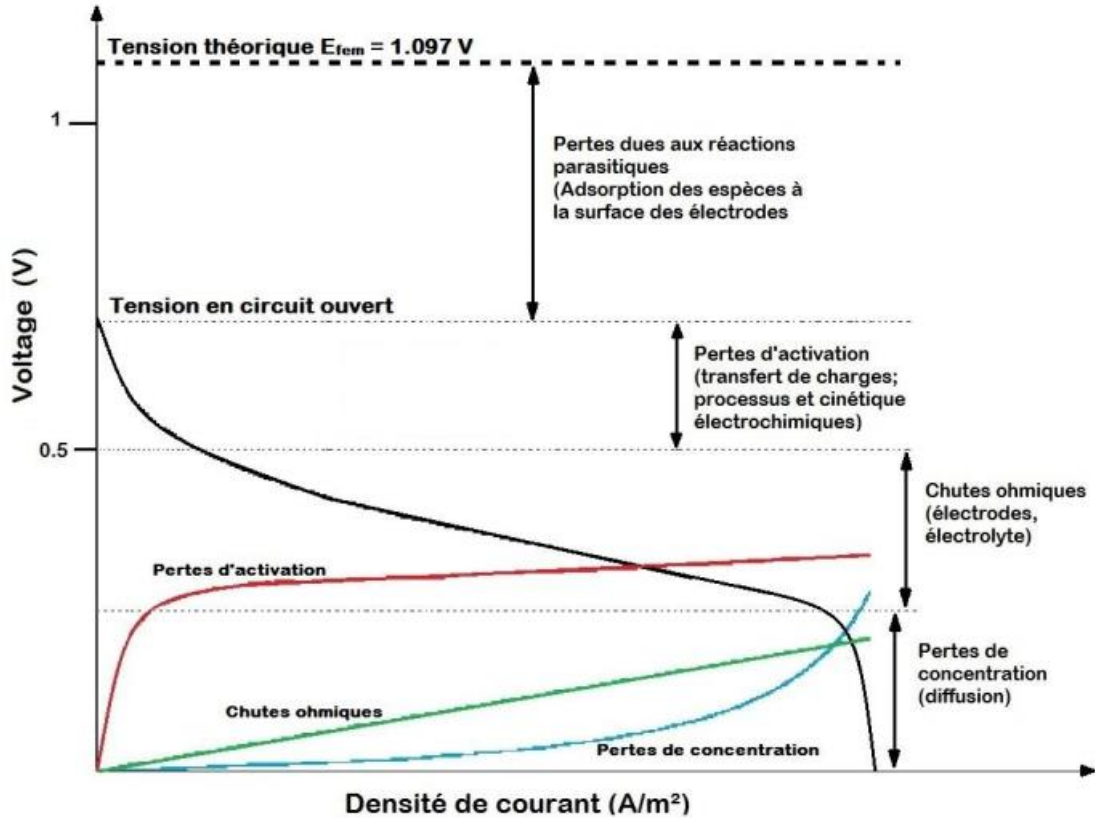



Figure I. 17. Courbe de polarisation d'une pile à combustible microbienne (noire) et pertes associées : activation (rouge), ohmiques (vert) et concentration (bleu)

Ainsi, le potentiel mesuré de la pile à combustible microbienne (E_{PACM}) peut être considéré comme étant donné par la force électromotrice à laquelle on soustrait les pertes liées à la surtension des électrodes (η) et aux pertes ohmiques du système, selon l'équation suivante :

$$E_{PACM} = E_{fem} - |\eta_{cath}| - \eta_{an} - I \cdot R_{\Omega} \quad \text{Équation (8)}$$

Où $\eta_{an} = E_{an}^{mesuré} - E_{an}^{CO}$ (CO : circuit ouvert) et idem pour la cathode. La surtension des électrodes comprend les pertes dues à l'activation, au métabolisme bactérien et au transport de masse (*i.e.* de concentration) [62].

Le potentiel mesuré nous permet d'évaluer la puissance générée par la pile, deux méthodes ont été utilisées. La loi d'Ohm est utilisée comme première méthode pour évaluer le courant généré :

$V = R_{ext} \cdot I$, où V est le voltage mesuré de la pile (E_{PACM}), R_{ext} la résistance externe reliant les deux électrodes (représentée par  sur la figure I.13) et (I) le courant généré. Ensuite, on va calculer la puissance $P = V \cdot I$.

La deuxième méthode est de calculer directement la puissance de la pile par la mesure simultanée du potentiel et le courant produit. Lorsque le courant généré se situe dans la région linéaire de la figure I.17 sa donne la possibilité d'estimer la résistance interne du système (R_{int}) par l'équation (9), où E_{VCO} est le voltage en circuit ouvert (VCO, la tension de la cellule lorsqu'il n'y a pas de courant) :

$$R_{int} = \frac{E_{VCO} - E_{PACM}}{I} \quad \text{Équation (9)}$$

Pour une mesure plus juste de la résistance interne, on peut calculer la pente de la partie linéaire de la courbe de polarisation à la figure I.17. De la même façon, il est possible de mesurer le potentiel des électrodes lors de la polarisation et d'évaluer leur résistance en calculant la pente des courbes V vs I obtenues. Si on tient compte des pertes d'activation, ohmiques et de concentration, cette méthode d'estimation des résistances est relativement précise. Cette méthode est utilisable, mais la technique de spectroscopie d'impédance électrochimique reste la meilleure méthode pour évaluer individuellement les différentes résistances du système [62] [115].

L'opération de la génération de l'énergie utilisée pour les micro-organismes, se fait par un changement des électrons au niveau de la chaîne de transport intracellulaire, ou ils ont échangé des électrons arrachés à un substrat à bas potentiel vers un accepteur final hors des cellules à potentiel élevé. Le potentiel dans laquelle les réactions d'oxydation ont été produites est approximativement entre -0,4 et 0 V, dépendamment des micro-organismes et des voies métaboliques microbiennes. Dans le cas d'une pile microbienne, on détermine le gain énergétique des micro-organismes, par le transfert des électrons vers l'anode, parce que l'anode est l'accepteur final d'électron, qui favorise un potentiel anodique élevé. Les micro-organismes vont gagner plus de l'énergie lorsque l'anode possède un haut potentiel, et cela affecte le rendement de la pile. Si le voltage de la pile diminue, il est réduit par le fait

même la puissance pouvant être générée, il réduit par le fait même la puissance pouvant être générée [62].

Récemment, il a été montré que l'activité microbienne diminue grandement à partir d'un certain potentiel anodique, supposant que l'activité et la génération de courant possèdent un optimum à un potentiel anodique entre -256 et -220 mV [117]. Un phénomène important est apparu, contrairement à des potentiels imposés de 0 et 200 mV, les potentiels imposés de -200 ont démontrant moins d'électrons par grammes de biomasse [101]. On peut expliquer ce phénomène que lorsque les micro-organismes prennent un faible gain énergétique leur activité sera maximale, ce qui induit une concurrence entre ces micro-organismes et les autres bactéries électro-actives à des potentiels anodiques plus élevés trouver dans le milieu, en plus ils vont modifier le potentiel de l'anode pour leur propre bénéfice [115]. Les micro-organismes électro-génères attachés à l'anode ont effectuée de façon microbiologique l'oxydation du combustible. De façon générale, la clé de la performance des piles à combustible microbiennes est le transport des réactifs et produits au sein du biofilm, celui-ci étant limité principalement par la diffusion [118-120]. Une étude de spectroscopie d'impédance a été remise en doute de cette supposition [121], elle montre que le facteur limitant est le transfert de charge s'effectuant à l'anode, la pile n'ayant pas montré de limitation en diffusion des espèces.

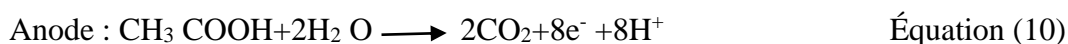
I.12.Applications des piles à combustible microbienne

Les PACMs sont susceptibles de développer des applications jugées prometteuses dans de nombreux domaines

I.12.1. La production d'hydrogène

La production de l'hydrogène a fait un bond en avant grâce aux combustibles fossiles, qui est à l'heure le majoritaire de leur production, par rapport à la production des autres méthodes : à base de l'hydrolyse de l'eau ou la fermentation biologique de différentes formes de biomasse qui sont minoritaires. Donc les ressources fossiles jouent un grand rôle dans la production d'hydrogène, les PACMs peuvent produire l'hydrogène à partir de biomasse, la procédé d'électrolyse de l'eau utilisant l'électricité produite à partir de la PACM. Des étapes successives de la biodégradation des substrats utilisant dans la production de l'électricité dans une PACM, conduisent à la formation de l'hydrogène [122]. C'est dans le début des années 2000, que l'idée d'inverser la fonction principale d'une PACM vers un électrolyseur a été montrée par certains chercheurs [123-124]. À la

cathode, la réduction des protons ou de l'eau sert à la formation d'hydrogène, où au niveau de l'anode la dégradation du substrat a lieu. Les équations 10-11 montrent les demi-réactions aux électrodes dans le cas de l'oxydation de l'acétate :



La différence de potentiel (ddp) qui doit être appliqué est au moins 130 mV. En pratique, la production d'hydrogène est observée par les auteures au-delà de 250 mV de la tension appliquée, la cause de cette production est la surtension formée aux électrodes. A la fin du cycle, l'acétate est dégradé (plus de 95%), avec plus de 90% des électrons récupérés pour la production d'hydrogène [123]. Le glucose peut aussi être utilisé comme substrat [83] [123].

Les chercheurs ont proposé d'utiliser des électrodes en forme de brosse d'acier (cathode) ou de graphite (anode), pour augmenter la surface spécifique qui mène à la compensation de la lenteur des cinétiques sur ces matériaux, cette propose est suggérer pour pallier au besoin de platine comme catalyseur aux électrodes. L'application de cette méthode a réussi, une amélioration des rendements en courant et en production d'hydrogène été observée par comparaison aux rendements obtenus par les électrodes recouvertes de platine [125].

I.12.2. Le traitement d'effluents

Actuellement le traitement de la matière organique dissoute contenue dans les effluents industriels, domestiques ou issus de l'agriculture a connu un grand développement, cette méthode aide a diminué la pollution. Les méthodes les plus courantes sont :

*les méthodes aérobies par boues activées qui demandent énormément d'énergie pour l'aération (1.0 à 2.0 kWh/m³) et produisent en plus d'importants volumes de boues dont le traitement secondaire coûte cher [37] [126-127].

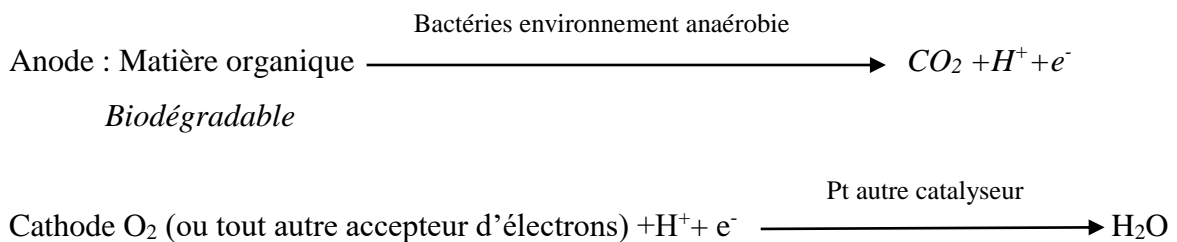
*La digestion anaérobie ou méthanisation qui est la seule technologie jusqu'à présent permettant de récupérer de l'énergie des eaux usées à un niveau commercial.

L'inconvénient majeur de cette technologie réside dans le fait qu'elle n'est applicable qu'aux effluents très concentrés [128], de préférence entre 30 et 40°C.

En peut dire donc que la PACM est une technique intéressante utilisé dans le traitement d'eaux usées, qui fonctionne à une faible concentration en substrat et une basse température (10 -20°C). Le méthane produit dans ce domaine de température aura une grande solubilité, en plus la méthanisation est généralement inefficace à cause des faibles vitesses de réaction [129].

L'utilisation de la PACM permet d'oxydés la matière organique dissoute dans le milieu à l'anode, intensifiant ainsi l'abattement de DCO, tout en produisant de l'énergie électrique [90]. l'énergie nécessaire dans le cas d'une unité de traitement aérobie sera limiter, de plus une diminution de la production de boues [127].

Les réactions globales aux électrodes peuvent être représentées d'une manière générale par :



Équation (12)

La mesure d'abattement de la DCO qu'il réalise, est l'une des méthodes d'évaluation de l'efficacité d'un procédé de traitement d'effluent, le taux d'abattement en DCO correspond au rapport de la DCO éliminée sur la DCO en entrée. La valeur obtenue est liée à la proportion de la matière organique dégradée. Cette matière se trouve dans les réactions qui se produisent dans la pile où les productions du courant et de la biomasse (croissance de micro-organismes), les processus compétitifs lorsque le milieu contient d'autres accepteurs d'électrons que l'anode tels que l'oxygène, les nitrates, les sulfates... sont la base de fonctionnement. Il y a une variété des effluents domestiques ou industriels qui ont été utilisés en temps qu'un combustible ou biocatalyseurs dans les PACMs. L'effluent le plus efficace été un brut issu d'une chocolaterie avec une puissance maximale de 1,5 W/m².

Pour augmenter les puissances générées et pour affronter les technologies solaire, éolien, hydraulique, la technologie de la PACM reste toujours besoin des améliorations,

plusieurs étapes pourraient ainsi être optimisées pour améliorer les performances. On pourrait citer :

-les phénomènes de transfert dans le biofilm : le but est d'améliorer les performances par la diminution de l'acidification, l'ajout des tampons et par transfert des protons hors du biofilm [120].

-les métabolismes oxydatifs parallèles : le principe de ces mécanismes est la présence d'autres accepteurs d'électrons parasites tels que l'oxygène, les sulfates, les nitrates qui vont réduire le rendement faradique.

-le transfert de masse du substrat dans le biofilm : lorsque l'expérience a terminé, l'épaisseur des biofilms est généralement plus grande que le début, cela est dû à la présence de des micro-organismes non électro-actifs, des polymères et des ions contenus dans l'effluent. Il va augmenter la capacité de la double couche à l'interface et donc des effets capacitifs. ca exige la formation des biofilms moins épais, afin de permettre le substrat d'entrer à l'intérieur du biofilm, et donc améliorer cette performance [90].

I.12.3. La biorémédiation

Pour éliminer ou au moins diminuer la pollution, et en même temps bénéficier des sols et eaux, il est nécessaire de mettre en œuvre des technologies qui consomment peu d'énergie pour transférer les effluents en énergie [130]. La méthode la plus utilisée généralement est celle du «biofilm barrière». Elle base sur l'injection des cellules bactériennes, des nutriments et des donneurs ou accepteurs d'électrons dans le milieu, le rôle de cette injection est de faciliter le développement d'un biofilm uniforme qui va servir de barrière à la contamination [131]. Mais cette méthode nécessite des réactifs utilisés pour la bioremédiation désirée, qui est l'obstacle le plus important.

Les donneurs ou accepteurs d'électrons sont présentés par les électrodes. La précipitation des contaminants du sol à la surface d'électrode, permet de retirer les contaminants [132-133]. La contamination souterraine par de l'uranium (U(VI)) par exemple, dans l'uranium sous forme U(IV) insoluble va précipiter sur la surface d'une cathode qui est utilisé comme donneur d'électrons, sa facilite son extraction du sol. Le bicarbonate est ensuite utilisé pour laver l'électrode [132]. L'application de la technologie PACM en mode électrolyseur été présenté dans le paragraphe I.12.1, elle a besoin de l'énergie pour réaliser les réactions désirées, et c'est considéré comme un autre exemple de la bioremédiation. La même technique a été éprouvée pour la bioremédiation d'autres

contaminants tels que les solvants chlorés et perchlorés [134-135] ainsi que des nitrates [136].

I.12.4. Les capteurs environnementaux

Le paramètre le plus important utilisé pour évaluer la matière organique contenue dans l'effluent et son potentiel d'eutrophisation (modification et dégradation d'un milieu aquatique lié à un apport excessif de substances nutritives) du milieu naturel est la mesure de la demande biologique en oxygène (DBO). Comme leur nom l'indique, cette méthode mesure le besoin d'oxygène dissous et consommé par les microorganismes, la méthode la plus utilisée (DBO₅), le numéro 5 veut dire le nombre de jours nécessaires d'incubation pour mesurer l'oxygène dissous consommé par les microorganismes pour la dégradation de la matière organique. Plusieurs designs de capteurs fiables et rapides pour mesurer la DBO₅ d'un effluent en continu, sont étudiés et commercialisés.

Les designs basés sur la technologie de la pile à combustible sont parmi les modèles trouver. Kumlaghan *et al.* (2007) ont utilisé un capteur basé sur une pile à combustible à un compartiment, capable de détecter du glucose dans une solution à très faible concentration (0,025 g/L) : les micro-organismes dégradent le glucose et transfèrent les électrons à l'anode. Le courant obtenu avec la PACM étant proportionnel à la DBO de l'effluent, le suivi en continu de la matière organique biodégradable peut ainsi être réalisé [137].

Dans l'effluent, la concentration de la matière organique a une corrélation linéaire avec le rendement faradique d'une PACM. Cette PACM peut être joué le rôle d'un capteur qui va suivre en continu l'évolution de la DBO d'un effluent, plusieurs capteurs ont été mis en place sur ce principe. [103] [138-139].

Les sources d'énergie restent toujours nécessaires pour les capteurs environnementaux, qui vont assurer la collecte de données de l'environnement pour suivre des écosystèmes naturels. Un autre exemple de l'utilisation des PACMs : les eaux souterraines utilisant des PACMs pour alimenter ces dispositifs, parce qu'ils sont des zones difficiles d'accès et les PACMs vont faciliter l'alimentation. Ils sont utilisés aussi pour alimenter des capteurs disposés dans des zones telles que des criques, des rivières et des océans [140-141]. C'est la matière organique qui va fournir l'énergie nécessaire à ces appareils dans les sédiments. Certes, les puissances fournies par ces PACM à sédiments sont faibles (< 30 mW/m²) [141], mais cette faible puissance peut être compensée par des systèmes de stockage d'énergie pouvant alimenter les capteurs en discontinu [142].

I.13. Les liquides ioniques

I.13.1. Définition

Pour désigner les liquides ioniques (LI) Plusieurs nomenclatures ont été utilisées dans la littérature, tel que "sels fondus", " sels liquides organiques" ou "liquides ioniques à température ambiante", entre autres. Selon le caractère de température de fusion < 100 , on peut dire qu'ils sont des sels organiques procédant une température de fusion basse proche à la température ambiante. [141] Les LIs sont constitués d'un cation et d'un anion. Les cations qui sont des composés organiques, les ammoniums linéaire, les dérivés aminés hétérocycliques, les sulfoniims ainsi que les phosphoniims sont des exemples des composants les plus utilisés et qui sont volumineux et plus dissymétrique. Les anions le plus souvent sont inorganique ou organique avec des groupements volumineux à charge délocalisé.

Tableau I.5.exemples d'anion utilisés pour la formation des LIs.

Anions inorganiques	Anions organiques
$[\text{Cl}]^-$ $[\text{Br}]^-$ $[\text{I}]^-$ $[\text{BF}_4]^-$ $[\text{PF}_6]^-$ $[\text{ClO}_4]^-$ $[\text{AsF}_6]^-$ $[\text{Al}_x\text{Cl}_{(3x+1)}]^-$ $[\text{CuCl}_2]^-$ $[\text{AuCl}_4]^-$	$[\text{CH}_3\text{CO}_2]^-$, $[\text{CH}_3\text{SO}_4]^-$ $[\text{CF}_3\text{CO}_2]^-$

Les besoins de l'utilisation et l'application des LIs nécessite des travaux de recherches, d'un le but d'obtenir une nouvelle génération de liquides ioniques, ces études sont basé sur la manipulation, stockages et stabilisations sous condition atmosphérique. La remarque la plus intéressante dans la période de l'apparition de la seconde génération des LIs, qu'ils sont désormais considérés comme stables vis-à-vis de l'humidité et de l'air. [142]

I.13.2. Applications

Un vaste domaine d'application des liquide ioniques due à leurs propriété physico-chimique (la solubilité dans l'eau et dans les solvants, la conductivité électrique, la stabilité chimique....). [143-144] Au-delà des perspectives qu'ils offrent pour la synthèse, l'électrochimie ou certaines technologies énergétiques telles que les batteries, les piles à combustibles (type PEMFC : Proton Exchange Membrane Fuell Cell), les supercondensateurs, ils ont d'ores et déjà montré une faisabilité industrielle dans certains

secteurs. En effet, certains processus ont vu le jour sous forme de pilote, d'autres ont été commercialisés [142].

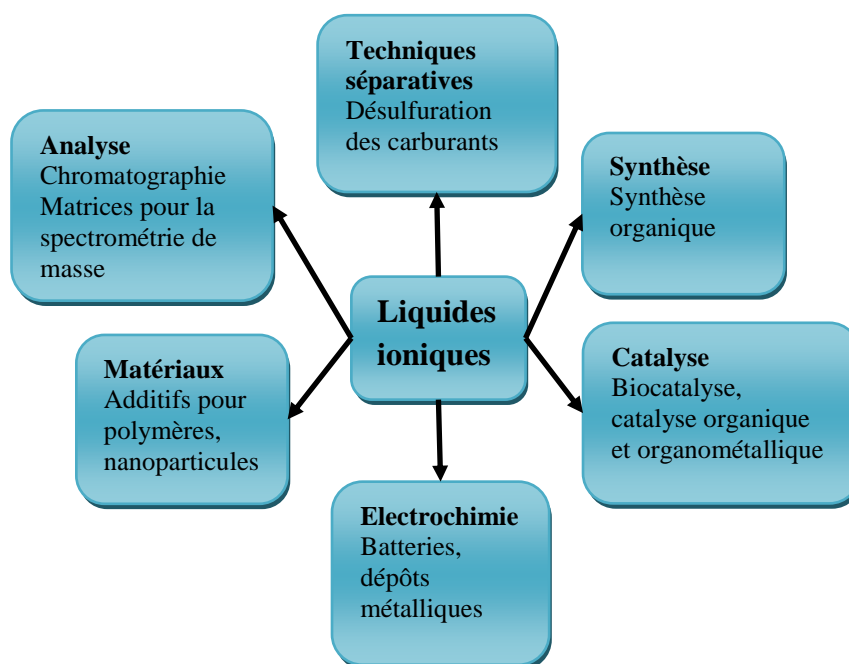


Figure I. 18. Les applications principales des LI.

I.14.Eau usée définition et origine

Les eaux usées, sont des eaux chargées de polluants, solubles ou non, provenant essentiellement de l'activité humaine [145]. Une eau usée est généralement un mélange de matières polluantes répondant à ces catégories, dispersées ou dissoutes dans l'eau qui a servi aux besoins domestiques ou industriels [146].

Le traitement des eaux usées n'est pas seulement une préoccupation pour les pays en développement, mais il continue d'être le besoin d'assainissement le plus élémentaire pour protéger l'environnement et les masses d'eau qui servent de sources d'eau potable dans le monde entier [147]. L'énergie emprisonnée dans les eaux usées est principalement présente sous trois formes : 1-matière organique (~1,79 kWh/m³) ; 2-éléments nutritionnels tels que l'azote, le phosphore (~0,7 kWh/m³) ; et 3-énergie thermique (~7

kWh/m³) [148]. L'énergie disponible dans les eaux usées domestiques peut être classée comme énergie chimique et thermique. La faisabilité et l'efficacité du traitement des eaux dans un système en continu sont maintenant démontrées [149] et plusieurs études sont faites avec un chargement en continu, comme dans le cas de piles à combustible conventionnelles, facilitant le contrôle et le maintien de conditions stables dans les réacteurs.

Références bibliographiques

- [1] J. Larminie, A. Dicks, Fuel cell systems explained, Chinchester: Wiley, (2000).
- [2] Fuel Cell Handbook, U.S. Department of Energy Office of Fossil Energy National Energy Technology Laboratory P.O. Box 880 Morgantown, West Virginia 26507-0880, Nov 2004.
- [3] G. Hoogers, "Fuel Cell Technology Handbook", CRC Press, Boca Raton, (2003).
- [4] J. Larminie, A. Dicks "Fuel Cell Systems Explained" 2nd ed. Wiley JohnWiley and Sons, England. 1-433p, (2003).
- [5] L.B. Wingard, Ch. H. Shaw, J. F. Castner, Bioelectrochemical fuel cells, Enzyme and Microbial Technology, 4,137-146,(1982).
- [6] Fuel cell handbook, Technical report 7th ed, U.S. Department of Energy - Office of Fossil Energy - National Energy Technology Laboratory, (Nov. 2004).
- [7] T. Alleau, Mémento de l'hydrogène : La pile PEMFC AFH2 – FICHE 5.2.2, (2003).
- [8] A. G. Hombrados, L. Gonzalez, M. A. Rubio, W. Agila, E. Villanueva, D. Guinea, E. Chinarro, B. Moreno, J. R. Jurado, Journal of Power Sources, 151, 25-31,(2005).
- [9] M.N. Tsampas, A. Pikos, S. Brosda, A. Katsaounis, C. G. Vayenas, Electrochimica Acta, 51, 2743-2755, (2006).
- [10] A. M. Affoune, A. Yamada, M. Umeda, Journal of Power Sources, 148, 9-17, (2005).
- [11] C. G. Vayenas, M. N. Tsampas, A. Katsaounis, Electrochimica Acta, 52, 2244-2256, (2007).
- [12] Y. Fan, H.Hu, H. Liu, Enhanced Coulombic efficiency and power density of air-cathode microbial fuel cells with an improved cell configuration, Journal of Power Sources 171, 348–354, (2007a).
- [13] B. Min, S. Cheng, B.E. Logan, Electricity generation using membrane and salt bridge microbial fuel cells, Water Research 39, 1675 -1686, (2005).
- [14] R. A. Rozendal, H.V.M. Hamelers, C.J.N. Buisman, Effects of Membrane Cation Transport on pH and Microbial Fuel Cell Performance, Environmental Science & Technology 40, 5206-5211, (2006a).
- [15] R. A. Rozendal, H.V.M. Hamelers, R.J. Molenkamp, C.J.N. Buisman, Performance of single chamber biocatalyzed electrolysis with different types of ion exchange membranes. Water Research 41, 1984–1994, (2007).

- [16] F. Harnisch, U. Schröder, F. Scholz, The suitability of monopolar and bipolar ion exchange membranes as separators for biological fuel cells, *Environmental Science and Technology* 42, 1740–1746, (2008).
- [17] F. Harnisch, R. Warmbier, R. Schneider, U. Schröder, Modeling the ion transfer and polarization of ion exchange membranes in bioelectrochemical systems, *Bioelectrochemistry (Amsterdam, Netherlands)* 75, 136–141, (2009).
- [18] S. Gottesfeld, T. Zawodzinski, In *advances in electrochemical science and engineering*, eds, Wiley-VCH: Weinheim, new York, 5, (1997).
- [19] Fuel cell Handbook, 6th ed, Science Application International Corporation under Contract No. DE-AM26 99FT40575 U.S Department of Energy Office fossil Energy, National Energy Technology Laboratory, (Nov 2002).
- [20] L. Carrete, K.A. Friedrich, U. Stimming, *fundamentals and application fuel cells*, 1, 1, (2001).
- [21] M. Mikkola, *experimental studies on polymer electrolyte membrane fuel cell stacks*, (2001).
- [22] T. Mennola, *Design and experimental characterization of polymer electrolyte membrane fuel cells*, FINLAND, (Nov 2000).
- [23] *Techniques de l'ingénieur, Pile à Combustible, traité genie électriques*, D3340, 08, (2000).
- [24] B. Mehmeh, Y. Mouhamedi, *guide du laboratoire d'Evaluation du Potentiel Energétique, centre de développement des énergies renouvelables*, (2004).
- [25] C. Bernay, M. Marchand, M. Cassir, *Journal of Power Sources*, 108, 129-152, (2002).
- [26] M. G. Santarelli, M. F. Torchio, *Energy Conversion and Management*, 48, 40-51, (2007).
- [27] A. Ayad, J. Bouet, J. F. Fauvarque, *Journal of Power Sciences*, 149, 66-71, (2005).
- [28] E. Agel, J. Bouet, J. F. Fauvarque, *Journal of Power Sources*, 101, 267-274, (2001).
- [29] S. M. Haile, *Acta materials*, 51, 5981-6000, (2003).
- [30] A. L. Dicks, *Journal of Power Sources*, 156, 128-141, (2006).
- [31] Fuel Cell Handbook 7th ed, Department of Energy Office of Fossil Energy, 26507-0880, (2004).
- [32] V. A. Danilov, M. O. Tade, *Chemical Engineering Journal*, 156, 496-499, (2010).

- [33] S. Litster, G. McLean, *Journal of Power Sources*, 130, 61-76, (2004).
- [34] S. Philippe, N.C. Frédéric, H. Abdel, L. Claude, C. Michel, *Techniques de l'Ingénieur : Piles à combustible*, D 3 340, (2001).
- [35] L. G. Philippe, *Les supercondensateurs, Les piles à combustibles Mise à jour*, 2.0, (Sept 1999).
- [36] J. H. Wee, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 11, 1720-1738, (2007).
- [37] S. Ch. Kim, M. S. Kim, I. Ch. Hwang, and T. W. Lim, *International Journal of refrigeration*, 30, 1215-1226, (2007).
- [38] S. Ch. Kim, J. Ph. Won, Y. S. Park, T. W. Lim, M. S. Kim, *International Journal of refrigeration*, 32, 70-77, (2009).
- [39] E. Martin, S. A. Shaheen, T. E. Lipman, J. R. Lidicker, *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, 8670-8680, (2009).
- [40] Y. Wang, K. S. Chen, J. Mishler, S. Ch. Cho, X. C. Adroher, *Applied Energy*, 88, 981-1007, (2011).
- [41] *FuelcellsBulletin*, 1, 1464-2859, (2008).
- [42] H. Jianfeng, L. Xinfan, X. Liangfei, L. Jianqiu, O. Minggao, *Journal of Power Sources*, 186, 487-484, (2009).
- [43] L. Xiangjun, X. Liangfei, H. Jianfeng, L. Xinfan, L. Jianqiu, O. Minggao, *Journal of Power Sources*, 191, 542-549, (2009).
- [44] H. Jianfeng, X. Liangfei, L. Xinfan, L. Languang, O. Minggao, *Tsighua Science and Technology*, 14 , 639-645, (2009).
- [45] X. Li, J. Li, L. Xu, F. Yang, J. Hua, M. Ouyang, *International Journal of Hydrogen Energy*, 1, 3841-3847, (2010).
- [46] S. Brennan, A. Bengaouer, M. Carcassi, G. Cerchiara, G. Evans, A. Friedrich, O. Gentilhomme, W. Houf, A. Kotchourko, N. Kotchourko, S. Kudriakov, D. Makarov, V. Molkov, E. Papanikolaou, C. Pitre, M. Royle, R. Schefer, G. Stern, A. G. Venetsanos, A. Vesper, D. Willoughby, J. Yanez, *International Journal of Hydrogen Energy*, 36, 2711-2720, (2010).
- [47] A. S. Feitelberg, J. Stathopoulos, Z. Qi, Ch. Smith, and J. F. Elter, *Journal of Power Sources*, 147, 203-207, (2005).
- [48] H. P. Chang, Ch. L. Chou, Ch. S. Chen, T. I. Hou, B. J. Weng, *International Journal of Hydrogen Energy*, 32 , 316-322, (2007).

- [49] N. S. Sisworahardjo, T. Yalcinoz, M. Y. El-Sharkh, M. S. Alam, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, 9104-9109, (2010).
- [50] SFC energy AG, Brunnthl-Nord, Germany, *Fuel cell Bulletin*, 1, 4-5, 2001.
- [51] SFC Smart Fuel cell AG, *Fuel cells bulletin*, 1, 7-8, (2007).
- [52] S. S. Penner, A. J. Appleby, B. S. Baker, J. L. Bates, L. B. Buss W. J. Dollard, P. J. Fan, E. A. Gunsher, A. Khandkar, M. Krumpelt (ANL), J. B. O'Sullivan, G. Runte, R. F. Savinell, J. R. Slman, D. A. Shores (UM) and P. Tamlan, *Power Energy*, 20, 331-470, (1995).
- [53] V. S. Silva, A. Mendes, L. M. Madeira, S. P. Nunes, *Journal of Membrane Science*, 276, 126-134, (2006).
- [54] S. J. Peighambardoust, S. Rowshanzamir, M. Amjadi, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, 9349-9384, (2010).
- [55] M. M. Hasani-Sadrabadi, E. Dashtimoghadam, S. R. Ghaffarian, M. H. HasaniSadrabadi, M. Heidari, H. Moaddel, *Renewable Energy*, 35, 226-231, 2010.
- [56] W.W. Li, H.Q. Yu, Z. He, Towards sustainable wastewater treatment by using microbial fuel cells-centered technologies, *Energy Environ*, 7 911–24, (2014).
- [57] A. E. Franks, N. Malvankar, K. P. Nevin, Bacterial biofilms: the powerhouse of a microbial fuel cell, *Biofuels*, 1(4), 589-604, 2010).
- [58] U. Schroder, Anodic electron transfer mechanisms in microbial fuel cells and their energy efficiency, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 9(21), 2619-2629, (2007).
- [59] S. Carlo, A. Catia, E. Benjamin, I Ioannis, Microbial fuel cells: From fundamentals to applications, A review, *Journal of Power Sources*, 356, 225–244, (2017).
- [60] A. Syed Zaghum, R. Mohd, I. Norli, I.S. Muhammad, A review on sediment microbial fuel cells as a new source of sustainable energy and heavy metal remediation: mechanisms and future prospective, *International journal of energy research*, 41, 1242 -1264, (2017).
- [61] K. Rabaey, W. Verstraete, Microbial fuel cells: novel biotechnology for energy generation, *Trends in Biotechnology*, 23(6), 291-298, (2005).
- [62] B. Logan, B. Hamelers, R. Rozendal, U. Schröder, J. Keller, S. Freguia, Microbial fuel cells: Methodology and technology, *Environmental Science and Technology*, 40(17), 5181-5192, (2006).
- [63] A. K. Shukla, P. Suresh, S. Berchmans, A. Rajendran, Biological fuel cells and their applications, *Current Science*, 87(4), 455-468, (2004).

- [64] Z. Du, H. Li, T. Gu, A state of the art review on microbial fuel cells: A promising technology for wastewater treatment and bioenergy, *Biotechnology Advances*, 25(5), 464-482, (2007).
- [65] Q. Wen, F. Kong, F. Ma, Y. Ren, Z. Pan, Improved performance of air-cathode microbial fuel cell through additional Tween 80, *Journal of Power Sources*, 196(3), 899-904, (2011).
- [66] M. E. Hernandez, D. K. Newman, Extracellular electron transfer. *Cellular and Molecular Life Sciences (CMLS)*, 58(11), 1562-1571, (2001).
- [67] D. R. Lovley, The microbe electric: conversion of organic matter to electricity, *Current Opinion in Biotechnology*, 19(6), 564-571, (2008).
- [68] V. Debabov, Electricity from microorganisms, *Microbiology*, 77(2), 123-131, (2008).
- [69] B. Min, B. E. Logan, Continuous electricity generation from domestic wastewater and organic substrates in a flat plate microbial fuel cell, *Environmental Science and Technology*, 38(21), 5809-5814, (2004).
- [70] S. You, Q. Zhao, J. Zhang, J. Jiang, C. Wan, M. Du, A graphite-granule membrane-less tubular air-cathode microbial fuel cell for power generation under continuously operational conditions. *Journal of Power Sources*, 173(1), 172-177, (2007).
- [71] H. Moon, I. S. Chang, J. K. Jang, B. H. Kim, Residence time distribution in microbial fuel cell and its influence on COD removal with electricity generation. *Biochemical Engineering Journal*, 27(1), 59-65, (2005).
- [72] H. Liu, S. Cheng, B. E. Logan, Power generation in fed-batch microbial fuel cells as a function of ionic strength, temperature, and reactor configuration. *Environmental Science and Technology*, 39(14), 5488-5493, (2005a).
- [73] B. Min, Ó. Román, I. Angelidaki, Importance of temperature and anodic medium composition on microbial fuel cell (MFC) performance, *Biotechnology Letters*, 30(7), 1213-1218, (2008).
- [74] G.C. Gil, I.S. Chang, B. H. Kim, M. Kim, J.K. Jang, H. S. Park, et al, Operational parameters affecting the performance of a mediator-less microbial fuel cell. *Biosensors and Bioelectronics*, 18(4), 327-334, (2003).
- [75] Z. He, Y. Huang, A. K. Manohar, F. Mansfeld, Effect of electrolyte pH on the rate of the anodic and cathodic reactions in an air-cathode microbial fuel cell, *Bioelectrochemistry*, 74(1), 78-82, (2008).

- [76] G. S. Jadhav, M. M. Ghangrekar, Performance of microbial fuel cell subjected to variation in pH, temperature, external load and substrate concentration. *Bioresource Technology*, 100(2), 717-723, (2009).
- [77] S. Veer Raghavulu, S. Venkata Mohan, M. Venkateswar, G. Mohanakrishna, P. N. Sarma, Behavior of single chambered mediatorless microbial fuel cell (MFC) at acidophilic, neutral and alkaline microenvironments during chemical wastewater treatment. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, 7547-7554, (2009).
- [78] J. Huang, B. Sun, X. Zhang, Electricity generation at high ionic strength in microbial fuel cell by a newly isolated *Shewanella marisflavi* EP1. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 85(4), 1141-1149, (2010).
- [79] J.Y. Nam, H.W. Kim, K.H. Lim, H.S. Shin, B. E. Logan, Variation of power generation at different buffer types and conductivities in single chamber microbial fuel cells, *Biosensors and Bioelectronics*, 25(5), 1155-1159, (2010).
- [80] E. Zhang, W. Xu, G. Diao, C. Shuang, Electricity generation from acetate and glucose by sedimentary bacterium attached to electrode in microbial-anode fuel cells, *Journal of Power Sources*, 161(2), 820-825, (2006).
- [81] Z. He, N. Wagner, S. D. Minteer, L. T. Angenent, An Upflow Microbial Fuel Cell with an Interior Cathode: Assessment of the Internal Resistance by Impedance Spectroscopy, *Environ. Sci. Technol*, 40(17), 5212-5217, (2006).
- [82] B. Tartakovsky, S. R. Guiot, A comparison of air and hydrogen peroxide oxygenated microbial fuel cell reactors, *Biotechnology Progress*, 22(1), 241-246, (2006).
- [83] H. Liu, B. E. Logan, Electricity generation using an air-cathode single chamber microbial fuel cell in the presence and absence of a proton exchange membrane, *Environmental Science & Technology*, 38(14), 4040-4046, (2004).
- [84] D.H. Park, J. G. Zeikus, Improved fuel cell and electrode designs for producing electricity from microbial degradation, *Biotechnology and Bioengineering*, 81(3), 348-355, (2003).
- [85] K. Rabaey, P. Clauwaert, P. Aelterman, W. Verstraete, Tubular Microbial Fuel Cells for Efficient Electricity Generation, *Environ. Sci. Technol.*, 39(20), 8077-8082, (2005b).
- [86] S. K. Chaudhuri, D. R. Lovley, Electricity generation by direct oxidation of glucose in mediatorless microbial fuel cells, *Nat Biotech*, 21(10), 1229-1232, (2003).

- [87] H. Rismani-Yazdi, S. M. Carver, A. D.Christy, O. H. Tuovinen, Cathodic limitations in microbial fuel cells: An overview, *Journal of Power Sources*, 180(2), 683-694, (2008).
- [88] H.I. Park, D. Sanchez, S. K.Cho, M.Yun, Bacterial Communities on Electron-Beam Pt-Deposited Electrodes in a Mediator-Less Microbial Fuel Cell, *Environ. Sci. Technol.*, 42(16), 6243-6249, (2008).
- [89] A. Ter Heijne, H. V. M. Hamelers, M. Saakes, C. J. N. Buisman, Performance of nonporous graphite and titanium-based anodes in microbial fuel cells, *Electrochimica Acta*, 53(18), 5697-5703, (2008).
- [90] J. R. Kim, B. Min, B. E. Logan, Evaluation of procedures to acclimate a microbial fuel cell for electricity production, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 68(1), 23-30, (2005).
- [91] S. Cheng, B. E. Logan, Ammonia treatment of carbon cloth anodes to enhance power generation of microbial fuel cells, *Electrochemistry Communications*, 9(3), 492-496, (2007b).
- [92] B. Wang, Recent development of non-platinum catalysts for oxygen reduction reaction, *Journal of Power Sources*, 152, 1-15, (2005).
- [93] Z. He, T.A. Largus, Application of Bacterial Biocathodes in Microbial Fuel Cells, *Electroanalysis*, 18(19-20), 2009-2015, (2006).
- [94] Z. He, H. Shao, L. T. Angenent, Increased power production from a sediment microbial fuel cell with a rotating cathode, *Biosensors and Bioelectronics*, 22(12), 3252-3255, (2007).
- [95] D. A. Lowy, L. M. Tender, J. G. Zeikus, D. H. Park, D. R. Lovley, Harvesting energy from the marine sediment-water interface. II Kinetic activity of anode materials, *Biosens. Bioelectron*, 21(11), 2058-2063, (2006).
- [96] C. E. Reimers, P. Girguis, H. A. Stecher, L. M. Tender, N. Ryckelynck, P. Whaling, Microbial fuel cell energy from an ocean cold seep, *Geobiology*, 4(2), 123-136, (2006).
- [97] K. Rabaey, G. Lissens, S. D. Siciliano, W. Verstraete, A microbial fuel cell capable of converting glucose to electricity at high rate and efficiency, *Biotechnology Letters*, 25(18), 1531-1535, (2003).

- [98] K. Rabaey, N. Boon, S. D. Siciliano, M. Verhaege, W. Verstraete, Biofuel cells select for microbial consortia that self-mediate electron transfer, *Appl. Environ. Microbiol.*, 70(9), 5373-5382, (2004).
- [99] J. Sun, Y. Hu, Z. Bi, Y. Cao, Improved performance of air-cathode single-chamber microbial fuel cell for wastewater treatment using microfiltration membranes and multiple sludge inoculation, *Journal of Power Sources*, 187(2), 471-479, (2009).
- [100] P. Aelterman, S. Freguia, J. Keller, W. Verstraete, K. Rabaey, The anode potential regulates bacterial activity in microbial fuel cells, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 78(3), 409-418, (2008a).
- [101] A. S. Beliaev, D. M. Klingeman, J. A. Klappenbach, L. Wu, M. F. Romine, J. M. Tiedje et al, Global Transcriptome Analysis of *Shewanella oneidensis* MR-1 Exposed to Different Terminal Electron Acceptors, *J. Bacteriol.*, 187(20), 7138-7145, (2005).
- [102] B. H. Kim, T. Ikeda, H. S. Park, H. J. Kim, M. S. Hyun, K. Kano et al, Electrochemical activity of an Fe (III)-reducing bacterium, *Shewanella putrefaciens* IR-1, in the presence of alternative electron acceptors, *Biotechnology Techniques*, 13(7), 475-478, (1999).
- [103] H. S. Park, B. H. Kim, H. S. Kim, H. J. Kim, G. T. Kim, M. Kim et al, A Novel Electrochemically Active and Fe (III)-reducing Bacterium Phylogenetically Related to *Clostridium butyricum* Isolated from a Microbial Fuel Cell, *Anaerobe*, 7(6), 297-306, (2001).
- [104] L. Zhang, S. Zhou, L. Zhuang, W. Li, J. Zhang, N. Lu et al, Microbial fuel cell based on *Klebsiella pneumoniae* biofilm, *Electrochemistry Communications*, 10, 1641-1643, (2008b).
- [105] G. Reguera, K. D. McCarthy, T. Mehta, J. S. Nicoll, M. T. Tuominen, D. R. Lovley, Extracellular electron transfer via microbial nanowires, *Nature*, 435(7045), 1098-1101, (2005).
- [106] I. Ieropoulos, J. Greenman, C. Melhuish, J. Hart, Comparative study of three types of microbial fuel cell, *Enzyme and Microbial Technology*, 37(2), 238-245, (2005).
- [107] A. L. Walker, J. C. W. Walker, Biological fuel cell and an application as a reserve power source, *Journal of Power Sources*, 160(1), 123-129, (2006).

- [108] F. Zhao, N. Rahunen, J. R. Varcoe, A. J. Roberts, C. Avignone-Rossa, A. E. Thumser et al, Factors affecting the performance of microbial fuel cells for sulfur pollutants removal, *Biosensors and Bioelectronics*, 24(7), 1931-1936, (2009).
- [109] Z. Ren, T. E. Ward, J. M. Regan, Electricity Production from Cellulose in a Microbial Fuel Cell Using a Defined Binary Culture, *Environ. Sci. Technol.*, 41(13), 4781-4786, (2007).
- [110] J. C. Biffinger, J. N. Byrd, B. L. Dudley, B. R. Ringeisen, Oxygen exposure promotes fuel diversity for *Shewanella oneidensis* microbial fuel cells, *Biosensors and Bioelectronics*, 23(6), 820-826, (2008).
- [111] M. Rosenbaum, M. A. Cotta, L. T. Angenent, Aerated *Shewanella oneidensis* in continuously fed bioelectrochemical systems for power and hydrogen production, *Biotechnology and Bioengineering*, 105(5), 880-888. (2010b).
- [112] P. T. Ha, B. Tae, I. S. Chang, Performance and Bacterial Consortium of Microbial Fuel Cell Fed with Formate, *Energy Fuels*, 22(1), 164-168, (2008).
- [113] P. Clauwaert, P. Aelterman, T. Pham, L. De Schamphelaire, M. Carballa, K. Rabaey et al, Minimizing losses in bio-electrochemical systems: the road to applications, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 79(6), 901-913, (2008).
- [114] P. Liang, X. Huang, M. Z. Fan, X. X. Cao, C. Wang, Composition and distribution of internal resistance in three types of microbial fuel cells, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 77(3), 551-558, (2007).
- [115] K. Y. Cheng, G. Ho, R. Cord-Ruwisch, Affinity of Microbial Fuel Cell Biofilm for the Anodic Potential, *Environ. Sci. Technol.*, 42(10), 3828-3834, (2008).
- [116] H. Richter, K. P. Nevin, H. Jia, , D. A. Lowy, D. R. Lovley, L. M. Tender, Cyclic voltammetry of biofilms of wild type and mutant *Geobacter sulfurreducens* on fuel cell anodes indicates possible roles of OmcB, OmcZ, type IV pili, and protons in extracellular electron transfer, *Energy & Environmental Science*, 2(5), 506-516, (2009).
- [117] J. Rodriguez, D. J. Batstone, Z. Yuan, K. Rabaey, A comprehensive model to investigate microbial fuel cells, Paper presented at the 11th IWA World Congress on Anaerobic Digestion, (2007).
- [118] C. I. Torres, A. K. Marcus, B. E. Rittmann, Proton transport inside the biofilm limits electrical current generation by anode-respiring bacteria, *Biotechnology and Bioengineering*, 100(5), 872-881, (2008).

- [119] R.P. Ramasamy, Z. Ren, M. M. Mench, J. M. Regan, Impact of initial biofilm growth on the anode impedance of microbial fuel cells, *Biotechnology and Bioengineering*, 101(1), 101-108, (2008b).
- [120] B. E. Logan, J. M. Regan, *Microbial Fuel Cells—Challenges and Applications*, *Environmental Science and Technology*, 40(17), 5172-5180, (2006a).
- [121] H. Liu, S. Cheng, B. E. Logan, Production of Electricity from Acetate or Butyrate Using a Single-Chamber Microbial Fuel Cell, *Environ. Sci. Technol.*, 39(2), 658-662, (2005b).
- [122] R. A. Rozendal, H. V. M. Hamelers, G. J. W. Euverink, S. J. Metz, C J. N. Buisman, Principle and perspectives of hydrogen production through biocatalyzed electrolysis, (2006b).
- [123] D. F. Call, M. D. Merrill, B. E Logan, High Surface Area Stainless Steel Brushes as Cathodes in Microbial Electrolysis Cells. *Environmental Science and Technology*, 43 (6), 2179-2183, (2009).
- [124] R. K. Aelterman, P. Clauwaert, W. Verstraete, Microbial fuel cells for wastewater treatment, *Water Science and Technology*, 54 (8), 9-15, (2006a).
- [125] A. Youngho, B. Logan, Effectiveness of domestic wastewater treatment using microbial fuel cells at ambient and mesophilic temperatures, *Bioresource Technology* 101(2), 469-475, (2010).
- [126] R. A. Rozendal, H. V. M. Hamelers, K. Rabaey, J. Keller, C. J. N. Buisman, Towards practical implementation of bioelectrochemical wastewater treatment, *Trends in Biotechnology*, 26(8), 450-459, (2008b).
- [127] T. H. Pham, P. Aelterman, W. Verstraete, Bioanode performance in bioelectrochemical systems: Recent improvements and prospects, *Trends in Biotechnology*, 27(3), 168-178, (2009).
- [128] S. A. Banwart, S. Thornton, H. Rees, D. Lerner, R. Wilson, M. Romero Gonzalez, In situ bioremediation by natural attenuation: from lab to field scale, *AIP Conference Proceedings*, 898 (1), 207-210, (2007).
- [129] A. B. Cunningham, R. R. Sharp, R. Hiebert, G. James, Subsurface biofilm barriers for the containment and remediation of contaminated groundwater *Bioremediation Journal*, 7 (3), 151-164, (2003).
- [130] D. R. Lovley, Bug juice: harvesting electricity with microorganisms, *Nature Reviews*, 4, 497-508, (2006a).

- [131] D. R. Lovley, Microbial fuel cells: novel microbial physiologies and engineering approaches. *Current Opinion in Biotechnology*, 17 (3), 327-332, (2006b).
- [132] S. M. Strycharz, S. M. Gannon, A. R. Boles, E. Ashley Franks, K. P. Nevin, D. R. Lovley, Reductive dechlorination of 2-chlorophenol by *Anaeromyxobacter dehalogenans* with an electrode serving as the electron donor, *Environmental Microbiology Reports*, 2(2), 289-294, (2010).
- [133] F. Aulenta, L. Tocca, R. Verdini, P. Reale, M. Majone, Dechlorination of trichloroethene in a continuous-flow bioelectrochemical reactor: effect of cathode potential on rate, selectivity, and electron transfer mechanisms, *Environmental Science. Technology*, 45 (19), 8444-8451, (2012).
- [134] F. Zhang, Z. He, Simultaneous nitrification and denitrification with electricity generation in dual-cathode microbial fuel cells, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 87(1), 153-159, (2012).
- [135] A. Kumlanghan, J. Liu, P. Thavarungkul, P. Kanatharana, B. Mattiasson, Microbial fuel cell-based biosensor for fast analysis of biodegradable organic matter, *Biosensors and Bioelectronics*, 22(12), 2939-2944, (2007).
- [136] I. S. Chang, J. K. Jang, G. C. Gil, M. Kim, H. J. Kim, B. W. Cho, B. H. Kim, Continuous determination of biochemical oxygen demand using microbial fuel cell type biosensor, *Biosensors and Bioelectronics*, 19 (6), 607-613, (2004).
- [137] I. S. Chang, H. Moon, J. K. Jang, B. H. Kim, Improvement of a microbial fuel cell performance as a BOD sensor using respiratory inhibitors, *Biosensors and Bioelectronics*, 20 (9), 1856-1859, (2005).
- [138] C. E. Reimers, L. M. Tender, S. Fertig, W. Wang, Harvesting energy from the marine sediment-water interface, *Environmental Science and Technology*, 35(1), 192-195, (2001).
- [139] L. M. Tender, C. E. Reimers, R. A. Stecher, D. E. Holmes, D. R. Bond, D. A. Lowy, K. Pilobello, S. J. Fertig, D. R. Lovley, Harnessing microbially generated power on the seafloor, *Nature Biotechnology*, 20(8), 821-825, (2002).
- [140] A. Shantaram, H. Beyenal, R. Raajan, A. Veluchamy, Z. Lewandowski, Wireless sensors powered by microbial fuel cells, *Environmental Science and Technology*, 39(13), 5037-5042, (2005).
- [141] Y. Zhou, J. Qu, Ionic Liquids as Lubricant Additives: A review *ACS Applied Materials Interfaces*, 9, 3209-3222, (2017).

- [142] N. V. Plechkova, K. R. Seddon, *Chemical Society Reviews*, 37, 123-150, (2008).
- [143] M. Watanabe, M.L. Thomas, S. Zhang, K. Ueno, T. Yasuda, K. Dokko, applications of ionic liquids to energy Storage and Conversion Materials and devices, *Chem. Rev.*, 117, 7190-7239, (2017).
- [144] R. L. Vekariya, A review of ionic liquids: applications towards catalytic organic transformations *J. Mol. Liq.*, 227, 44-60, (2017).
- [145] Rejsek, *Analyse des eaux - Aspects réglementaires et techniques*
N page 360, editeur canopé CRDP de bordeaux, (2002).
- [146] G. Grosclaude, *L'eau, tome 1 : Milieu naturel et maîtrise et tome 2 : Usages et polluants.* Versailles, Institut National de la recherche Agronomique, 44, 204 -210, 249-250, (1999).
- [147] Wastewater treatment in microbial fuel cells - an overview, *Journal of Cleaner Production*, 1-21, (2016).
- [148] P.L. McCarty, J. Bae, J. Kim, Domestic wastewater treatment as a net energy producer can this be achieved, *Environ. Sci. Technol.*, 45 (17), 7100-7106, (2011).
- [149] Allinger, Cava, Johnson, de jongh, le bel et stevens. *Chimie organique (application).* Ed. Mc GRAW-HILLV3, (1984).

Chapitre 2 Matériel et méthodes

II.1.Introduction

Ce chapitre est consacré à la présentation des méthodes utilisées au cours des travaux de thèse. Trois parties ont été réalisées. La première présente les méthodes de préparation des membranes, la seconde présente les méthodes utilisées pour la caractérisation des différentes membranes préparées, et la troisième présente les méthodes de caractérisation électrochimiques de la pile microbienne.

Dans la première partie, en plus de la pile désignée, la configuration et le mode de préparation des membranes sont présentés : une première membrane à base de PVC/MTOA un polymère mélangé avec un liquide ionique utilisant le THF comme solvant, et une deuxième membrane constituée de PVA et de PSSNa en utilisant le GLA comme solvant.

Les deux membranes sont caractérisées par les techniques suivantes : IRTF, UV Visible, DSC, ATG, MEB, Angle de contact, et le taux de gonflement dans la deuxième partie. Les caractérisations électrochimiques sont présentées dans la dernière partie dans le but de déterminer la résistance interne des deux membranes par la méthode de spectroscopie des impédances, de calculer les différents paramètres électriques, telles que la tension, la densité de courant et la puissance. Cette méthode est basée sur la fixation des résistances externes. En plus, une méthode de variation des résistances externe avec le changement de l'électrode et de la méthode de nourriture des bactéries, a été utilisée pour trouver l'effet de changement des paramètres sur les différents calculs.

II.2.Matériaux utilisés

II.2.1. Poly chlorure vinylique PVC

Le PVC est un polymère amorphe avec une petite proportion de cristallinité (5%), c'est un plastique de bonne stabilité dimensionnelle, avec un retrait limité et bon marché, il est aussi un bon isolant électrique assez peu combustible et résistant à la chaleur et non polaire [1].

Il est préparé à partir de deux matières premières : à 57 % de sel de mer (NaCl) et à 43 % de pétrole ; c'est la seule matière plastique constituée par plus de 50 % de matière première d'origine minérale. De formule chimique $-(CH_2-CHCl)_n-$, il est un polymère

linéaire de grande consommation, obtenu essentiellement par polymérisation radicalaire du chlorure de vinyle. (Figure II.1).

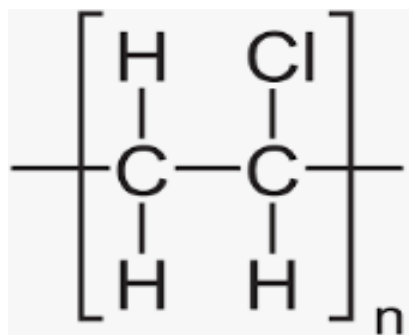


Figure II.1. Formule chimique générale du PVC.

La polymérisation en chaîne du monomère CVM produisant le PVC, les chaînes de PVC contiennent des ramifications, qui peuvent être longues ou courtes, entraînant une différence de poids moléculaire du PVC. Cependant, les chaînes sont considérées comme linéaires avec un minimum de ramifications [2].

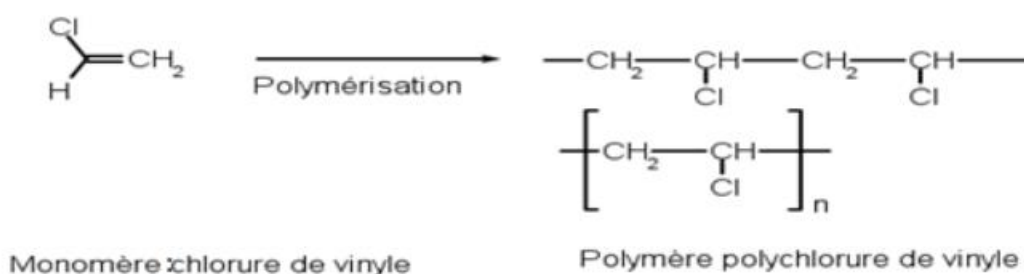


Figure II.2. Schéma de polymérisation du chlorure de vinyle [3].

Tableau II.1. Propriétés de PVC [4]

Propriété	Valeur	Unité
Poids moléculaire	93,92	g/mol
Masse volumique	1.38	g/cm ³
Température de fusion	125	°C
Degré d'hydrolyse	25-90	%

II.2.2. Méthyle trioctyl ammonium chloride (MTOA)

Le méthyle trioctyl ammonium chloride est un liquide ionique de formule chimique $C_{25}H_{54}ClN$ (Figure II.3). Il est stable, incompatible avec les agents oxydants forts. C'est un sel de chlorure organique ayant du méthyltrioctylammonium comme cation [5].

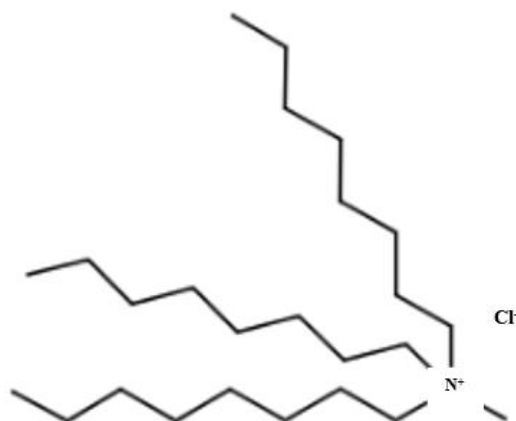


Figure II.3. Formule chimique de Méthyle Tri Octyl Ammonium Chloride [6]

Tableau II.2. Poids moléculaire de MOTA [4]

Propriété	Valeur	Unité
Poids moléculaire	404.16	g/mol
Température d'ébullition	240	°C

II.2.3. Le poly (alcool vinylique), PVA

Le PVA est un polymère vinylique, semi-cristallin à l'état solide. Il est obtenu par hydrolyse alcaline du poly (acétate de vinyle) (Figure II.4). Les utilisations du PVA dépendent à la fois de la masse molaire du polymère de départ, le poly(acétate de vinyle), et de son taux d'hydrolyse, c'est-à-dire du nombre de groupements « acétyle » contenus dans la molécule. La présence de groupements hydroxyles dans sa structure lui confère un caractère hydrophile et lui assure une bonne solubilité dans l'eau, d'excellentes propriétés adhésives et émulsifiantes et une mise en forme facile.

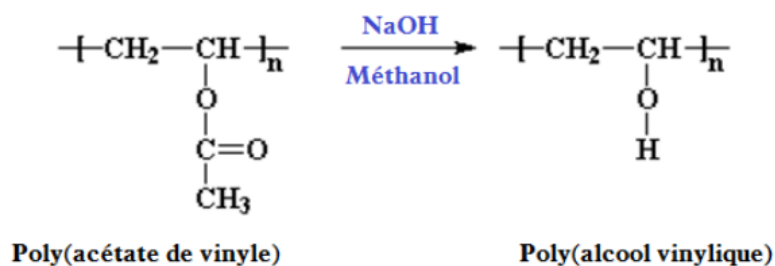


Figure II.4. Obtention du poly (alcool vinylique) par hydrolyse du poly (acétate de vinyle) [7]

Le PVA utilisé dans ce travail est une résine blanche légèrement jaunâtre, insoluble dans les solvants organiques et soluble dans l'eau, surtout à chaud. Il est vendu par la société Sigma Aldrich sous la référence CAS N° 9002-89-5. Les caractéristiques physiques décrites par le fournisseur sont résumées dans le Tableau II.3.

Tableau II.3. Caractéristiques physiques du poly (alcool vinylique) [4]

Propriété	Valeur	Unité
Poids moléculaire	130.000	/
Degré d'hydrolyse	99	%
Masse volumique	1.269	g/cm ³
Température de fusion	200	°C

II.2.4. Le polystyrène sulfonate de sodium, (PSS)

Le PSS est un polymère substitué du polystyrène dans lequel un groupe sulfonate – SO₃⁻ est fixé sur le carbone numéro 4 du groupe phényle des unités styrène, une fraction desquels porte un ion sodium Na⁺. Il se présente sous l'aspect d'un solide ou d'une poudre jaunâtre, très soluble dans l'eau. Il est obtenu par polymérisation ou copolymérisation de styrène sulfonate (Figure II.5). Le PSS est utilisé pour accroître la solubilité de macromolécules apolaires dans certains procédés industriels requérant d'opérer en phase liquide et comme membrane d'échange de protons dans les piles à combustibles [8].

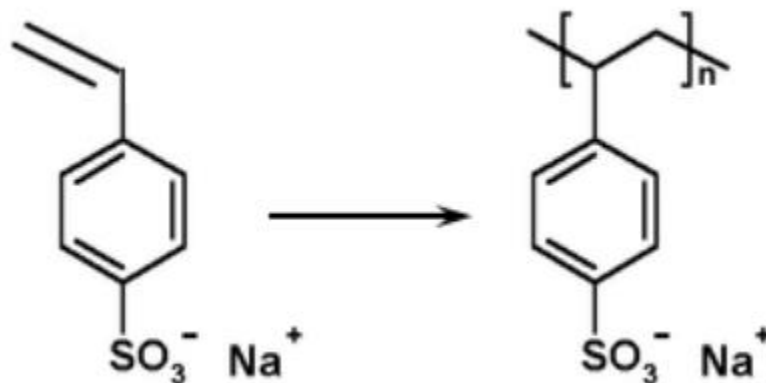


Figure II.5. Polymérisation du styrène sulfonate en polystyrène sulfonate de sodium [7]

Le PSS utilisé dans cette étude est vendu par la société Sigma-Aldrich sous la référence CAS N° 25704-18-1. Les caractéristiques physiques décrites par le fournisseur sont résumées dans le Tableau II.4.

Tableau II.4.Caractéristiques physiques du polystyrène sulfonate de sodium [4]

Propriété	Valeur	Unité
Poids moléculaire	70.000	/
Densité	0.801 à 25	g/cm ³
Température de fusion	460	°C

II.3.Méthode de préparation des membranes et la configuration de Pile à combustible microbienne

II.3.1.La préparation de PVA/PSSNa membrane

Dans un premier temps, 1,5 g de PVA ont été dissous dans de l'eau désionisée et la solution obtenue a été agitée à 80°C jusqu'à ce que les particules de PVA soient complètement dissoutes. Dans le même temps, la solution de PSSNa a été préparée en dissolvant 0,6 g dans de l'eau déminéralisée. Le mélange obtenu a encore été agité à température ambiante jusqu'à la stabilisation de la solution. En seconde étape, du GLA a été versé goutte à goutte dans la solution, puis quelques gouttes de solution de HCl ont été ajoutées. Il est à noter qu'un coulage simple du mélange dans une feuille de verre avec une

uniformité surface et épaisseur similaire a été réalisée. Enfin, le film mince a été séché à température ambiante pendant une journée.

II.3.2.la préparation de PVC/MTOA membrane

De la poudre de PVC (0,09 g) et du MTOA (0,21 g) ont été dissoutes dans du THF et agitées jusqu'à dissolution complète. Après avoir bien mélangé dans un bécher et à l'aide de l'agitateur, avec une vitesse moyenne, on obtient une solution visqueuse qui sera versée dans un moule en plastique (diamètre = 2,8 cm), puis étalée sur un verre bien nettoyé. Cette étape se fait sous la hotte. Après évaporation du solvant, le film mince obtenu a été séché à température ambiante.

II.4.Configuration microbienne de la pile à combustible et composition du milieu

II.4.1.Fixation de la résistance à 5 k Ω

La chambre unique anodique est une bouteille en verre avec un volume de 250 ml (SCHOTT DURAN). La chambre était remplie avec 200 ml d'eaux usées provenant d'une station d'épuration station (Office National de Désinfection-Sfiha, Sétif, Algérie), avec germes totaux, coliformes totaux et coliformes fécaux. Une fibre de carbone fixée dans le bouchon de la chambre. La cathode est constituée de 0,6 g de poudre de PbO₂ dissoute dans 0,5 ml d'éthanol, étalée sur un morceau d'acier Inox, puis mise à sécher à l'air libre.



Figure II.6. Figure de la bouteille (SCHOTT DURAN)

Le circuit ouvert de tension (VOC) a été mesuré avec un multimètre numérique. Le temps réel les valeurs de tension ont été enregistrées avec un programme Arduino. La tige de fibre de carbone dans la chambre anodique et la cathode, a été connectée à un enregistreur par l'Arduino Uno R3 (open-source plate-forme de prototypage électronique, Italie) et les données ont été enregistrées sur un ordinateur. La solution moyenne a été préparée en utilisant différents composants : NH_4Cl (1.50gL^{-1}), KCl (0.1gL^{-1}), Na_2HPO_4 (0.6gL^{-1}), acétate (1.36gL^{-1}), NaHCO_3 (2.5gL^{-1}), CaCl_2 ($0,1\text{gL}^{-1}$) et extrait de levure ($0,05\text{gL}^{-1}$). Ces composants ont été dissouts dans de l'eau distillée et la chambre de l'anode était remplie chaque semaine.

La résistance externe utilisée est $5\text{ k}\Omega$ fixée aux cours des tests, on fixe la résistance externe et on mesurant la résistance interne, avec les autres paramètres la polarisation et les impédances.



Figure II.7.Montage de la PACM

II.4.2. Variation des résistances

La simple chambre était remplie avec 200ml d'eau usée. Une tige de graphite était émergée dans la chambre, avec une quantité de carbone, la nourriture des bactéries se fait par une matière organique : 3-6g de sucre a été ajoutée. La cathode est constituée de 0,6 g de poudre de PbO_2 dissoute dans 0,5 ml d'éthanol, étalée sur un morceau de métal en Inox, mise à sécher à l'air libre. Une variation des résistances est faite : 10-25-50-100 $\text{k}\Omega$. Le circuit ouvert de tension (VOC) était mesuré par un multimètre numérique. Les résistances été changées après chaque décharge de la pile. Les résultats sont toujours enregistrés sur l'ordinateur, utilisant un enregistreur par l'Arduino Uno R3.

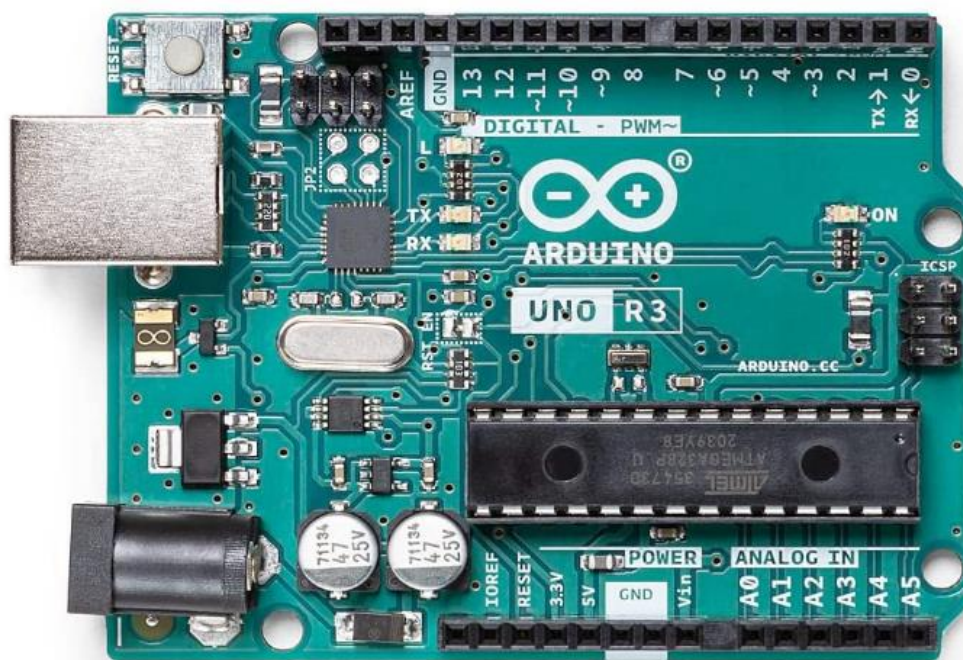


Figure II.8.Arduino Uno R3

II.5.Caractérisation structurale des polymères

Les polymères synthétisés ont été caractérisés par spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FT-IR) et par la spectroscopie UV-visible. Ils ont aussi été analysés par calorimétrie à balayage différentiel (DSC) et par thermogravimétrie (ATG). La microscopie électronique à balayage (MEB), l'angle de contact AC et le taux de gonflement en été utilisés pour compléter la caractérisation.

II.5.1.Spectromètre Infra rouge à transformée de Fourier

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) est une technique de caractérisation qui utilise l'interaction de lumière IR avec les vibrations moléculaires et permet l'acquisition de spectres infrarouges. Le spectre IR est calculé en utilisant la transformée de Fourier [9].

Le spectre est basé sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé, il va fournir des informations sur le matériau à travers les propriétés de bande, les fréquences et les intensités. Il peut être utilisé pour prédire les processus chimiques, identifier les espèces et déterminer l'augmentation du nombre de certaines entités à partir de l'augmentation de la surface de la bande, et peut donc être utilisé pour prouver la

complexations entre le polymère et le sel et aussi pour les interactions entre divers constituants [10].

Lorsque la longueur d'onde portée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise [11].

Des couches minces ont été caractérisées par spectroscopie FTIR, l'analyse a été enregistrée sur un spectromètre JASCO-IR. Les balayages de signal ont été réalisés dans la gamme de nombres d'onde $4000-400\text{cm}^{-1}$ à une résolution de 4cm^{-1} , c'est le domaine correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules. Les deux polymères sont en forme de poudres, et films.

II.5.2.La spectroscopie Ultraviolet -visible

La spectroscopie UV-visible est une méthode d'analyse beaucoup moins sensible que la spectroscopie infrarouge. Elle est basée sur les propriétés des molécules d'absorber des radiations lumineuses de longueur d'onde déterminée.

La spectroscopie UV-visible a été utilisée pour caractériser la structure des couches minces ; le scan a été effectué à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible Shimadzu UV-2401PC dans la plage de 200 à 800 nm. L'absorbance optique des membranes obtenues a été enregistrée et la bande interdite d'énergie a été évaluée à partir du spectre UV.

Ainsi, l'absorption de la lumière 420-430 nm rend la substance jaune, et l'absorption de la lumière 500-520 nm rend rouge. Le vert est unique en ce sens qu'il peut être créé par absorption près de 400 nm, ainsi que l'absorption proche de 800 nm.

Le domaine des UV rejoint celui de la lumière visible pour l'œil humain à $\lambda = 400$ nm ; en raison d'effets biologiques différents, ce domaine est subdivisé en UV-A (400 – 320 nm), UV-B (320 – 280 nm) et UV-C (280 – 10 nm). Le spectrophotomètre est du type UV 300 UV- visible spectromètre.

II.5.3.Calorimétrie à balayage Différentielle

La calorimétrie à balayage différentiel (Differential Scanning Calorimetry), noté DSC, est une technique qui mesure le changement d'état d'un échantillon en fonction de la température (étude de la structure et le comportement des matériaux lorsqu'ils sont soumis

à un cycle thermique). Elle permet de connaître les températures de transition vitreuse, cristallisation et fusion [12], la chaleur spécifique et le taux de cristallinité des polymères.

La DSC est basée sur la mesure de la quantité de chaleur absorbée ou dégagée par un composé subissant un changement d'état physique ou chimique. Ce changement d'état est initié par le chauffage ou le refroidissement de l'échantillon à vitesse constante. La figure II.9. présente un schéma simplifié du dispositif expérimental. Il s'agit d'un four constitué de l'échantillon à étudier et un matériau inerte qui sert de référence. Les capsules sont soumises à un programme contrôlé de température en fonction du temps. Un thermocouple situé en dessous de chaque capsule est relié à un ordinateur. Le système mesure la différence ΔT entre la température de l'échantillon T_E et celle de la référence T_R et les convertit en flux de chaleur.

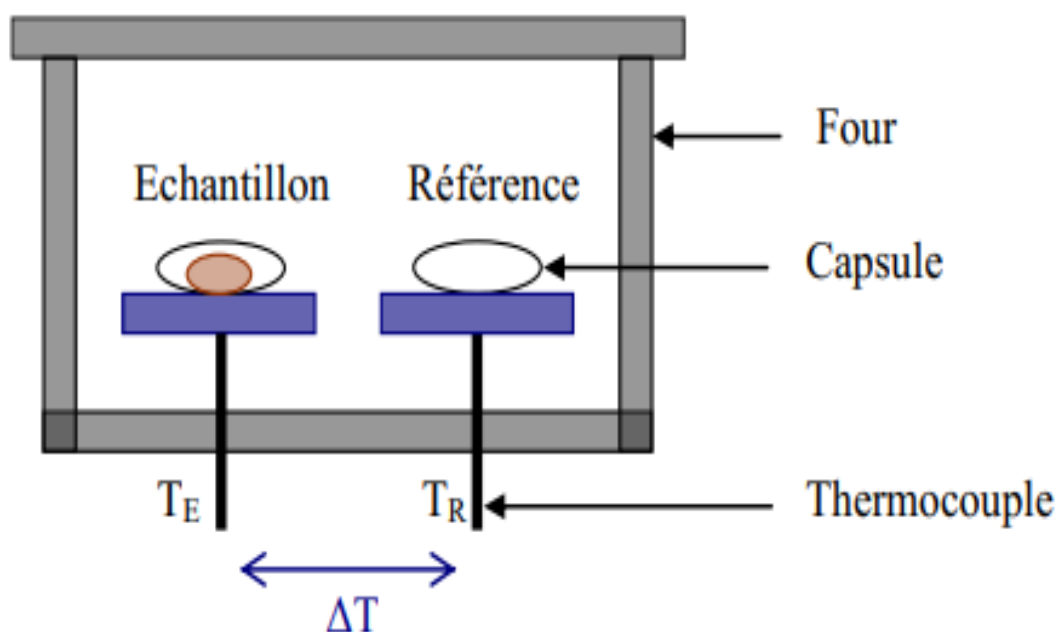


Figure II.9. Schéma représentatif du dispositif expérimental (DSC).

Les pics sont positifs ou négatifs, et présentent un effet exothermique ou endothermique respectivement.

Les phénomènes endothermiques et exothermiques changent de l'état physique des films minces ont été déterminés à l'aide d'une calorimétrie à balayage par diffraction (DSC) (Jupiter, STA 449 F3), le scan a été réalisé dans la plage de température de 35-350°C, avec une vitesse de 10°C/min à l'air libre.

II.5.4.L'Analyse Thermogravimétrique ATG

L'Analyse Thermogravimétrique (ATG) ou thermogravimétrie est une technique d'analyse qui consiste à mesurer la variation de masse d'un échantillon à l'aide d'une thermo- balance en fonction de la température (ou du temps) dans un milieu inerte (gaz inerte : Azote et Argon ou Hélium pour des essais à haute température) ou oxydant (dioxygène) [13]. Donc c'est une technique consiste à suivre en contenu la variation de la masse d'un échantillon en fonction du temps ou de la température lorsque la température de l'échantillon change de façon contrôlée dans une atmosphère déterminée.

La stabilité thermique des membranes PVA/PSSNa et PVC/MTOA sous atmosphère d'azote et la variation de la perte de poids des membranes en fonction de la température, ont été évaluée par analyse thermogravimétrique ATG. Les propriétés thermiques ont été mesurées à l'aide d'un appareil d'analyse thermogravimétrique (TGA PERKIN ELMER) dans lequel la plage de température était réglée de 25 à 500°C, avec une vitesse de chauffe de 10°C/min.

II.5.5.Le microscope électronique à balayage MEB

Le microscope électronique à balayage MEB utilise un fin faisceau d'électrons, émis par un canon à électrons. Des lentilles électromagnétiques permettent de focaliser le faisceau d'électrons sur l'échantillon.

L'interaction entre les électrons et l'échantillon provoque la formation d'électrons secondaires de plus faible énergie. Ils sont amplifiés puis détectés et convertis en un signal électrique. Ce processus est réalisé en chaque point de l'échantillon par un balayage du microscope. L'ensemble des signaux permet de reconstruire la typographie de l'échantillon et de fournir une image en relief.

La préparation des échantillons est contraignante. Ils doivent être déshydratés puis subir un traitement pour devenir conducteur (fixation des tissus, nettoyage). L'échantillon est ensuite placé sur le porte-objet.

La morphologie de surface des membranes a été observée au MEB (JEOL, JSM 6510 LV) et l'analyse a été opérée à une tension d'accélération de 30kV.

II.5.6.L'angle de contact

L'angle de contact est une mesure de la capacité d'un liquide à mouiller la surface d'un solide. La forme que prend une goutte sur une surface dépend de la tension superficielle du fluide et de la nature de la surface. À la frontière entre les gouttelettes et l'environnement gazeux, la tension superficielle provoque un contour courbe. Au bord de la goutte, là où le contour se confond avec la surface d'appui, l'angle de contact entre l'interface liquide / solide et la tangente à l'interface liquide / gazeux se forme.

Plusieurs méthodes existent pour mesurer l'angle de contact. Pour des angles assez grands, on peut prendre une photo du profil et en déduire l'angle. Pour plus de précision, et lorsqu'on mesure des angles $\Theta < \pi/4$, on utilise la méthode par réflexion : en éclairant une goutte par un faisceau laser parallèle, on crée un faisceau divergent dont l'ouverture est reliée à l'angle de contact. Pour des angles faibles, et une grande précision, on utilise une mesure interférentielle en étudiant les franges d'égale épaisseur engendrée par le coin de liquide. Enfin, une méthode moins précise, mais adaptée à la dynamique du mouillage, consistant à étudier la déformation de l'image d'une grille observée à travers le coin liquide.

La mesure de l'eau CA a été utilisée pour déterminer le caractère hydrophile ou hydrophobique des membranes préparées. Cette méthode consiste à déposer une goutte de liquide (dans la plupart des cas de l'eau) sur la surface de la membrane, cela a été fait à l'aide d'un goniomètre/tensiomètre Ram E-hart CA. L'examen de surface a été opéré à température ambiante et avec une humidité relative de $30 \pm 5\%$

II.5.7.Taux de gonflement

Les mesures du taux de gonflement (η) ont été faites à travers le poids de la membrane, la mesure était basée sur le calcul de la masse de la membrane à l'état sec et hydraté. Le taux de gonflement est exprimé en pourcentage :

$$\eta = \left[\frac{m_f - m_i}{m_i} \right] * 100 \quad \text{Équation (1)}$$

Où η est le taux de gonflement (%), et m_f et m_i sont respectivement le poids final et initial de la membrane (g).

II.6. Caractérisation électrochimiques des membranes

La Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE) est une technique d'analyse de puissante, elle est largement répandue dans différents secteurs de recherche telle que dans le génie électrique, électrochimie, micro-électronique, industrie pharmaceutique, etc.... Elle est aussi utile comme procédé pour le contrôle de qualité, et peut contribuer à l'interprétation des processus électrochimiques. D'un point de vue électrique, un système électrochimique peut être considéré comme un circuit électrique équivalent comprenant des éléments capacitifs, résistif et inductifs prenant en compte les phénomènes physiques qui s'y déroulent. Le résultat d'impédance est obtenu sous forme de graphe de Nyquist. Ainsi, il est possible de relier les résultats des mesures aux propriétés physique et chimique du matériau et cela à travers une modélisation de la réponse en fréquence de l'échantillon par des circuits électriques équivalents adaptés composés de résistances et condensateurs traduisant le caractère résistif ou capacitif du matériau [14].

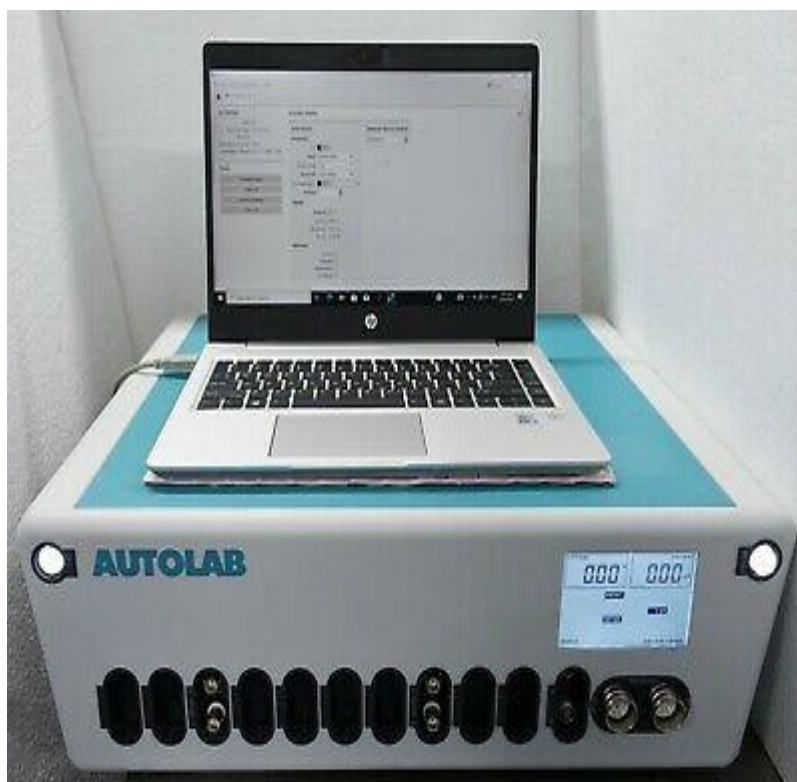


Figure II.10. Metrohm Autolab 302N

Les membranes ainsi préparées ont été caractérisées par mesures de la résistance interne R_{int} , conductivité ionique (σ). Et la polarisation pour mesurer la tension en fonction du courant (V vs I), et la puissance en fonction de la densité de courant (P vs I).

La résistance interne des membranes a été mesurée avec la méthode de spectroscopie d'impédance. La fréquence Analyse de la réponse (FRA) au début et à la fin (cellule décharge) a été inspecté à l'aide d'un instrument Volta-lab PGSTAT302N, Metrohm Autolab B.V. Les fréquences du fonctionnement ont oscillé de 1 MHz à 0,01 Hz avec 0,05 V perturbation d'amplitude dans une solution de NaCl à 5 %. On doit toutefois noter que les différentes étapes de mesure de l'impédance et des opérations en temps réel ont été opérées dans le NaCl et les bactéries solutions moyennes respectivement. En conséquence, les mêmes conditions des MFC exploitées dans la mesure d'impédance ont été appliquées. Cependant, le diagramme de Nyquist a été utilisé pour déterminer la résistance interne du système après application de la technique de spectroscopie d'impédance électrochimique. L'Équation (2) donne la relation entre le système d'impédance et la conductivité ionique :

$$\sigma = \frac{E}{R.S} \quad \text{Équation (2)}$$

Où σ est la conductivité ionique (S/cm-1), E l'épaisseur (cm), S la surface de la section (cm²) et R la résistance (Ω).



Figure II.11. Mesure des propriétés électrochimiques

Un diagramme de Nyquist a été utilisé pour déterminer la résistance interne du système après application de l'impédance électrochimique technique de spectroscopie. Les membranes ont été testées dans des MFC utilisant les eaux usées comme substrat. Une résistance fixe R_{ext} de $5k\Omega$ a été utilisée et le résultat a été enregistré. Un PEM a été utilisé dans MFC. Le cycle charge-décharge avec le temps donne la tension en fonction du courant (densité de courant) (V vs I), et la puissance (densité de puissance) en fonction de la densité de courant (P vs I).

La courbe de puissance a été utilisée pour déterminer la résistance interne.

Il a commencé à Open Circuit Voltage (OCV), la pente est égale à la résistance interne dans le cas d'une courbe de polarisation linéaire.

$$E_{cell} = OCV - IR_{int} \quad \text{Équation (3)}$$

Où E_{cell} , I et R_{int} sont la tension de la cellule, la densité de courant, et la résistance interne respectivement.

Les courbes de polarisations ont été utilisées pour déterminer les différents paramètres électrochimiques. La puissance et la densité de courant.

Références bibliographiques

- [1] Allinger, cava, johnson, de jongh, le bel et stevens. Chimie organique (application). Ed. Mc GRAW-HILLV3, (1984).
- [2] C.A. Breskin, modern plastics encyclopaedia, 40(1963) ,300-302.
- [3] G. Odian, principles of polymerisation, polytechnic, 823, (1994).
- [4] <https://www.sigmaaldrich.com>. Consulté le 20-11-2019.
- [5] M. Halpern, PTC Organics inc.
- [6] H. Chirowodza, Synthesis and characterization of cationically and anionically modified poly (vinyl alcohol) microfibrils , thèse de doctorat. Université Stellenbosch, Afrique du Sud, (2009).
- [7] M. J. Salar-Garcia, V. M. Ortiz-Martinez, A. P. de los Rios, and F. J. Hernandez-Fernandez, Energy, 89, 648–654, (2015).
- [8] Y. Tran and P. Auroy, Synthesis of poly (styrene sulfonate) brushes, J. Am. Chem. Soc, 23(16), 3644–3654, (2001).
- [9] F.A. Batzias, D.K. Sdiras, Journal of Hazardous Materials, 149, 8–17, 2007.
- [10] Z. Osman, A.K. Arof, Electrochimica Acta, 48, 993-999, (2003).
- [11] The Fundamental Rotational-Vibrational Band of CO and NO, H.H.R.Schor et E.L. Teixeira - J. Chem. Ed.
- [12] A.R.West, Solid state Chemistry and its applications, 3rd Edition, John Wiley, Chichester, (1984).
- [13] G. Hsiue, W. Kuo, Y. Huang, R. Jeng, 41, 2813-2825, (2000).
- [14] C.Gabrielli, méthodes électrochimiques mesures d'impédances, revue, 21(3), (1998).

Chapitre 3 Résultats et discussions

III.1. Caractérisations structurales des membranes

III.1.1. Spectromètre Infra rouge à transformée de Fourier (IRTF)

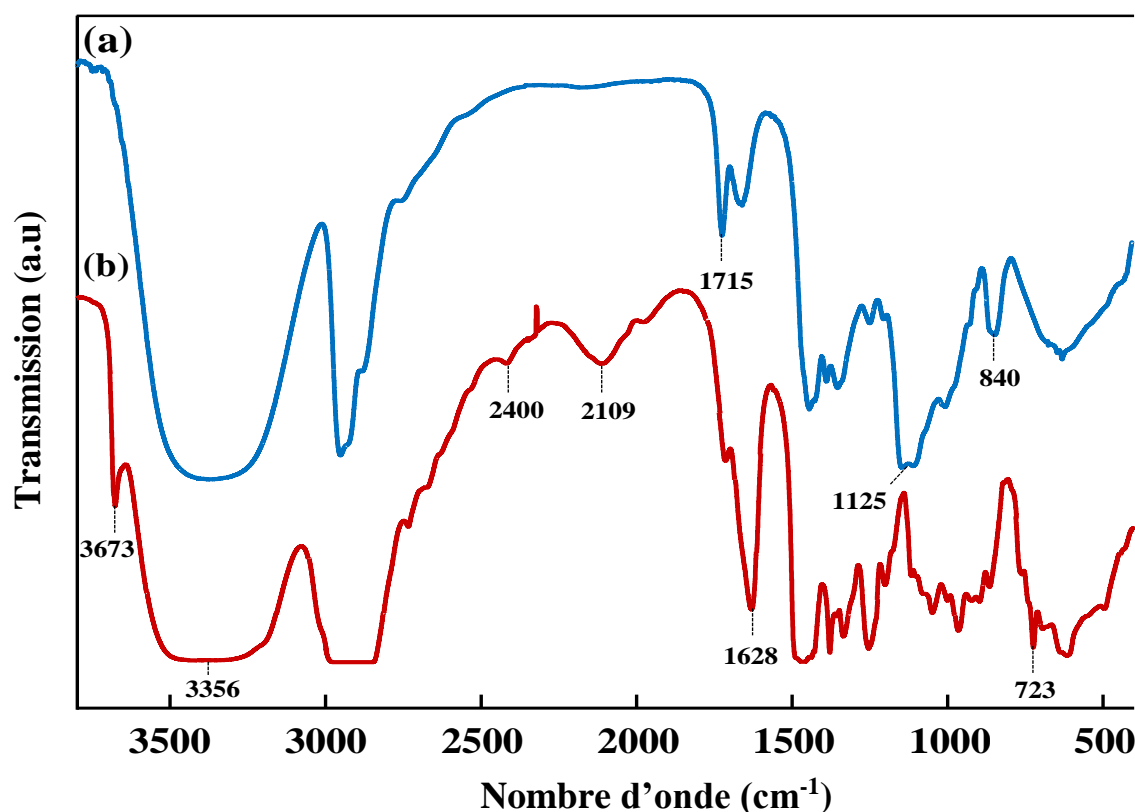


Figure III.1. Spectres de IRTF de (a) PSSNa/PVA membrane et (b) PVC/MTOA membrane

Le PVA-PSSNa a été obtenu à partir de la réaction de PVAPSSNa et de GLA. Les spectres IRTF ont confirmé la structure chimique. La figure III.1 montre les spectres IRTF de PVA-PSSNa. La bande très large qui apparaît à 3356cm⁻¹ est liée à la vibration d'étirement des groupes hydroxyle des chaînes PVA. La bande 2931cm⁻¹ est attribuée aux alcanes, et les bandes ester sont enregistrées à 1715cm⁻¹ et 1435cm⁻¹. Les vibrations symétriques et les vibrations d'étirement asymétriques dues au groupe sulfonique sont situées respectivement à 1125cm⁻¹ et 1240cm⁻¹. La large bande à 1125 cm⁻¹ indique la liaison de l'anion sulfonique avec le cycle phényle. De plus, les groupes fonctionnels aromatiques des propriétés électriques PSSNa sont situés à 840 cm⁻¹.

Dans les spectres IRTF de la membrane PVC/MTOA, la bande située à 3673cm^{-1} est associée à un alcool libre fort lié à une interaction de liaison entre PVC et MTOA en présence du THF comme agent solvant.

Les bandes localisées à $3000\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$ présentent une déformation amine du MTOA. Une bande C-H d'alcane forte est située à 2896cm^{-1} par rapport au PVC. Les groupements ammonium sont situés à 2400cm^{-1} . Les groupements alcènes sont observés à 2109cm^{-1} , la bande enregistrée à 965cm^{-1} confirme l'existence de l'alcène. L'apparition d'une large bande d'absorption à 1628cm^{-1} était liée au N-H lié, les bandes à 1460cm^{-1} et 1248 cm^{-1} indiquaient respectivement les liaisons C-H et C-C, un groupement alcool était localisé à 1378cm^{-1} , et le chloroalcane C -Cl était situé à 723cm^{-1} [1-2].

III.1.2. La spectroscopie Ultra-Violet (UV-visible)

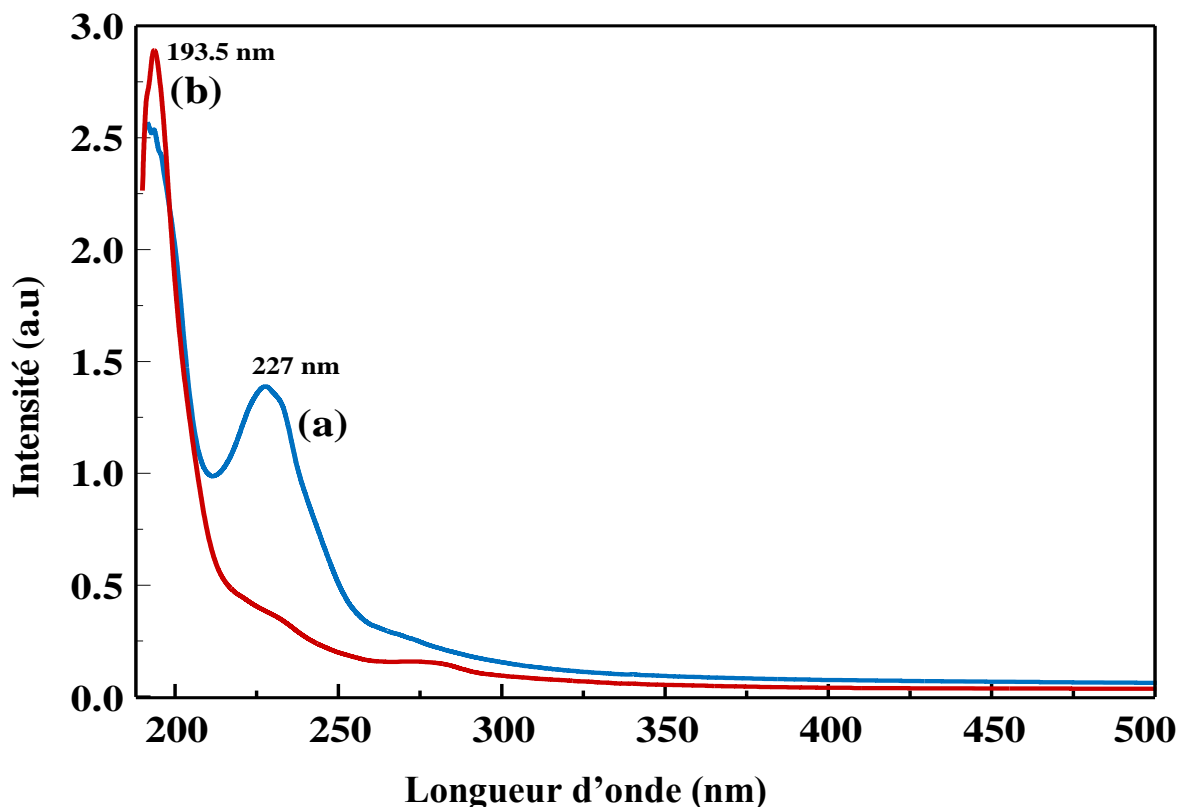


Figure III.2. Spectres UV visibles des membranes (a) PSSNa/PVA et (b) PVC/MTOA

Les spectres UV du PVA/PSSNa et du PVC/MTOA sont présentés à la figure III.2. Les principaux pics sont situés à 227-93,5 nm et sont respectivement attribués au PVA/PSSNa et au PVC/MTOA, ce qui indique une interaction significative entre les polymères, alors qu'aucune séparation de phase a été constatée.

III.1.3. Calorimétrie à balayage Différentielle (DSC)

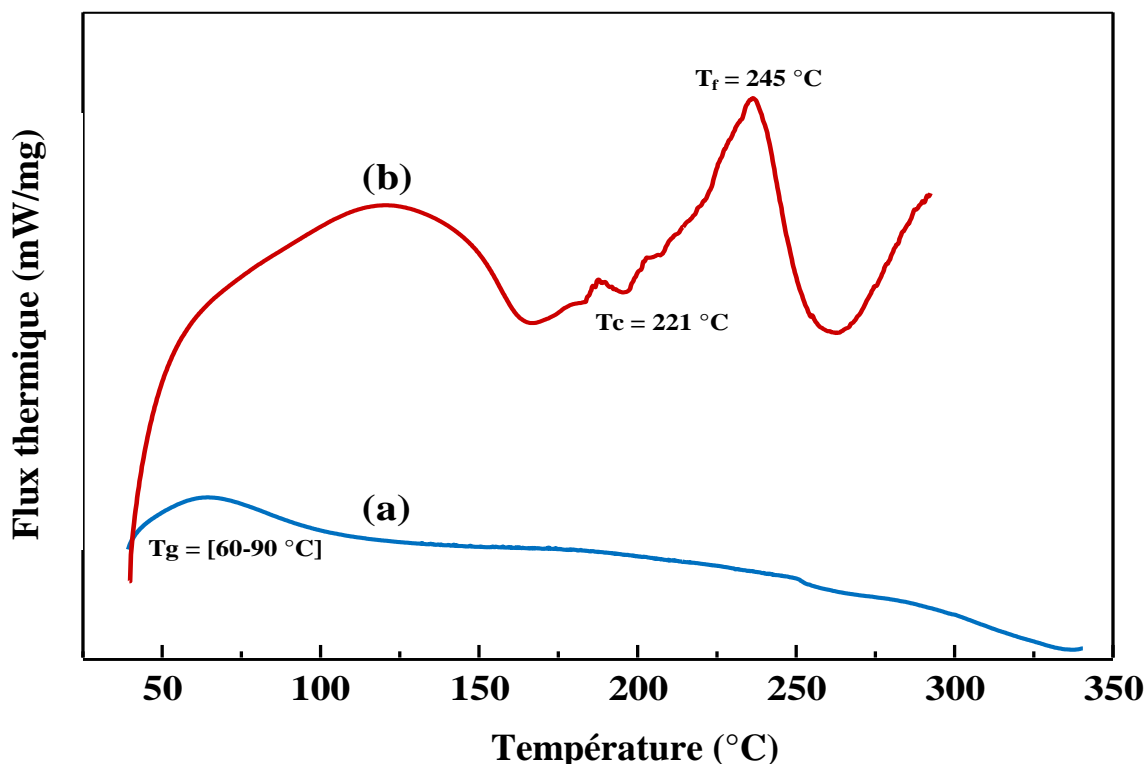


Figure III.3. (a) courbe de DSC du mélange PVA/PSSNa et (b) courbe de DSC du mélange PVC/MTOA

Comme mentionné ci-dessus, le mélange était stable et à une bonne miscibilité entre les polymères, ainsi aucune séparation de phase visible entre le PVA et le PSSNa n'a été détectée. Ceci confirme les résultats de morphologie obtenus par MEB. De plus, les thermogrammes ont révélé une seule température de transition vitreuse (T_g) du mélange dans la plage de 60 à 90°C, ce qui indique la miscibilité totale des polymères. Sur la courbe DSC obtenue sur membrane PVC/MTOA, on remarque un brusque changement de transfert de chaleur à 165,5°C. Cela peut s'expliquer par la forme irrégulière des

échantillons, le liquide ionique étant plus souple que le PVC, se traduit par une membrane souple par rapport à la membrane PVA/PSSNa. Le deuxième pic endothermique à 221°C lié à la température de cristallisation (T_c) correspond à la réaction secondaire et à la décomposition de la membrane tandis que le troisième pic à 245°C correspond à la température de fusion. A haute température toutes les interactions entre les chaînes sont rompues.

III.1.4.L'Analyse Thermogravimétrique (ATG)

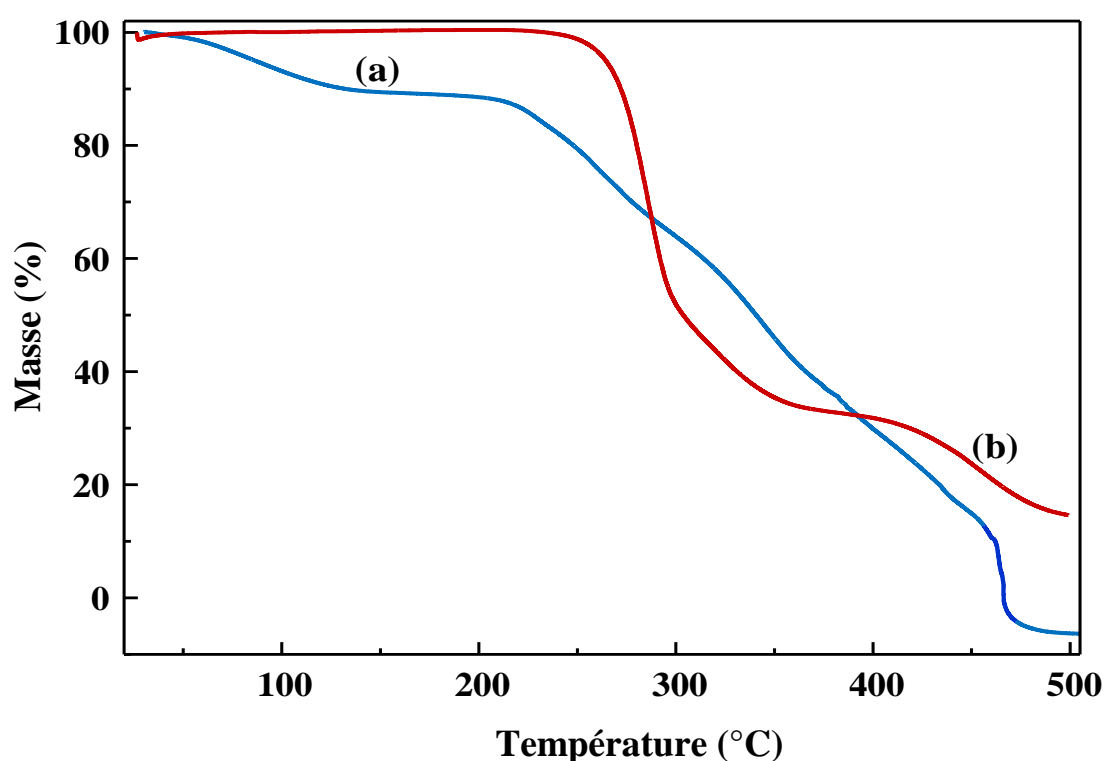


Figure III.4. (a) courbe ATG du mélange PVA/PSSNa et (b) courbe ATG du mélange PVC/MTOA

Le thermogramme montre une dégradation typique en trois étapes de PVA/PSSNa. Une petite perte de poids a été observée à environ 61°C due à l'évaporation de l'eau physisorbée. La seconde perte de poids, survenue entre 217 et 462°C, correspond à la dégradation du PVA/PSSNa. La troisième perte de poids, au-dessus de 465°C, était due à la décomposition des squelettes des matériaux. Les courbes ont montré un schéma de dégradation typique en deux étapes de la membrane PVC/MTOA. Aucune perte de poids évidente n'a été observée jusqu'à 250°C. La perte de poids enregistrée entre 253 et 415°C

correspond à la dégradation du PVC, alors que la deuxième perte de poids dans la gamme 415-495°C est due à la décomposition du MTOA.

III.1.5. Le microscope électronique à balayage (MEB)

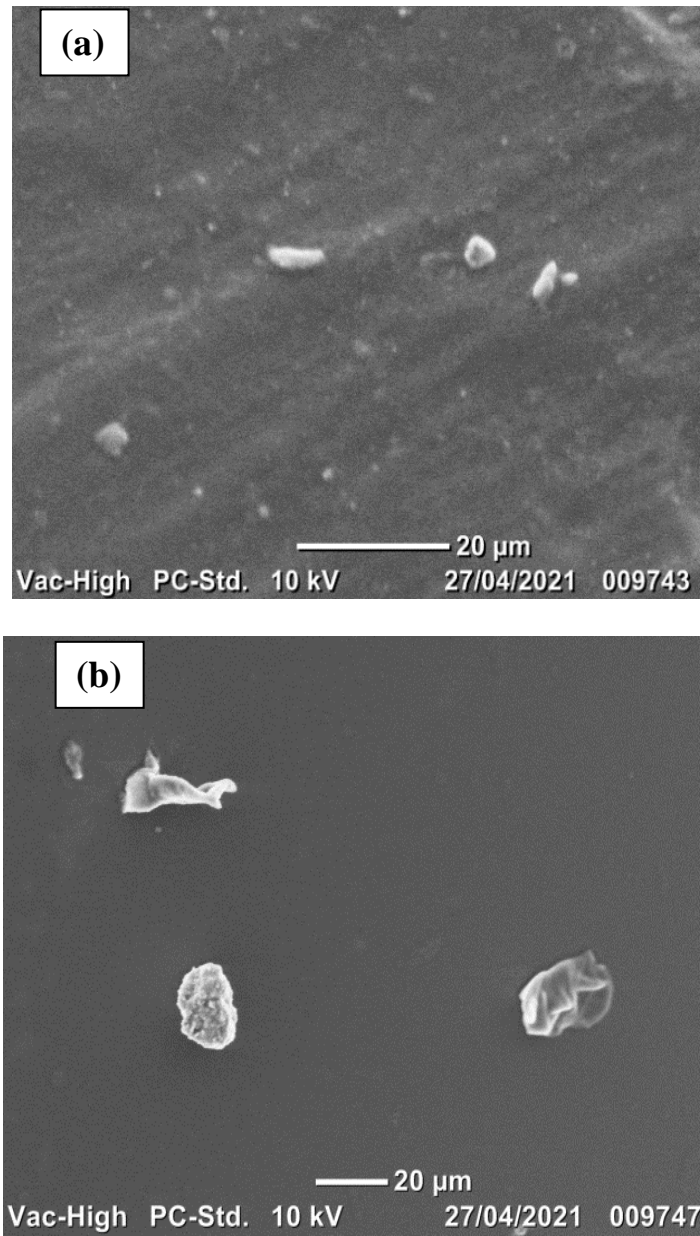


Figure III.5. (a) Microscopie électronique à balayage du PVA/PSSNa, (b) Microscopie électronique à balayage du PVC/MTOA

Comme on peut le voir sur la figure III.5, aucune séparation de phase n'a été observée pour les membranes préparées. Le PVA/PSSNa présente une bonne combinaison entre les deux polymères et une surface homogène. La membrane PVC/MTOA présente également une surface non poreuse lisse et homogène. Les membranes obtenues sont transparentes et présentent une bonne clarté, impliquant une bonne compatibilité entre le liquide ionique et le polymère.

Cela conduit à plus de surface de contact et plus de compatibilité pour former un biofilm (dans lequel la charge ionique est produite car elle est formée avec les bactéries présentes dans le milieu).

III.1.6. Angle de Contact (AC) et le Taux de gonflement

L'hydrophilie des membranes a été évaluée à l'aide de la technique de l'AC à l'eau. On peut noter que pour PVA/PSSNa membrane les valeurs variaient de 35,6° à 36,9°, tandis que pour Membrane PVC/MTOA, les valeurs d'angle de contact variaient de 12,3° à 12,7°.

Tableau III.1. L'angle de contact et le mesure du taux de gonflement des membranes PVA/PSSNA- PVC/MTOA

Membrane	Angle de Contact (°)	Taux de gonflement (%)
PVA/PSSNA	35.6-36.9	78.38
PVC/MTOA	12.3-12.7	86.07

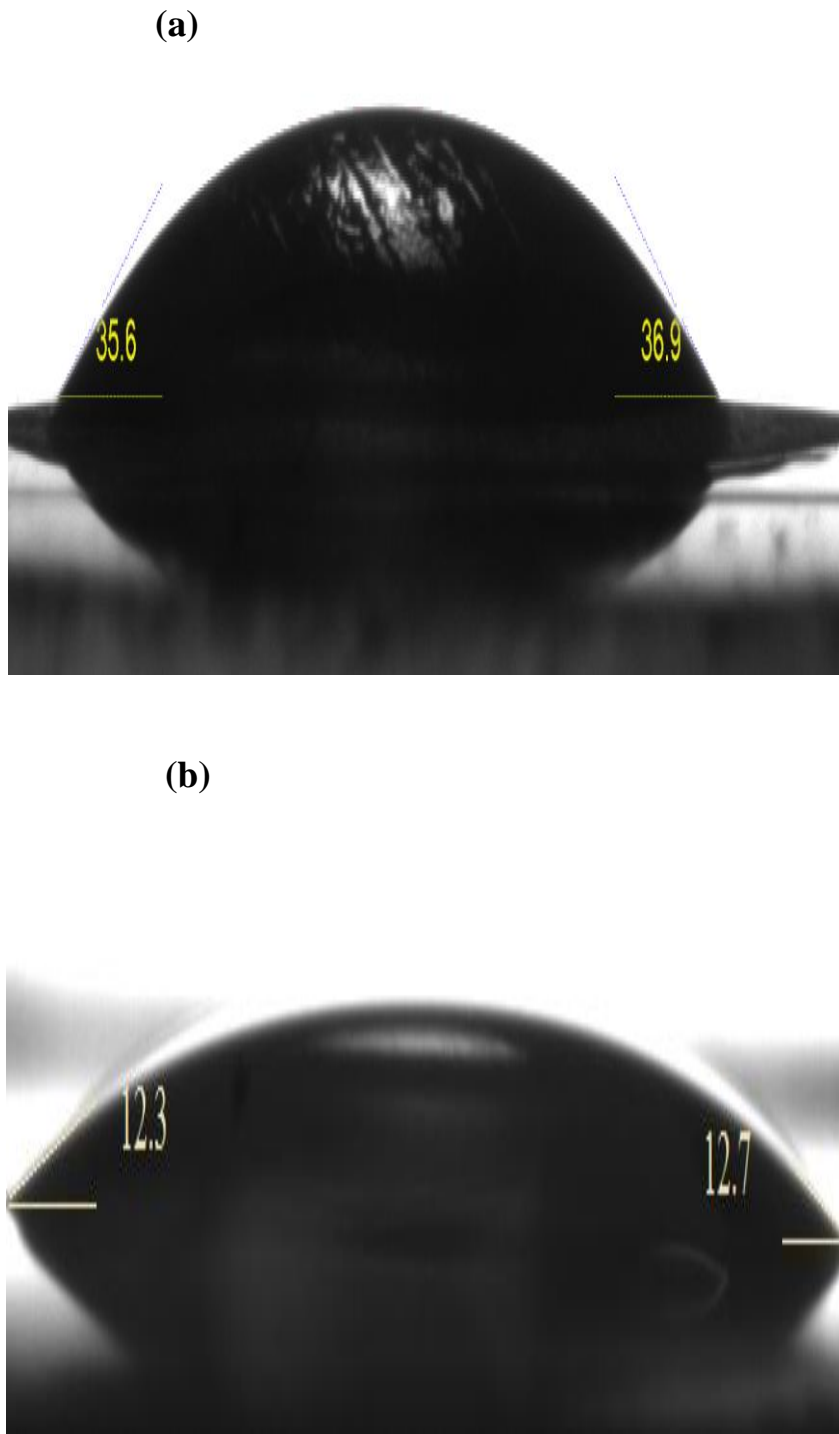


Figure III.6. (a) Angle de contact avec l'eau du PVA/PSSNa, et (b) Angle de contact avec l'eau du PVC/MTOA

Les polymères contenant des groupes acides sulfonique transportent les protons via le mécanisme véhiculaire, en s'appuyant sur la présence de la membrane aqueuse PVA/PSSNa. L'adsorption d'eau de la membrane PVC/MTOA est attribuée au groupe liquide ionique. Le tableau I résume les valeurs de CA et de taux de gonflement des membranes PVA/PSSNa et PVC/MTOA, il confirme les résultats observés sur la figure III.6.

L'absorption d'eau des deux membranes a été étudiée en immergeant les membranes dans une solution désionisée. Le poids des membranes a été mesuré avant et après immersion. Les membranes montrent que l'absorption d'eau était élevée en raison de la mobilité des molécules d'eau. L'absorption d'eau élevée améliore le taux de gonflement des membranes PVA/PSSNA ($\eta = 78 \%$) et PVC/MTOA ($\eta = 86 \%$). Le problème rencontré est que les membranes ne reviennent jamais à leur état initial après avoir été immergées dans l'eau. Par conséquent, les membranes ont une bonne absorption d'eau, ce qui augmentera la conductivité protonique.

III.2.caractérisations électrochimiques des membranes

III.2.1. Mesure de la résistance interne des membranes

La figure III.7 montre les parcelles de Nyquist pour les membranes supportées, basées sur PVA/PSSNa et PVC/MTOA. Les valeurs de la résistance interne et de la conductivité ionique sont données dans le tableau III.2. Les valeurs de résistance interne sont respectivement de 54,12 et 350 Ω pour PVA/PSSNa et PVC/MTOA. Ces valeurs confirment la conductivité élevée de la membrane PVA/PSSNa.

Tableau III.2. Les caractérisations nécessaires des membranes

Membrane	Epaisseur (μm)	Surface (cm^2)	résistance Interne (Ω)	Conductivité Ionique (S cm^{-1})
PVA/PSSNa	301	0.785	54.12	$1.02 \cdot 10^{-4}$
PVC/MTOA	230	0.785	350	$8.37 \cdot 10^{-6}$

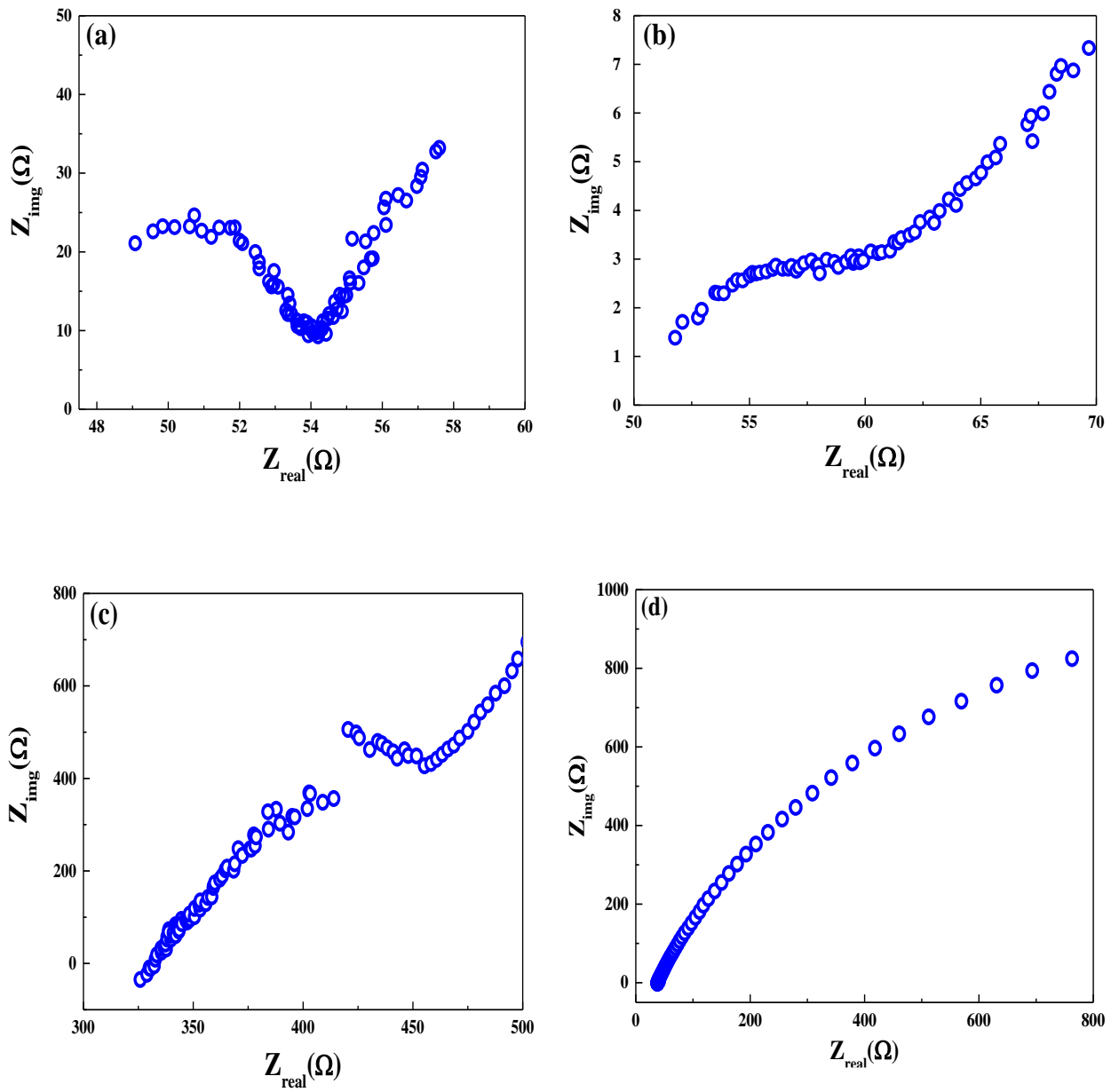


Figure III.7. Analyse de la réponse en fréquence de la membrane basée sur (a,b) la membrane PVA/PSSNa et (c,d) la membrane PVC/MTOA

Après la décharge des cellules, on a remarqué que la résistance interne était d'environ 62Ω pour la PVA/PSSNa membrane. Presque aucune différence dans la résistance interne valeur avant et après la détection du test, tandis que dans le cas de membrane PVC/MTOA, la résistance interne a significativement augmenté à la fin du test (1200Ω). Cette différence peut être liée au vieillissement de la membrane. Les conductivités ioniques des membranes PVA/PSSNa et PVC/MTOA sont respectivement $1,02 \times 10^{-4}$ et $8,37 \times 10^{-6}$ S/cm. PVA/PSSNa présente des conductivités protoniques par rapport au PVC/MTOA (voir Tableau III.2).

Transfert élevé d'électrons de la chambre anodique vers la cathode conduit à un courant élevé. Le potentiel d'anode doit être faible et le potentiel de cathode doit être élevé afin d'avoir une performance maximale de la pile à combustible. Les activités métaboliques du biocatalyseur et la dissipation d'énergie respective peuvent affecter le potentiel anodique. Dans une bio-pile, les bactéries drainent leurs électrons vers l'anode.

III.2.2. Les propriétés électriques des différentes membranes

III.2.2.Utilisant l'eau usée avec une résistance externe fixée

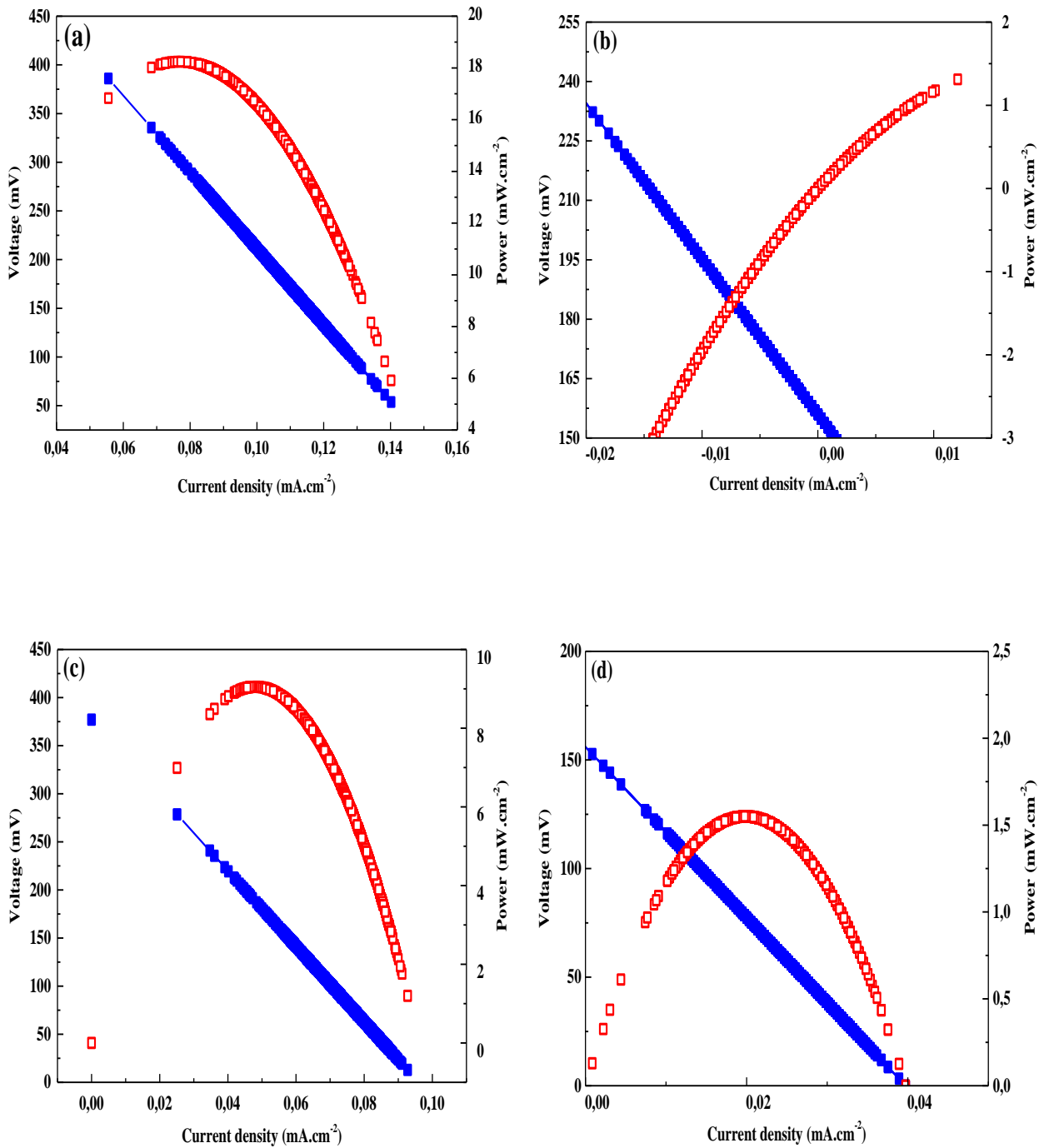


Figure III. 8. Courbes de polarisation du MFC utilisant différentes membranes (utilisant les eaux usées)

III.2.2.2. Utilisant un milieu chimique avec une résistance externe fixée

La figure III.8 montre la courbe de polarisation des MFC remplis d'eaux usées. Les deux courbes décrivent la tension et la puissance en fonction de la densité de courant pour identifier la densité de puissance de sortie maximale des MFC. La tension en circuit ouvert obtenue était de 604 mV pour le PVA/PSSNa et de 156 mV pour le PVC/MTOA (tableau III.3). La figure III.9 montre la courbe de polarisation des MFC remplis de milieu. La puissance et la densité de courant ont augmenté après quatre semaines dans le cas de la membrane PVC/MTOA mais la tension a diminué dès la première semaine. Les valeurs maximales ont été obtenues au cours de la deuxième semaine d'utilisation du support et étaient de 9,64 mw/cm² de puissance et de 0,10 mA/cm² de densité de courant.

Tableau III.3. Les propriétés électriques des membranes

Membrane	Résistance externe (k Ω)	OCV (mV)	Maximum Puissance (mW.cm ⁻²)	Maximum Tension (mV)	Maximum Densité de courant (mA.cm ⁻²)
PVA/PSSNa		604	18.24	386.02	0.14
		377	9.05	278.49	0.09
	5	341	6.25	239.78	0.09
		342	6.98	239.78	0.09
		300	4.98	205.38	0.08
PVC/MTOA		156	1.50	422.58	0.04
		156	1.55	450.54	0.04
	5	198	2.50	212.9	0.05
		389	9.64	212.9	0.10
		292	5.26	119.75	0.07

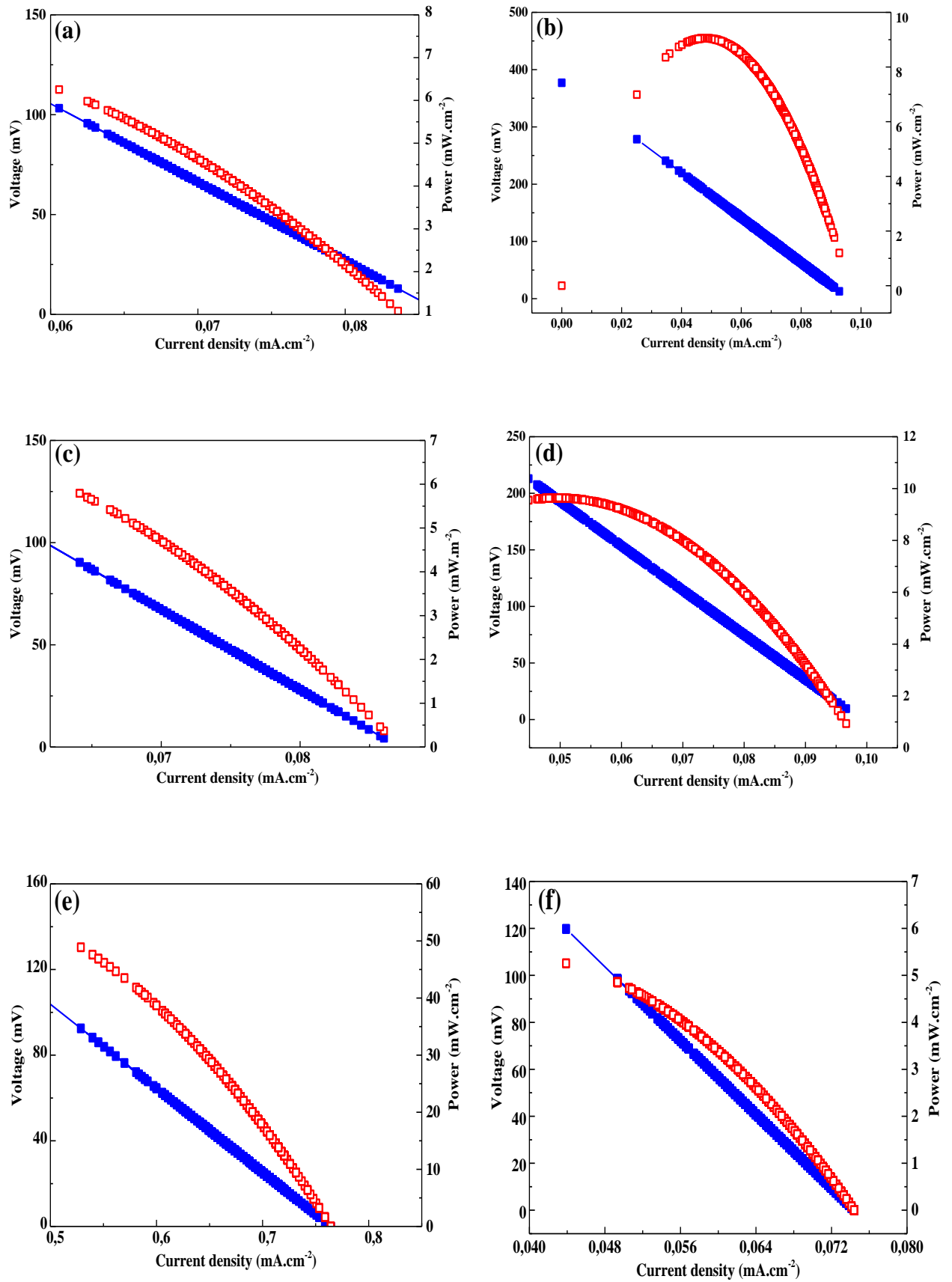


Figure III.9. Courbes de polarisation du MFC avec différentes membranes (avec le médium)

En ce qui concerne la membrane PVA/PSSNa, les valeurs maximales ont été observées au cours de la première semaine et elles étaient d'environ 18,24 mw/cm² de puissance et 0,14 mA/cm² de densité de courant. La cellule a diminué ensuite et cette diminution de la production d'énergie peut être liée à la structure et à l'effet de la résistance interne des deux membranes : la membrane PVC/MTOA est plus souple (du point de vue mécanique) et plus résistante (du point de vue électrique) que la membrane PVA/PSSNa. Cette différence aura un impact sur le biofilm formé, tandis que le PVA/PSSNa sera plus efficace dans la production d'électricité. En conséquence, le transfert d'électrons de la chambre anodique vers la cathode diminue en fonction du bio-film formant les résistances électriques des électrodes, de la résistance interne de la membrane et de l'électrolyte, des chutes de puissance dues aux pertes ohmiques croissantes, et de l'électrode sur potentiels au point où plus aucune puissance n'est produite [3-4].

III.3.L'effet du changement de la chambre anodique et le changement des résistances externes sur les propriétés électriques

III.3.1.La résistance 10 k Ω

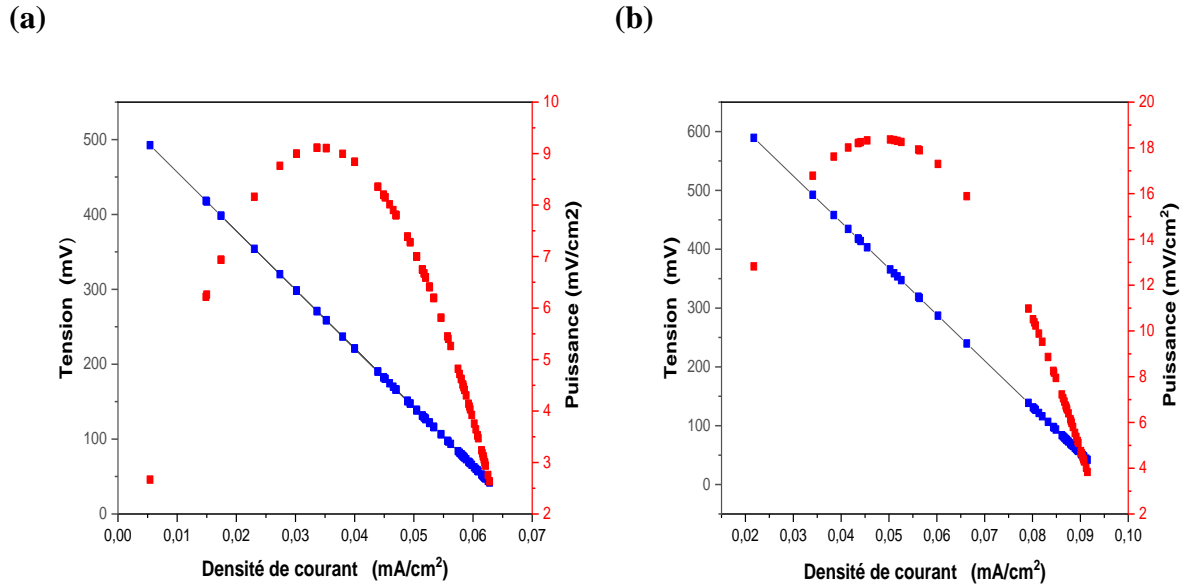


Figure III.10. Courbes de polarisation avec une résistance externe 10 k Ω (a)PVC/MOTA (b) PVA/PSSNa

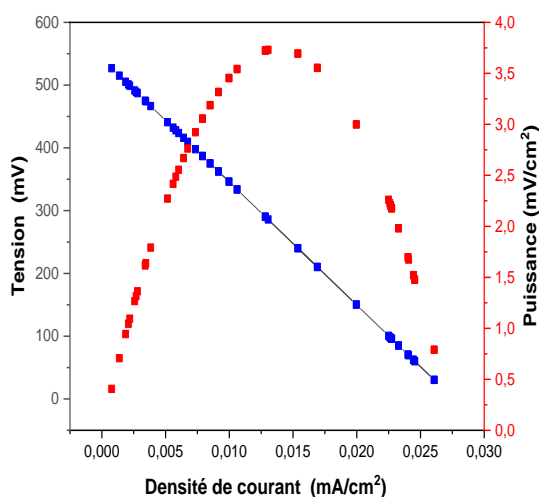
Dans ce cas la résistance utilisée été 10 k Ω , on a remarqué que la puissance été 18.37-9.11 mW.cm⁻² de la membrane PVA/PSSNa, PVC/MOTA respectivement. La figure .III.10. représente la polarisation des deux membranes utilises, les résultats sont trouvé dans le tableau III.4 la densité de courant été 0.09-0.06 mA.cm⁻² du PVA/PSSNa PVC/MOTA membrane.

Tableau III.4. Les propriétés électriques de la résistance 10 k Ω

Membrane	Résistance externe (k Ω)	OCV (mV)	Maximum puissance (mW.cm ⁻²)	Maximum de voltage (mV)	Maximum densité de courant (mA.cm ⁻²)
PVC/MTOA		535	9.11	492.47	0.06
PVA/PSSNa	10	760	18.37	589.25	0.09

III.3.2.La résistance 25 k Ω

(a)



(b)

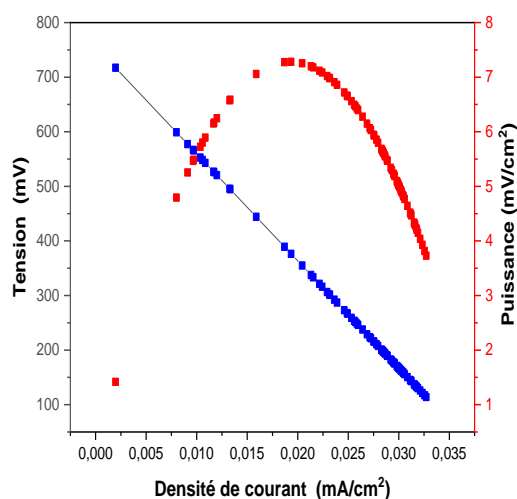


Figure III.11. Courbes de polarisation avec une résistance externe 25 k Ω (a)PVC/MOTA (b) PVA/PSSNa

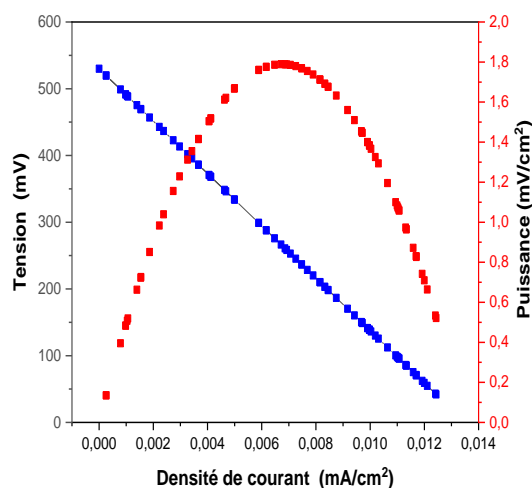
Tableau III.5. Les propriétés électriques de la résistance 25 k Ω

Membrane	Résistance externe (k Ω)	OCV (mV)	Maximum puissance (mW.cm ⁻²)	Maximum de voltage (mV)	Maximum densité de courant (mA.cm ⁻²)
PVC/MOTA	25	542	3.73	539.78	0.03
PVA/PSSNa	25	756	7.28	717.2	0.03

La figure III.11 montre les différents paramètres électriques des deux membranes, cette fois avec la résistance externe 25 k Ω les résultats sont résumés dans le tableau III.5 qui montre toujours les meilleures propriétés de la membrane PVA/PSSNA. Les résultats obtenus confirment l'intensité de la membrane PVA/PSSNA du côté électrique.

III.3.3. La résistance 50 k Ω

(a)



(b)

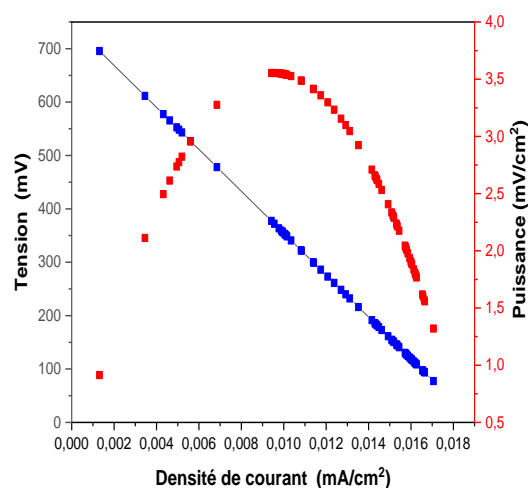


Figure III.12. Courbes de polarisation avec une résistance externe 50 k Ω (a)PVC/MOTA (b) PVA/PSSNa

Dans la figure III.12 les résultats sont le même on observe une diminution des propriétés électrique lors de l'augmentation de la résistance externe. La membrane

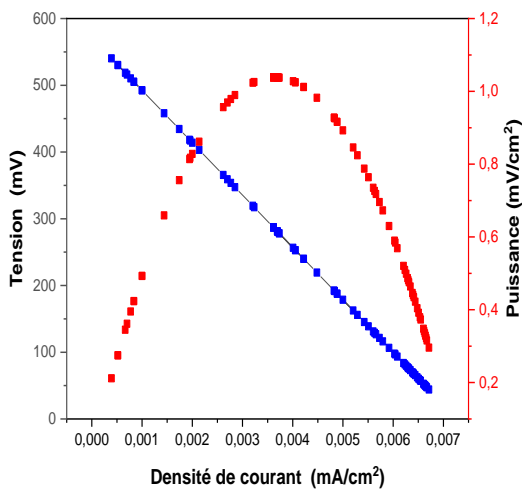
PVA/PSSNa présente les meilleures valeurs comparant par la PVC/MOTA membrane, indiqué dans le tableau III.6.

Tableau III.6. Les propriétés électriques de la résistance 50 k Ω

Membrane	Résistance externe (k Ω)	OCV (mV)	Maximum puissance (mW.cm ⁻²)	Maximum de voltage (mV)	Maximum densité de courant (mA.cm ⁻²)
PVC/ MOTA	50	530	1.79	519.78	0.01
PVA/ PSSNa	50	747	3.55	695.44	0.02

III.3.4. La résistance 100 k Ω

(a)



(b)

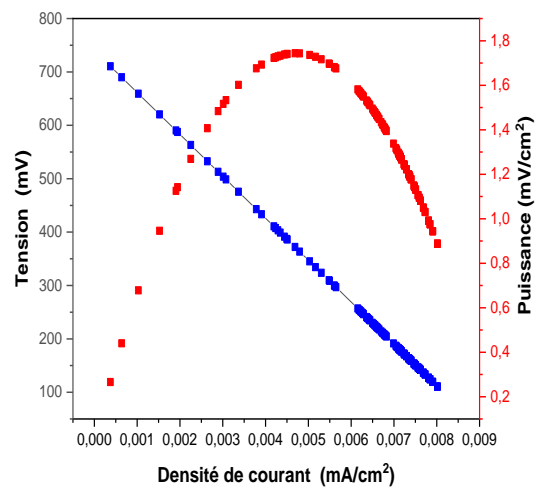


Figure III.13. Courbes de polarisation avec une résistance externe 100 k Ω
(a)PVC/MOTA (b) PVA/PSSNa

La puissance été diminué de façon remarquable pour les deux membranes, parce que la résistance externe été très grand. Les courbes de polarisation pour la résistance 100 k Ω ont été montré dans la figure III.13, et le tableau III.7.

Tableau III.7. Les propriétés électriques de la résistance 100 k Ω

Membrane	Résistance externe (k Ω)	OCV (mV)	Maximum puissance (mW.cm⁻²)	Maximum de voltage (mV)	Maximum densité de courant (mA.cm⁻²)
PVC/MTOA	100	571	1.03	530.25	0.06
PVA/PSSNa	100	740	1.74	710.62	0.008

Dans la membrane de PVC/MOTA elle-même, la puissance maximale 9.11 mW.cm⁻² a été observée lors de l'utilisation de la résistance externe 10 k Ω , la densité de courant été maximale dans les deux résistances 10-100 k Ω , elle été 0.06 mA.cm⁻². IL a été remarqué que la puissance diminue avec l'augmentation de la résistance externe. La figure III.7 montre que la diminution est due à l'augmentation de la résistance interne de la membrane. Elle perde ces capacités en fonction de temps.

Pour la membrane de PVA/PSSNa, la puissance maximale observé été 18.37 mW.cm⁻², observé avec la valeur 10 k Ω de la résistance externe.

On remarque aussi que la nourriture des bactéries par le milieu chimique est plus efficace que la méthode utilisant le sucre.

Par comparaisant entre les deux membranes et comme il a été observé ; la membrane PVA/PSSNa présente la maximale des propriétés électriques, non seulement avec le changement des résistances externe, mais aussi avec le changement de la méthode de la nourriture des bactéries.

Références bibliographiques

- [1] R. M. Silverstein, G. C. Bassler, and C. T. Morrill, Spectrometric identification of organic compound, 3d ed. New York, NY, USA : Wiley, (1974).
- [2] S. Chaibi, D. Benachour, M. Merbah, M. Esperanza Cagiao, and F. J. Balta Calleja, "The role of crosslinking on the physical properties of gelatin based films," Colloid and Polymer Science, 293(10), 2741–2752, (2015).
- [3] D. Chalal, R. Garuz, D. Benachour, J. Boucle, and B. Ratier, "Influence of an electrode self-protective architecture on the stability of inverted polymer solar cells based on P3HT: PCBM with an active area of 2cm²," Synthetic Metals, 212, 161–166, (2016).
- [4] M. Hafani, M. A. Chemrak, M. Djennad, and D. Benachour, "Formulation and characterization of a new PET-based membrane for methane gas dehydration," Polymer-Plastics Technology and Materials, 60(15), 1605–1619, (2021).

Conclusion générale

Le travail de cette thèse a eu pour objet la synthèse et la caractérisation des membranes protoniques à base de polymère pour les piles à combustibles, en particulier dans la pile à combustible microbienne (PACM).

Notre travail consistait en une étude de la caractérisation structurale et détermination des différents paramètres électriques des membranes synthétisées. Ces membranes ont, par la suite, été testées en vue de leur application dans la pile à combustible microbienne.

Premièrement, une étude bibliographique des piles à combustibles a été réalisée, pour les bien comprendre et maîtriser leurs différentes propriétés ainsi que leurs paramètres nécessaires du côté électrique. Puis, la seconde partie explique la fabrication des deux types de membrane pour l'utilisation dans la PACM, la première membrane était à base de poly (vinyle chlorure) (PVC) mélangé avec le liquide ionique méthyle tri octyle ammonium chloride (MTOA) utilisant le tétrahydrofurane (THF) comme un solvant, et la deuxième membrane à base de poly (vinyle alcool) (PVA) avec le poly styrène sulfoné (PSSNa)/glutaraldéhyde (GLA). Dans cette partie, sont détaillés tous les tests de caractérisation appliquée sur les membranes. Dans la troisième partie, on a caractérisé les deux membranes par différentes techniques, de structure morphologique et thermique IRTF, MEB, ATG, DSC, AC et le taux de gonflement. En plus, des caractérisations électrochimiques, la spectroscopie d'impédance, la conductivité ionique et les courbe de polarisations ont aussi été effectuées.

Les résultats obtenus par l'IRTF montrent la présence des interactions entre les composés utilisés dans la préparation des deux membranes. Pour la membrane PVC/MOTA une bande est associée à un alcool libre fort lié à une interaction de liaison entre PVC et MTOA située à 3673cm^{-1} , la bande située à 1125cm^{-1} indique la liaison de l'anion sulfonique avec le cycle phényle, elle confirme donc la présence des interactions entre le PVA/PSSNa. Les résultats d'interaction sont confirmés aussi par la courbe de l'UV-visible qui montre qu'il n'y a ni séparation de phases ni interactions significatives entre les composants.

La remarque observée dans le thermogramme DSC, indique que le mélange était stable. Ces résultats sont observés pour la membrane PVA/PSSNa. Mais pour la membrane PVC/MOTA, plusieurs pics ont été observés, cette membrane montre une souplesse

intéressante. Au-delà de la température 350°C toutes les interactions entre les chaînes disparaissent.

La décomposition des membranes PVA/PSSNa et PVC/MTOA montre deux différents comportements. La membrane PVA/PSSNa se décompose en trois étapes, tandis que la membrane PVC/MTOA se décompose en deux étapes. Les deux membranes résistent à la chaleur, et les squelettes des matériaux se décomposent à une haute température d'environ 465°C.

Les figures obtenues par le MEB expliquent la bonne miscibilité des polymères, et le chevauchement entre les surfaces des matériaux, qui conduisent à une bonne membrane possédant une surface grande et lisse, pour atteindre le but fixé qui est de fabriquer une membrane avec un biofilm qui serait la zone de contact entre les composants de la PACM.

Les résultats de l'AC et le taux de gonflement peuvent être résumés comme suit : les groupes acides sulfonique sont les responsables du transport des protons via le mécanisme composé le cas de PVA/PSSNa et il est attribué au groupe liquide ionique dans la membrane PVC/MTOA. Les membranes montrent une absorption d'eau élevée en raison de la mobilité des molécules d'eau qui vont améliorer le taux de gonflement des membranes.

Du point électrochimique, la membrane PVA/PSSNa a montré une faible résistance interne et une conductivité ionique élevée par rapport à la membrane PVC/MTOA qui montre un temps de décharge plus grand et une souplesse remarquable. L'utilisation de l'eau usée donne de bonnes valeurs des propriétés électriques des deux membranes, par comparaison avec le milieu chimique. Les bactéries vivent dans l'eau usée, et leur concentration sera plus grande que dans le milieu chimique. Les propriétés électriques de la pile sont inversement proportionnelles aux résistances externes utilisées.

Perspectives

Ce type de travail est très riche, il relie plusieurs domaines : les polymères, l'électrochimie et la biologie, et pourrait s'inscrire dans une étude plus globale pour laquelle quelques perspectives de recherche peuvent alors être proposées.

Comme travaux futurs, la modification d'un des trois domaines va donner un nouveau travail, il serait intéressant d'utiliser des nouveaux polymères dans la fabrication des membranes, qui ayant une bonne conductivité, polymère qui pourrait être mélangé avec différents type de liquides ioniques du côté. Afin de mieux décrire les propriétés électriques, les conditions de la pile seront changées : on peut modifier le milieu réactionnel (remplissage de la chambre anodique), auquel peuvent être rajoutées de nouvelles bactéries. On peut aussi utiliser d'autres cathodes.

Enfin, nous avons également envisagé une étude d'une pile microbienne avec deux chambres séparées, ce qui nous permettrait de bien contrôler les paramètres affectant l'efficacité de la pile.

Résumé

La synthèse et la caractérisation de nouvelles membranes à conduction protonique, pour pile à combustible à membrane échangeuse de protons, ont été réalisées. Deux types de membranes ont été préparé : d'abord en utilisant la combinaison d'alcool polyvinylique (PVA) avec du sulfonate de polystyrène (PSSNa), tandis que la seconde membrane a été élaborée en mélangeant du chlorure de polyvinyle (PVC) avec du chlorure de méthyl tri-octyl ammonium (MTOA). Les membranes PVA/PSSNa et PVC-MTOA ont été synthétisées par méthode de coulée en solution. Les PEM ont été incorporés dans la cathode à air pour former une membrane Assemblage d'électrodes (MEA) pour promouvoir la production d'électricité. Les effets des différents paramètres sur le courant électrique production de piles à combustible microbiennes à cathode à air ont été étudiés dans ce travail. La pile à combustible microbienne à chambre unique a été équipée en modifiant les Membranes échangeuses de protons (PEM).

Le Spectroscopie Infrarouge de Transformée de Fourier (FTIR), Spectroscopie Ultraviolet Visible (UV), Microscope à balayage électronique (MEB), La calorimétrie différentielle à balayage (DSC), l'Analyse Thermogravimétrique (ATG) et l'angle de contact avec l'eau (CA) ont été utilisés comme techniques de caractérisation pour explorer la structure membranaire et propriétés. Les membranes synthétisées présentent des bonnes propriétés structurales, des conductivités ioniques et une stabilité chimique suffisantes pour être utilisées dans les piles à combustible à membrane échangeuse de proton. Les performances et la capacité électrique de la pile à combustible microbienne en temps réel ont été exploitées à l'aide d'un externe résistance de 5k Ω . L'impédance et la capacité de résistance ont été déterminées par la méthode de polarisation. D'autre part une variété des résistances externes a été utilisée pour suivre les effets des différents paramètres sur le courant électrique production de piles à combustible microbiennes.

Mots clés : PVA/PSSNa ; PVC/MTOA ; membrane ; piles à combustible microbiennes ; énergie renouvelable ; Eaux usées

Abstract

The synthesis and characterization of new proton conduction membranes, for proton exchange membrane fuel cells, have been carried out. Two types of membranes were prepared: first by using the combination of polyvinyl alcohol (PVA) with polystyrene sulfonate (PSSNa), while the second membrane was made by mixing polyvinyl chloride (PVC) with methyl tri-octyl ammonium chloride (MTOA). The PVA/PSSNa and PVC-MTOA membranes were synthesized by solution casting method. The PEMs were incorporated into the air cathode to form a Membrane Electrode Assembly (MEA) to promote electricity generation. The effects of different parameters on the electric current production of air-cathode microbial fuel cells were investigated in this work. The single-chamber microbial fuel cell was equipped by modifying Proton Exchange Membranes (PEMs).

Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Ultraviolet Visible Spectroscopy (UV), Scanning Electron Microscope (SEM), Differential Scanning Calorimetry (DSC), Thermogravimetric Analysis (TGA) and contact angle with water (CA) were used as characterization techniques to explore membrane structure and properties. The synthesized membranes have good structural properties, ionic conductivities and sufficient chemical stability to be used in proton exchange membrane fuel cells. The performance and electrical capacitance of the real-time microbial fuel cell was exploited using an external 5k Ω resistor. Impedance and resistive capacitance were determined by the bias method. On the other hand, a variety of external resistors was used to follow the effects of different parameters on the electric current production of microbial fuel cells.

Key words: PVA/PSSNa; PVC/MTOA; membrane; single microbial fuel cells; renewable energy; wastewater

ملخص

تم توليف وتوصيف أغشية توصيل البروتون الجديدة لخلايا وقود غشاء تبادل البروتون. تم تحضير نوعين من الأغشية:

الأول باستخدام مزيج كحول البولي فينيل مع سلفونات البوليسترين، بينما تم صنع الغشاء الثاني بخلط كلوريد البولي فينيل مع ميثيل ثلاثي أوكثيل كلوريد الأمونيوم. تم تصنيع أغشية عن طريق طريقة صب المحلول، تم دمج غشاء التبادل البروتوني في كاثود الهواء لتعزيز توليد الكهرباء. تمت دراسة تأثير العوامل المختلفة على إنتاج التيار الكهربائي لخلايا الوقود الميكروبية في كاثود الهواء في هذا العمل. تم تجهيز خلية الوقود الميكروبية ذات الغرفة الواحدة من خلال تعديل أغشية التبادل البروتوني.

تم استخدام مطياف فورييه لتحويل الأشعة تحت الحمراء، والتحليل الطيفي المرئي فوق البنفسجي، ومجهر المسح الإلكتروني، والقياس التفاضلي للمسح الضوئي، والتحليل الحراري الوزني، وزاوية التلامس، كتقنيات توصيف لاستكشاف هيكل الغشاء وخصائصه. تتميز الأغشية المصنعة بخصائص هيكلية جيدة وموصلات أيونية واستقرار كيميائي كافٍ لاستخدامها في خلايا وقود غشاء تبادل البروتون. تم استغلال الأداء والسعة الكهربائية لخلية الوقود الميكروبية في الوقت تم تحديد الفعلي باستخدام المقاومة الخارجية 5 k Ω سعة المقاومة والمقاومة بواسطة طريقة التحيز.

من ناحية أخرى، تم استخدام مجموعة متنوعة من المقاومات الخارجية لمراقبة تأثيرات العوامل المختلفة على إنتاج التيار الكهربائي لخلايا الوقود الميكروبية.

الكلمات الأساسية: كلوريد البولي فينيل، كلوريد الأمونيوم، كحول البولي فينيل، سلفونات البوليسترين، غشاء، خلايا الوقود الميكروبية، طاقة متجددة، نفايات