
Table des matières

Introduction	9
1 Etat de l'art	15
1.1 Les réactions d'électrode	17
1.1.1 Système électrochimique	17
1.1.2 Electrode de référence	18
1.1.3 Quelques principes de thermodynamique	19
1.1.4 Cinétique des réactions chimiques aux électrodes	20
1.1.5 Les phénomènes de surtension	21
1.2 Stocker l'énergie	21
1.2.1 Les batteries : système de stockage électrique	22
1.2.2 Tour d'horizon des batteries	24
1.2.3 Les batteries ion-lithium	25
1.2.4 Les batteries en écoulement	27
a) Fonctionnement d'une batterie en écoulement	27
a).1 Les électrodes	28
a).2 La membrane	29
a).3 Atouts et désavantage des batteries en écoulement	29
b) Technologies des batteries en flux	29
c) Vers de nouvelles perspectives	31
d) Des batteries semi-solides	31
d).1 Electrodes liquides en milieux organique	32
d).2 Electrodes liquides en milieux aqueux	33
1.3 Piles à combustible : système de production électrique	34
1.3.1 Généralités autour des piles à combustibles	34
1.3.2 Les piles à combustible microbienne	35
1.3.3 Fonctionnement d'une pile microbienne	36
1.3.4 Les mécanismes de transfert	37
1.3.5 Inoculum et communauté bactérienne	38
1.3.6 Matériaux d'électrodes	40
1.4 Objectifs	42
2 Un hydrogel conducteur pour l'énergie	45
2.1 Les Hydrogels	46
2.1.1 Processus de gélification expliqués par la thermodynamique	46
2.1.2 Des processus de réticulation différents	49
2.1.3 Propriétés des hydrogels	50

2.1.4	Nature des hydrogels	50
a)	Des hydrogels synthétiques	50
b)	Des hydrogels naturels	52
b).1	L'alginate : un hydrogel naturel	52
b).2	Gélification de l'alginate	52
b).3	Affinité ionique et transition sol/gel	53
b).4	Comportement et stabilité de l'alginate : des forces en compétition	54
2.1.5	Des hydrogels électriquement conducteurs	55
2.2	Matériel et Méthodes	57
2.2.1	L'Alginate de sodium	57
2.2.2	Les nanoparticules de carbone	57
2.2.3	Formulation d'une électrode d'hydrogel sphérique	58
a)	Dispersion de nanotubes de carbone dans une solution aqueuse	58
b)	Solubilisation de l'alginate	60
c)	Gélification de la solution	61
2.3	Choix du cation pour la réticulation du réseau	62
2.3.1	Gélification d'une solution alginate-MWNT	63
2.3.2	Stabilité d'un hydrogel d'alginate en présence d'ions Li^+	64
a)	Gonflement de billes d'alginate	64
b)	Effet "salting-out"	68
c)	Apport des nanotubes sur la structure de l'alginate	69
2.4	Etude électro-chimique et mécanique de différents hydrogels d'alginate	69
2.4.1	Caractérisation électro-chimique de l'hydrogel conducteur	69
2.4.2	Caractérisation électrique d'hydrogels d'alginate	73
2.5	Conclusion	75
3	Une demie bio-pile bactérienne	77
3.1	Produire de l'énergie grâce au métabolisme bactérien	78
3.1.1	Qu'est ce qu'une bactérie ?	78
3.1.2	Etude des bactéries en laboratoire	79
3.1.3	Les biofilms bactériens	81
3.1.4	L'espèce <i>Geobacter</i>	83
3.1.5	La bactérie <i>Geobacter sulfurreducens</i>	83
3.1.6	Metabolisme de <i>Geobacter sulfurreducens</i>	84
3.1.7	Mécanisme de transports électroniques	86
3.1.8	Transfert électrique de la bactérie à une électrode	88
3.2	Matériel et méthodes	88
3.2.1	La souche <i>Geobacter</i> en solution et dans une bille conductrice	88
3.2.2	Système électrochimique	89
a)	Choix des électrodes	89
b)	Technique de mesure	90
3.2.3	Transfert électronique de la bactérie à l'anode	90
3.3	Résultats	91
3.3.1	Production de courant et croissance de <i>Geobacter sulfurreducens</i> dans une bille d'hydrogel	91
3.3.2	Transfert de charges à l'électrode	93
3.4	Conclusion de la partie	94

4 Une batterie ion lithium semi-solide	97
4.1 Matériel et méthodes	98
4.1.1 Les particules d'intercalation du lithium	98
4.1.2 Formulation des billes qui contiennent les particules d'intercalation du lithium	100
4.1.3 Mesures électrochimiques	102
a) Voltampérométrie cyclique	102
b) Mesures galvanostatiques	103
4.2 Résultats	104
4.2.1 Voltampérométrie cyclique	104
4.2.2 Réactions d'oxydo-réduction	109
a) Système contrôle	110
b) Système LiFePO_4	111
c) Système MnO_2	112
4.2.3 Batterie aqueuse LFP/ MnO_2	113
4.3 Conclusion	113
Conclusion	115
A Cinétique des réactions chimiques aux électrodes	119
B Cinétique des réactions pour des systèmes réversibles et irréversibles	123
B.1 Système réversible sans transfert de masse	123
B.2 Système irréversible sans transfert de masse	125
C La voltampérométrie cyclique	127
C.1 Principe généraux de voltampérométrie cyclique	127
C.2 Systèmes réversibles	129
D Milieu de culture 826	131
Bibliographie	143

Introduction

SE nourrir, s'éclairer, se chauffer font partie des activités essentielles à la vie et pour lesquelles l'Homme consomme une grande quantité d'énergie. La croissance de la population mondiale, l'industrialisation et l'urbanisation font qu'aujourd'hui les besoins énergétiques sont en expansion.

En 2019, la production énergétique reste majoritairement issue de ressources fossiles (pétrole, gaz, charbon). Pourtant le maintien actuel de nos modes de consommation conduira à court ou moyen terme à leur pénurie. De ce fait, il devient essentiel de se tourner vers des énergies renouvelables [1]. Toutefois, l'inconvénient de ces énergies comme le solaire où l'éolien est leur dépendance aux conditions climatiques et donc leur intermittence en terme de production énergétique. C'est pourquoi il faudra développer en parallèle des systèmes de stockage efficaces qui permettront la redistribution de l'énergie sur le réseau notamment lorsque la demande est supérieure à ce que peut fournir le système.

Notre époque fait également face à un deuxième défi majeur, le changement climatique, causé en partie par la hausse des émissions de gaz à effet de serre [2], [3], [4]. Des rapports préconisent ainsi de limiter ce réchauffement global à $+2^{\circ}\text{C}$ en 2050 par rapport à 1990 afin d'éviter des catastrophes environnementales.

Cette double problématique nécessite une transition énergétique qui ne pourra se faire sans le développement de moyens de production énergétique alternatifs et de systèmes de stockage.

Le développement de piles et de batteries est une stratégie mise en place pour faire face à une demande énergétique croissante tout en s'affranchissant des énergies fossiles [5]. Il s'agit de dispositifs qui convertissent l'énergie chimique en énergie électrique grâce à une réaction d'oxydo-réduction. A l'instar des piles, les batteries permettent une conversion réversible de

l'énergie. Dans un cas, elles fonctionnent en situation d'électrolyse. Une source extérieure fournit de l'énergie pour produire une réaction non spontanée (charge de la batterie). Dans l'autre, elles fonctionnent en situation de générateur. Les électrons sont produits à partir d'une réaction spontanée, ou favorable d'un point de vue thermodynamique (décharge de la batterie).

Les performances de ces systèmes reposent sur différents paramètres. Idéalement, ils doivent posséder une forte densité énergétique et capables en même temps de délivrer un maximum de puissance. Au-delà des critères énergétique, il est nécessaire qu'ils soient stables dans le temps, sûrs pour l'utilisateur et éco-responsables. Une réelle difficulté émane donc de la réunion de chacun de ces critères. Par exemple, l'utilisation de la biomasse pour générer de l'énergie permettrait la mise sur le marché de piles non polluantes. La preuve de concept des piles microbiennes n'est plus à démontrer [6], [7], [8],[9] cependant leur production électrique reste faible et il est encore difficile de déterminer leur efficacité en les couplant au traitement des eaux usées [10], [11].

De ce fait, la communauté scientifique s'évertue à améliorer et repenser les systèmes de production et de stockage d'énergie. Des efforts se font notamment autour de l'optimisation des électrolytes responsables de la conduction des ions dans une solution et des matériaux d'électrodes. Ces derniers permettent de collecter les électrons issus de réactions red/ox, ou de participer aux processus redox de la réaction. Le carbone, grâce à ses propriétés (forte conductivité, stabilité au cours du temps) et son abondance, justifie son utilisation dans des matériaux d'anode. Par exemple, les batteries lithium-métal voient leur capacité diminuer au cours des cycles du fait de la formation de dendrites de lithium à l'anode [12],[13]. L'intercalation réversible du lithium dans une structure carbonée permet alors d'obtenir des batteries ayant une meilleure stabilité au cours du temps[14]. L'ajout d'un film mince de nanotubes de carbone au niveau de l'anode est également un moyen de prévenir la formation de dendrites [15]. Les matériaux carbonés sont par ailleurs utilisés pour le développement de piles microbiennes. Le contrôle de leur porosité permet non seulement d'augmenter la surface active de l'électrode mais également d'améliorer le développement de biofilms bactériens électroactifs [16].

Concernant les électrolytes, un problème majeur rencontré dans leur développement est la fenêtre en potentiel de l'eau qui minimise les choix possibles des couples redox engagés dans une réaction électrochimique. Un moyen de contourner cette limitation est l'utilisation d'électrolytes organiques. Soulignons toutefois que ces électrolytes présentent un certain nombre de désavantages puisqu'ils sont toxiques, plus onéreux que l'eau et ont des limites en termes de sécurité pour l'utilisateur [17].

Le point de départ de cette thèse provient de la rencontre des travaux de Léopold Mottet et du contexte énergétique présent. Au cours de son doctorat, Leopold Mottet a formulé un hydrogel conducteur à base d'alginate et de nanotubes de carbone et caractérisé le seuil de percolation électrique de cet hydrogel conducteur [18]. L'alginate est un polymère naturel qui en solution se gélifie par l'ajout d'ions divalents. Il a également démontré la viabilité et la croissance d'une bactérie électro-active *Geobacter sulfurreducens* dans une capsule constituée d'un cœur aqueux et d'une coque gélifiée d'alginate de sodium. Enfin il a montré qu'il était possible de récupérer un courant lorsque *Geobacter sulfurreducens* est à l'intérieur d'une capsule composée d'un cœur aqueux et d'une coque alginate-nanotubes de carbone [19].

La construction de la thèse s'est alors faite en deux temps :

En premier lieu, nous avons souhaité améliorer le système développé par Léopold Mottet pour le rendre plus robuste et de ce fait davantage adapté aux utilisations futures qui pourraient en découler. D'une capsule composée d'un cœur aqueux et d'une coque gélifiée, nous avons développé une bille conductrice entièrement gélifiée dans laquelle on incorpore des bactéries électroactives. A partir des résultats que nous avons obtenus, nous nous sommes demandés s'il était également possible d'incorporer dans la matrice d'hydrogel alginate/nanotubes des particules d'intercalation du lithium tout en gardant leur intégrité en terme d'activité électrique lors de réactions red/ox.

Cette interrogation fait suite à la thèse d'Hélène Parant qui porte sur le concept d'électrodes liquides de carbone appliquées aux batteries en flux. Elle montre en effet que l'incorporation de particules de carbone mélangées à des particules d'intercalation du lithium et aux électrolytes permet d'améliorer significativement le courant récolté aux électrodes. Ceci résulte d'une nette augmentation de la conductivité des électrolytes puisqu'elle passe de $0.01 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ à $2-3 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ en présence de 7.5 % de carbone [20]. Au-delà de cette concentration la viscosité est trop importante et le mélange carbone/électrolyte ne peut plus être utilisé dans des batteries en flux. La solution proposée au Laboratoire Colloïdes et Matériaux Divisés est l'encapsulation de particules d'intercalation du lithium dans des billes d'hydrogel. L'intérêt principal de cette méthode est de coupler les caractéristiques élastiques et conductrice d'un hydrogel d'alginate conducteur à un écoulement granulaire. L'objectif de la thèse a donc été d'une part de dresser les caractéristiques mécaniques et électriques de billes d'alginate et d'autre part de démontrer l'électro-activité de particules d'intercalation du lithium incorporées dans un hydrogel alginate/nanotubes en vue de les intégrer dans des batteries à flux semi-solide.

Cette thèse s’articule autour de 4 chapitres indépendants les uns des autres mais dont le fil conducteur est le développement d’un hydrogel conducteur comme matériau d’électrode.

Le premier chapitre de cette thèse propose de donner une vision globale de certains moyens de stockage et de production d’énergie. En parallèle, un état des lieux exhaustif des matériaux d’électrodes qui existent pour ces systèmes sera réalisé. Au début de ce chapitre, nous reviendrons sur quelques notions fondamentales d’électrochimie qui permettront de donner au lecteur les ressources nécessaires pour une meilleure compréhension des phénomènes qui ont lieu aux électrodes.

Le deuxième chapitre de la thèse, qui se veut aussi le plus conséquent, se compose de différentes parties. Dans un premier temps, une description des hydrogels et de leur utilisation sera donnée afin de mieux comprendre l’intérêt de ces matériaux. Ensuite, nous reviendrons sur la mise au point d’un hydrogel conducteur comme matériau d’électrode. Une description détaillée des étapes qui ont conduit à la formulation de l’hydrogel sera faite ainsi qu’une caractérisation électro-chimique. Les processus de gélification et la stabilité de l’alginate dépendent de plusieurs paramètres comme la composition de l’alginate ou l’ion divalent utilisé pour la gélification. Nous proposerons d’étudier la complexation et la stabilité de l’alginate pour trois ions différents. Enfin, le couplage d’un circuit électrique avec un rhéomètre qui permet l’application d’une force uni-axiale, rend possible la caractérisation électrique et rhéologique de l’hydrogel conducteur développé. Ce système apportera donc des informations complémentaires à l’étude électrochimique préalablement réalisée.

Le chapitre 3 revient sur les éléments qui caractérisent la bactérie *Geobacter sulfurreducens*. Cette bactérie qui vit dans les sols et sédiments peut transférer des électrons au milieu extérieur par des réactions d’oxydo-réduction selon un métabolisme propre aux bactéries anaérobies. Nous verrons quelles stratégies ont été mises en place au laboratoire pour récupérer le courant produit par la bactérie dans un milieu de culture. Nous montrerons en particulier, que le matériau décrit dans le deuxième chapitre permet la prolifération et la survie de *Geobacter* en son sein jusqu’à ce que le milieu de culture dans lequel se trouve l’hydrogel hybride soit déplété en nutriments. Nous discuterons enfin des possibles applications envisagées par la mise en place de ce système notamment dans l’amélioration des piles microbiennes.

Dans le chapitre 4, on étudiera l’hydrogel conducteur afin de pouvoir l’intégrer au domaine des batteries en écoulement. Nous donnerons les étapes pour la formulation d’hydrogels conducteurs qui contiennent des particules d’intercalation du lithium. Par des considérations électrochimiques, nous essayerons de mettre en évidence l’activité électrique

de ces particules au sein de l'hydrogel dans une solution aqueuse de sels de lithium. Par la suite, nous réaliserons des cycles d'oxydation et de réduction pour chacune des particules de manière à les caractériser rigoureusement puis nous mettrons en place une batterie statique ion/lithium dans un électrolyte aqueux.

CHAPITRE 1

Etat de l'art

Sommaire

1.1	Les réactions d'électrode	17
1.1.1	Système électrochimique	17
1.1.2	Electrode de référence	18
1.1.3	Quelques principes de thermodynamique	19
1.1.4	Cinétique des réactions chimiques aux électrodes	20
1.1.5	Les phénomènes de surtension	21
1.2	Stocker l'énergie	21
1.2.1	Les batteries : système de stockage électrique	22
1.2.2	Tour d'horizon des batteries	24
1.2.3	Les batteries ion-lithium	25
1.2.4	Les batteries en écoulement	27
a)	Fonctionnement d'une batterie en écoulement	27
a).1	Les électrodes	28
a).2	La membrane	29
a).3	Atouts et désavantage des batteries en écoulement	29
b)	Technologies des batteries en flux	29
c)	Vers de nouvelles perspectives	31
d)	Des batteries semi-solides	31
d).1	Electrodes liquides en milieux organique	32
d).2	Electrodes liquides en milieux aqueux	33
1.3	Piles à combustible : système de production électrique	34
1.3.1	Généralités autour des piles à combustibles	34

1.3.2	Les piles à combustible microbienne	35
1.3.3	Fonctionnement d'une pile microbienne	36
1.3.4	Les mécanismes de transfert	37
1.3.5	Inoculum et communauté bactérienne	38
1.3.6	Matériaux d'électrodes	40
1.4	Objectifs	42

LA recherche de matériaux innovants pour les électrodes est un domaine d'intérêt pour le développement des moyens de production et de stockage électrique (piles, batteries, supercondensateurs...). Dans le domaine des batteries, le stockage de l'énergie associé à de forts taux de charge et de décharge représente un enjeu important pour notre société. Généralement ce sont les supercondensateurs qui sont envisagés pour des systèmes qui nécessitent de délivrer une forte puissance. Cependant, ils sont limités par des densités énergétiques faibles. L'obtention de batteries permettant de fournir une puissance comparable aux supercondensateurs a été démontrée avec des matériaux d'électrode dont la charge est stockée à l'intérieur du matériau. C'est le cas par exemple pour les particules d'intercalation du lithium [21].

Pour les batteries lithium, de nombreux bénéfices ont été rapportés pour des matériaux d'électrode poreux permettant, entre autres, un meilleur taux capacitif et des cycles de vie plus longs. Par exemple, la porosité du matériau permet une plus grande surface active et facilite ainsi les transferts de charge interface/electrolyte [22].

Ensuite, le taux d'intercalation des ions lithium dans un matériau poreux dépend de la taille et de la largeur des pores. Le temps caractéristique d'intercalation est donné par $\tau \sim \frac{l^2}{D}$ avec l la longueur de diffusion à travers le solide et D le coefficient de diffusion dans le solide. De cette manière, réduire la taille des particules actives du micromètre au nanomètre réduit le temps d'intercalation d'un facteur de l'ordre de 10^6 [23]. Des effets similaires ont été observés dans des nanostructures poreuses [24].

Concernant les supercapaciteurs, les paramètres clés permettant d'atteindre une bonne performance de ces systèmes sont la capacité spécifique, la densité d'énergie et de puissance, la stabilité des cycles. Les matériaux d'électrodes idéaux doivent donc avoir certaines propriétés comme une grande surface spécifique, une porosité contrôlée, une bonne conductivité, une stabilité thermique et chimique. Généralement, des électrodes en carbone sont préférentiellement utilisées. En revanche, leur capacité maximale est limitée par la surface

active de l'électrode et la distribution en taille des pores [25], [26]. Des recherches ont montré que de meilleurs résultats étaient obtenus pour des électrodes composites à base de carbone et d'oxyde de métal [27], [28].

Les applications dans le domaine du vivant nécessitent également de s'intéresser aux matériaux d'électrode. Pour des bio-capteurs, il faut s'assurer que ces matériaux maintiennent l'activité et la stabilité des composants biologiques que l'on souhaite détecter [29]. La composition de ces électrodes joue un rôle dans les limites de détection. Récemment, la fabrication de biocapteurs a montré que l'incorporation d'enzymes permettait une meilleure sélectivité et sensibilité dans la détection de molécules d'intérêt [30], [31], [32].

Ces quelques exemples mettent en avant l'intérêt de la recherche et du développement de nouveaux matériaux d'électrode que se soit pour une meilleure sensibilité (capteurs) ou pour le stockage d'énergie. Dans ce chapitre, nous reviendrons dans un premier temps sur quelques notions fondamentales d'électrochimie qui permettront de mieux appréhender l'ensemble des discussions de ce manuscrit. Ensuite, nous rappellerons quelques caractéristiques qui définissent les batteries et les piles à combustible. En parallèle, nous ferons un état des lieux des matériaux d'électrode qui existent pour ces deux systèmes et évaluerons leur performance.

1.1 Les réactions d'électrode

1.1.1 Système électrochimique

Un conducteur électrique est un corps au sein duquel des particules chargées peuvent se mouvoir sous l'action d'un champ électrique. Dans un solide, ce sont les électrons qui se déplacent, tandis que pour un liquide les charges sont transportées par le mouvement des ions. Un système électrochimique simple est souvent formé par l'association d'un conducteur électronique (l'électrode) au contact d'un conducteur ionique ou électrolyte (sels dissous dans l'eau, solides ioniques conducteurs par exemple). La surface de contact entre ces deux conducteurs est appelée interface et les réactions chimiques qui ont lieu aux interfaces sont des réactions d'oxydo-réduction :



Par définition, l'électrode à l'interface de laquelle se déroule une oxydation est appelée anode et celle à l'interface de laquelle se déroule une réduction est appelée cathode.

Expérimentalement, il n'est pas possible de faire des mesures sur une interface isolée. On ne peut étudier les propriétés que d'un ensemble d'interfaces appelées cellules électrochimiques. Ces systèmes sont définis le plus souvent comme deux électrodes séparées par un électrolyte. En général, il existe une différence de potentiel (ddp) mesurable entre les deux électrodes qui affecte les énergies relatives des transporteurs de charges entre les deux phases et gouverne alors la direction du transfert de charge.

1.1.2 Electrode de référence

La notion de potentiel en électrochimie doit s'entendre comme potentiel électrique par rapport à une référence. Les tables de données thermodynamiques électrochimiques sont définies par rapport à l'Electrode Standard à Hydrogène (ESH) liée au couple H^+ / H_2 dans son état standard. En pratique, cette électrode n'est pas réalisable et c'est donc un système virtuel. Lors d'une réaction chimique globale, on ne s'intéresse souvent qu'à l'une des deux réactions qui se produit à l'électrode communément et à juste titre appelée électrode de travail. Dans ce cas, il est nécessaire de mesurer le potentiel de cette électrode par rapport à une référence donnée au sein du montage expérimental. Différentes demi-cellules électrochimiques ont donc été développées comme références pour les mesures de potentiel dans les systèmes électrochimiques. Certaines de ces électrodes, dont le potentiel (Vs ESH) reste fixé par leur composition, sont décrites ci-dessous. Une barre verticale représente une interface.

On distingue l'électrode de référence normale à l'hydrogène (H^+ / H_2) constituée d'un fil de platine (Pt) plongé dans une solution à $[H^+] = 1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ et $P(H_2) = 1 \text{ bar}$. La demi-cellule correspondante s'écrit sous la forme :



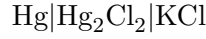
L'intérêt majeur de cette électrode réside dans le fait que son potentiel est approximativement égal au potentiel standard du couple redox ainsi $E^\circ(H^+ / H_2) = 0 \text{ V}$ vs ESH, mais son utilisation est conditionnée par de nombreuses précautions expérimentales.

Plus largement utilisée, l'électrode au chlorure d'argent ($AgCl / Ag$) est constituée d'un fil d'argent (Ag) recouvert d'une couche de chlorure d'argent (AgCl) immergé dans une solution de chlorure de potassium (KCl). La chaîne électrochimique de la demi-cellule s'écrit :



On fixe en général une concentration élevée en KCl (de 1 à 3 $\text{mol} \cdot l^{-1}$) Le potentiel redox de ce couple vaut : $E^\circ(AgCl / Ag)[KCl, 3 \text{ mol} \cdot L^{-1}] = 0,21 \text{ V}$ vs ESH.

Enfin , on trouve l'électrode au calomel saturée (ECS) liée au couple $\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}$. Cette électrode très répandue se compose d'un fil de platine en contact avec du mercure (Hg) métallique et du calomel (Hg_2Cl_2) et en équilibre avec une solution saturée de KCl. La chaîne électrochimique s'écrit :



Le potentiel de l'électrode est de $E^\circ(\text{ECS})=0.24 \text{ V vs ESH}$.

1.1.3 Quelques principes de thermodynamique

L'enthalpie libre, introduite par Gibbs est une fonction d'état qui permet de décrire l'évolution des réactions chimiques. De manière globale, on peut la définir telle que :

$$\Delta G = \Delta H_{\text{système}} - T\Delta S_{\text{système}} \quad (1.2)$$

De plus,

$$\Delta S_{\text{univers}} = \Delta S_{\text{système}} + \Delta S_{\text{extérieur}} \quad (1.3)$$

$$\Delta S_{\text{ext}} = \frac{Q_{\text{ext}}}{T} = -\frac{\Delta H_{\text{syst}}}{T} \quad (1.4)$$

Donc,

$$\Delta G = -T\Delta S_{\text{univers}} \quad (1.5)$$

La réaction est spontanée si $\Delta G < 0$. Pour une réaction électrochimique, on peut écrire :

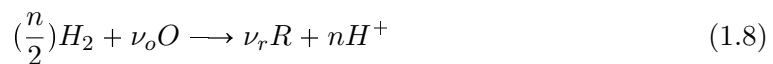
$$\Delta G = -nFE_{\text{fem}} \quad (1.6)$$

avec E_{fem} la force électromotrice du système c'est à dire la différence de potentiel entre les deux électrodes pour une réaction spontanée et on note $E_{\text{fem}}=E_{\text{cathode}}-E_{\text{anode}}$, n le nombre de moles d'électrons échangées et F la constante de Faraday

Si l'on considère à présent une pile dont la réaction électrochimique à la cathode est :



et dont la réaction globale est :



L'énergie libre est donnée par la relation classique :

$$\Delta G = \Delta G^o + RT \ln \frac{[R^{\nu_r}][H^+]^n}{[O^{\nu_o}][H_2]^{\frac{n}{2}}} \quad (1.9)$$

En utilisant l'équation (2.6) et dans le cas de l'ENH, $[H^+] = [H_2] = 1$, on peut en déduire l'équation de Nerst :

$$E = E^o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{O^{\nu_o}}{R^{\nu_r}} \quad (1.10)$$

Cette équation précise comment la force électromotrice varie avec les concentrations des espèces présentes.

1.1.4 Cinétique des réactions chimiques aux électrodes

Lors d'une réaction électrochimique, le courant mesuré est lié au nombre de charges transférées à l'électrode. Si les concentrations en oxydant et en réducteur au sein de la solution et à l'interface sont les mêmes lors des processus redox, on peut négliger le transfert de masse. Le courant s'exprime alors comme la somme de la vitesse de transfert de charges de la réaction d'oxydation et de réduction :

$$i = i_c - i_a = nFA[k_f C_{ox}(0, t) - k_b C_{red}(0, t)] \quad (1.11)$$

Les vitesses de réactions s'expriment en $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ et les constantes de vitesse en $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$. F est la constante de Faraday et s'exprime en $\text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$.

La loi d'Arrhénius est une loi empirique énoncée en 1889 et basée sur la constatation que la plupart des constantes de vitesse des réactions varient de la même manière avec la température. Elle s'écrit :

$$k = A e^{\frac{-E_A}{RT}} \quad (1.12)$$

En appliquant la relation d'Arrhénius aux constantes k_f et k_b on peut écrire :

$$k_f = k^0 e^{-\alpha n f (E - E^0)} \quad (1.13)$$

$$k_b = k^0 e^{(1-\alpha) n f (E - E^0)} \quad (1.14)$$

avec $f = \frac{F}{RT}$ et α coefficient de transfert de charges. A partir de l'équation (1.11), on peut ainsi obtenir les variations du courant en fonction du potentiel.

$$i = nFAk^0 [C_{ox}(0, t)^{-\alpha n f (E - E^0)} - C_{red}(0, t)^{(1-\alpha) n f (E - E^0)}] \quad (1.15)$$

Utilisée sous cette forme et celles qui en dérivent, cette relation est très importante pour les problèmes qui demandent de prendre en compte la cinétique hétérogène d'une réaction. Une démonstration détaillée permettant d'aboutir à l'équation 1.1.4 sera donnée en annexe A.

1.1.5 Les phénomènes de surtension

Dans le paragraphe précédent, nous avons donné une définition globale du courant pour des systèmes hors équilibre. Pour des systèmes à l'équilibre le courant global est nul c'est à dire $i_0 = i_c + i_a = 0$ et on peut simplifier l'équation 1.1.4 :

$$i_0 = nFAk^0 C_O^{*(1-\alpha)} C_R^{*\alpha} \quad (1.16)$$

Finalement on peut écrire i en fonction de i_0 :

$$i = i_0 \left(\frac{C_O(0, t)}{C_O^*} e^{(-\alpha n f \eta)} - \frac{C_R(0, t)}{C_R^*} e^{(1-\alpha) n f \eta} \right) \quad (1.17)$$

où $\eta = E - E_{eq}$ est appelé surtension du système. La relation suivante indique qu'à des valeurs de potentiel proches de l'équilibre, le courant croît rapidement (termes exponentielles). En effet, le transfert de masse est sans effet puisque les concentrations à l'électrode et au sein de la solution sont les mêmes et on peut simplifier l'équation (1.17) par :

$$i = i_0 (e^{-\alpha n f \eta} - e^{(1-\alpha) n f \eta}) \quad (1.18)$$

En revanche, pour des valeurs importantes de η le courant est constant et limité par le transfert de masse.

1.2 Stocker l'énergie

Le développement des énergies renouvelables et l'augmentation de la production électrique, deux points clés des scénarios énergétiques, supposent des moyens de stockage énergétique efficaces. Un inconvénient majeur de l'expansion des énergies renouvelables réside notamment dans l'impossibilité d'en adapter les capacités d'approvisionnement à la demande en énergie en temps réel. La production d'énergie renouvelable est soumise aux aléas climatiques et si la majorité des énergies primaires se stockent facilement (charbon, gaz, pétrole), il est en revanche très difficile de stocker l'électricité en grande quantité. Une alternative est de la convertir en énergie potentielle, chimique, ou cinétique. Ces solutions sont privilégiées dans les barrages hydrauliques ou les véhicules électriques où

cette problématique est incontournable.

Au delà du contexte environnemental, il est nécessaire pour un pays d'acquérir son indépendance énergétique. Environ 30% des pays producteurs de pétrole sont localisés au Moyen Orient. Cette situation a provoqué l'émergence de l'OPEP, organisation ayant main mise sur le cours de pétrole, et entraîne des effets considérables sur l'économie des pays occidentaux comme lors du premier choc pétrolier de 1972.

En 2014, l'énergie électrique était stockée dans le monde à 99% sous forme mécanique à l'aide des barrages hydro-électriques. De l'eau est pompée pour être déversée dans un réservoir de barrage (les pompes utilisent l'électricité produite pendant les heures creuses) avant d'être relâchée vers l'aval dans des turboalternateurs qui "restituent" de l'électricité. Cette technique permet d'avoir un rendement proche de 80%. Ces centrales de pompage-turbine aussi appelées STEP (station de transfert d'énergie par pompage) permettent pour les plus importantes en France, une capacité de stockage d'environ 36 GWh (il s'agit de la station de Grand'Maison). Le développement de nouvelles STEP reste cependant difficile puisqu'elles dépendent d'un lieu géographique spécifique.

Une alternative à ce système est le stockage par air comprimé également appelé CAES. La première installation de CAES d'une capacité de 290 MW a vu le jour en 1978 en Allemagne. C'est un mode de stockage qui consiste à comprimer de l'air en utilisant l'énergie disponible sur le réseau. L'air comprimé est ensuite acheminé puis stocké dans un réservoir adéquat. En phase de déstockage, l'air comprimé est extrait de son réservoir et envoyé dans une chambre à combustion qui précède la turbine. L'énergie produite est enfin restituée ou vendue au réseau. L'efficacité des CAES est d'environ 50%, ce qui est largement inférieur à la plupart des systèmes de stockage d'énergie notamment au système de STEP évoqué précédemment [33].

L'énumération de quelques uns de ces systèmes montre que de nombreuses technologies existent et se développent pour répondre à la problématique du stockage électrique. Parmi ces technologies, les batteries sont aujourd'hui un des moyens les plus répandus pour répondre aux besoins énergétiques de l'Homme.

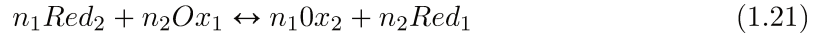
1.2.1 Les batteries : système de stockage électrique

Une batterie est constituée de deux électrodes communément appelées cathode et anode plongées dans un électrolyte. Une réaction d'oxydation se produit à l'anode et une réaction

de réduction se produit à la cathode. On note les deux demis-réactions :



La réaction globale s'écrit donc :



Si la réaction est spontanée, l'énergie chimique est transformée en énergie électrique grâce aux transferts d'électrons. En revanche, si la réaction est forcée, alors l'énergie électrique est convertie en énergie chimique.

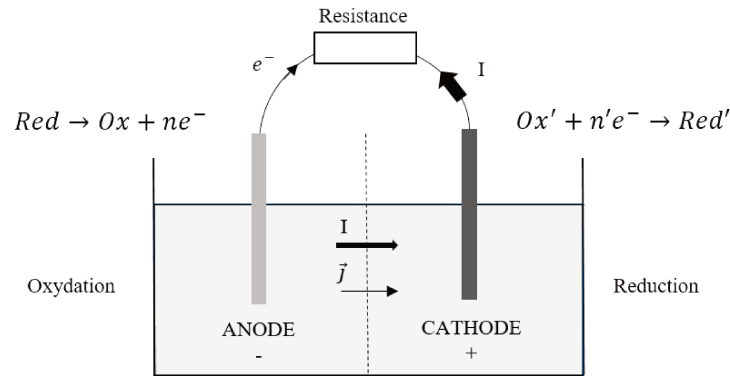


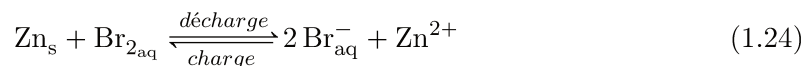
Figure 1.1 – Schéma d'un système électrochimique en fonctionnement générateur (passage spontané du courant). Lorsque le passage est forcé, le système est en situation d'électrolyse. La cathode devient alors négative et l'anode positive

Chacun de ces couples est défini par un potentiel standard E° qui régit le sens de la réaction. Par convention, la cathode représente l'électrode ayant le potentiel le plus haut (pôle +) et l'anode correspond à l'électrode ayant le potentiel le plus bas (pôle -). Prenons par exemple le cas d'une batterie zinc-brome. Les potentiels standards de ces deux couples sont respectivement $E^\circ(Zn^{2+}/Zn_s) = -0.76$ et $E^\circ(Br_2/Br^-) = 1.09$. Les demi-équations associées sont :



Les potentiels standards des deux couples permettent de déterminer le sens spontané de la réaction, tel que $\Delta G < 0$, en général on utilise la règle du gamma comme représentée ci dessous :

La réaction globale peut s'écrire :



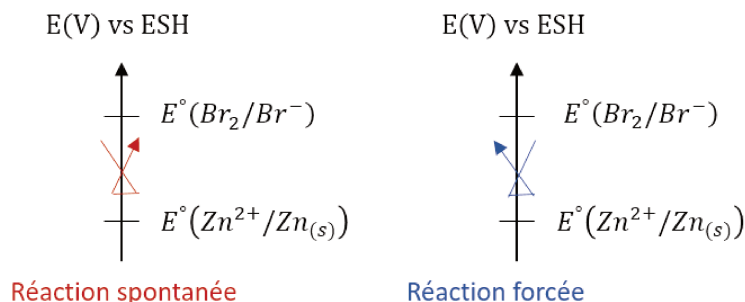


Figure 1.2 – Exemple d'une batterie zinc-brome. La règle du "gamma" permet de déterminer quelle réaction se fait spontanément (décharge) et quelle réaction se fait de manière forcée (charge)

Quelques paramètres importants permettent de faire une comparaison des divers accumulateurs qui existent :

- ▶ la tension, c'est à dire la ddp entre les réactions redox qui ont lieu simultanément aux électrodes ;
- ▶ la capacité qui représente la quantité totale d'électricité mise en jeu dans la réaction électrochimique. Elle s'exprime en Ampère-heure et est généralement rapportée à la quantité de matière active ($\text{Ah} \cdot \text{g}^{-1}$) ;
- ▶ la puissance massique ($\text{W} \cdot \text{kg}^{-1}$) ;
- ▶ l'énergie électrique qui s'exprime en J. On peut également l'exprimer en Wh qui est l'énergie fournie par un moteur de puissance égale à 1 W pendant 1h.

1.2.2 Tour d'horizon des batteries

Depuis la découverte de la pile, par le physicien Alessandro Volta en 1800, les technologies de stockage électrochimique n'ont cessé de se développer. La figure ci-dessous (Fig.1.3) retrace chronologiquement l'histoire de la pile et des accumulateurs.

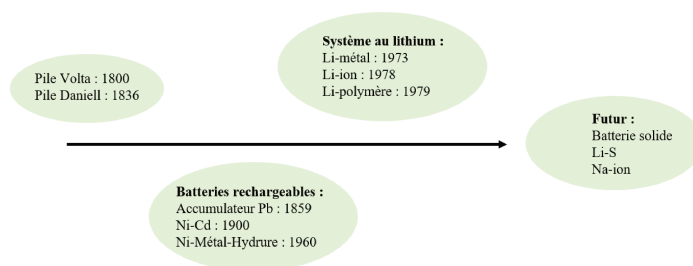


Figure 1.3 – Evolution de systèmes électrochimiques

Les premières batteries au plomb, ont été inventées en 1854 par Wilhelm Josef Sinstedden. Quatre ans plus tard, le français Gaston Planté améliore significativement ces accumulateurs en mettant au point la batterie rechargeable. Bien qu'ayant une énergie massique

très faible, de l'ordre de $35 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$, la batterie au plomb est de nos jours encore utilisée notamment dans le domaine automobile car elle permet d'apporter un courant de grande intensité lors du démarrage.

Les batteries Nickel-Cadmium utilisent l'hydroxyde de nickel et du cadmium pour leurs électrodes. Elles sont utilisées dans des domaines industriels liés à la sécurité des personnes car elles jouissent d'une grande fiabilité électrique (résistance à la surcharge), mécanique et tolèrent une large plage de température. Elles ont une énergie massique entre 40 et $50 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$.

Les batteries Nickel-Hydrure métallique utilisent à l'électrode négative, l'hydrure métallique, composé qui permet de capter l'hydrogène. Quant aux réactions chimiques qui se produisent à l'électrode positive, elles sont similaires à celles qui se produisent dans les batteries Nickel-Cadmium. L'énergie massique de ces batteries est comprise entre 60 et $120 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$.

Dans un souci d'amélioration de l'énergie massique, les batteries lithium ont fait l'objet d'une activité de recherche intense ces dernières années. En 1991, Sony commercialise les premières batteries aux ions lithium pour équiper ses téléphones portables. On citera deux types de batteries aux ions lithium. Les systèmes basés sur une électrode négative en lithium métallique et les systèmes qui possèdent aussi bien à l'anode qu'à la cathode des composés d'insertion du lithium. Les deux électrodes sont séparées par un électrolyte d'ions conducteurs Li^+ qui peut être liquide ou solide.

Les batteries Métal-Lithium ont une capacité spécifique théorique très importante ($3860 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$) et un des potentiels électrochimiques les plus bas. Le potentiel de Nernst du couple Li^+/Li est situé aux environs de -3V vs ESH. Associé à un couple avec un potentiel standard positif, la batterie lithium peut fournir une tension nominale d'environ 4V . Pourtant, un défaut majeur empêche la commercialisation de ces batteries dû principalement à la croissance de dendrites de lithium lors des répétitions de charge et de décharge de la batterie[34]. Les axes de recherche se sont alors tournés vers les batteries ions lithium.

1.2.3 Les batteries ion-lithium

La batterie ion-lithium est basée sur l'échange réversible d'ions lithium entre une électrode positive et une électrode négative.

Les matériaux d'électrode négative aux ions Li fonctionnent à bas potentiel. Ce sont

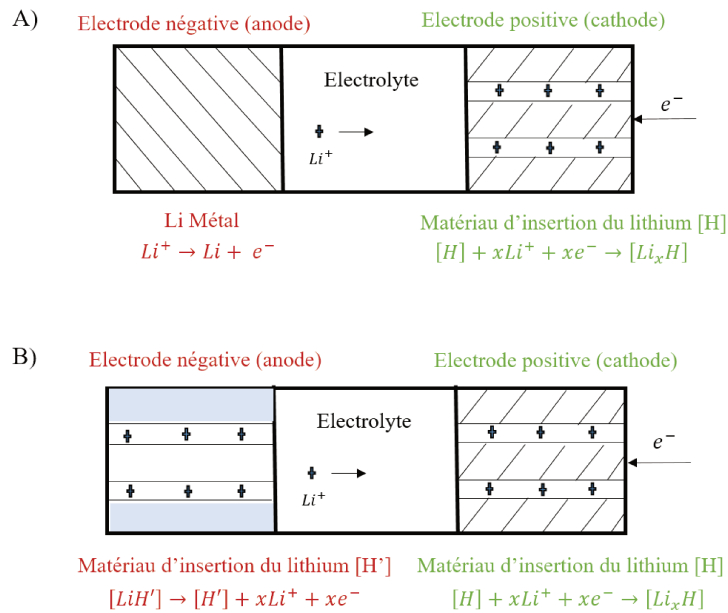


Figure 1.4 – Fonctionnement d'une batterie lithium métal (A) et d'une batterie ions lithium (B)

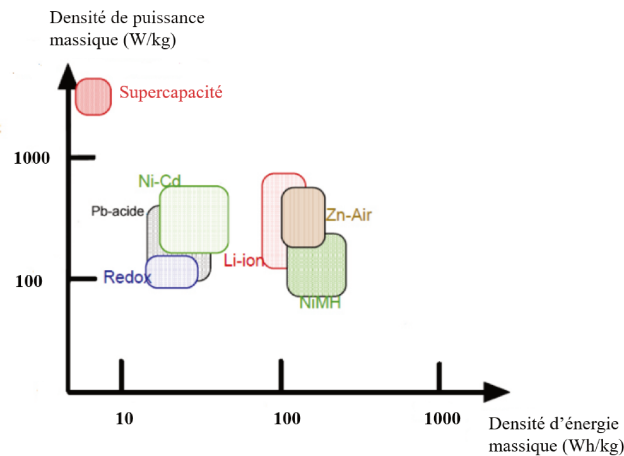


Figure 1.5 – Le diagramme de Ragone permet de comparer les performances des différents moyens de stockage cités précédemment

essentiellement des alliages avec le lithium, des composés d'insertion du carbone, des oxydes mixtes à base de vanadium amorphe, d'étain et de titane. L'électrode négative la plus utilisée est le graphite. La capacité théorique de stockage pour une anode en graphite est estimée à $372 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$, mais les performances des batteries ion lithium dépendent principalement du traitement thermique et de la morphologie du carbone [35], [36].

Les matériaux d'électrode positive sont des oxydes possédant des métaux de transition (Mn, Co, Ti, Fe...). Ils ont été étudiés par Goodenough depuis les années 80. Lors d'une réaction redox, le degré d'oxydation du métal de transition change, ce qui induit par conservation de la charge, une libération ou une incorporation d'un cation lithium dans la

structure cristalline. On peut distinguer 3 catégories de structure cristallines : lamellaire, spinelle et olivine. Le LiCoO_2 par exemple, fait partie des matériaux de type lamellaire. Sa structure est composée de feuillets d'oxygène avec un empilement ABCABC séparé alternativement par des couches de cobalt et des couches de lithium.

Le matériau le plus utilisé est l'oxyde de cobalt lithié LiCoO_2 qui a une structure cristalline stable et une capacité de $140\text{mA} \cdot \text{h/g}$ mais il est coûteux. La nouvelle électrode positive qui devient standard est celle au LiFePO_4 (lithium fer phosphate). Celle-ci est stable et moins chère à produire mais les densités d'énergie sont plus faibles. Des études ont montré que le LiFePO_4 seul possède une capacité spécifique de $123\text{mA} \cdot \text{h/g}$. En revanche, il est possible d'augmenter sa capacité à $132\text{mA} \cdot \text{h/g}$ en le recouvrant de fluorure d'aluminium [37].

Comme nous l'avons évoqué précédemment, la tension nominale que peut générer une batterie au lithium est très grande (de l'ordre de 4 V). Lorsque les électrolytes sont aqueux, cette fenêtre se voit limitée par celle de l'eau. C'est pour cela que les batteries ions lithium aqueuses sont considérées comme inférieures en terme de densité énergétique (200Wh/kg) en comparaison des batteries avec des électrolytes organiques (environ 400Wh/kg) qui ont pourtant les désavantages d'être inflammables, toxiques et sensibles à l'atmosphère ambiante.

Un groupe de recherche a montré que l'ajout d'additifs fluorés immiscibles avec les électrolytes aqueux, peut être appliqué sur des surfaces anodiques en tant que revêtement. Leur forte hydrophobicité permet de minimiser la réduction de l'eau lors des transitions de phase et ainsi d'approcher la fenêtre de potentiel offerte par les batteries organiques [38].

1.2.4 Les batteries en écoulement

a) Fonctionnement d'une batterie en écoulement

Le mode de fonctionnement d'une batterie en flux ou batterie en écoulement est présenté en figure 1.6

Ce type de batterie permet de stocker l'énergie électrique en énergie chimique grâce à la conversion d'espèces redox. La différence majeure avec les batteries classiques, est que les espèces chimiques en solution sont stockées dans des grandes cuves, appelées respectivement compartiment anodique et compartiment cathodique. Lors de la décharge, la solution anolyte circule à travers une électrode poreuse et réagit pour générer des électrons. Les espèces chargées sont ensuite transportées à travers une membrane échangeuse d'ions qui sert à séparer les deux solutions (anolyte et catholyte). Dans ce système de stockage d'énergie, les électrodes sont inertes. Elles ne participent donc pas à la réaction. Elles sont connectées à une source d'énergie lors de la charge et à une résistance lors de la décharge.

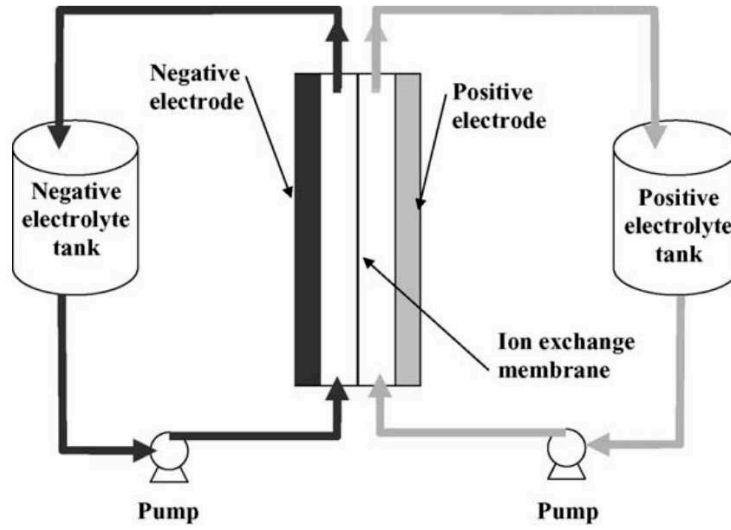
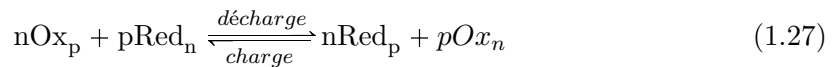


Figure 1.6 – Représentation schématique d'une batterie en flux et les différentes unités qui la composent [39].

De manière générale, dans les deux compartiments, il y a transformations successives et réversibles des espèces de la forme oxydante vers la forme réductrice ou vice versa au gré des charges et décharges de la cellule. En notant Ox_p/Red_p le couple redox associé à la demi-cellule positive et Ox_n/Red_n le couple associé à la demi-cellule négative, les demi-réactions se déroulant aux interfaces électrode/électrolyte s'écrivent comme suit :



Et la réaction totale du système est la suivante :



a).1 Les électrodes Les électrodes des batteries redox sont généralement composées de matériaux carbonés comme du graphite, des fibres de carbone, des composites polymère-particules de carbone etc... Leur grande aire de surface, leur prix et leur faible réactivité vis à vis de l'électrolyte sont les principaux avantages de ce type de matériaux. Dans certain cas néanmoins, comme pour les batteries en écoulement au vanadium, on assiste à la corrosion des électrodes de graphite lorsqu'elles interviennent comme électrode positive. Pour des potentiels supérieurs à 1,60V (Vs ECS), l'électrode peut s'oxyder et des groupements COH, COOH apparaissent à la surface de l'électrode. Il a été montré que de nombreux traitements de surface peuvent conduire à l'amélioration de la cinétique des réactions sur

des électrodes de carbone. On peut citer le traitement thermique, l'addition de nanotubes de carbone ou encore la gravure chimique.

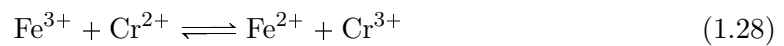
a).2 La membrane Dans la grande majorité des systèmes redox, une membrane échangeuse d'ions de type Nafion est installée à l'interface des deux électrolytes. Celle-ci présente une bonne conductivité pour les protons et une bonne résistance chimique. Cependant, son prix relativement élevé est un obstacle en terme de commercialisation [40].

a).3 Atouts et désavantage des batteries en écoulement L'un des principaux atouts des systèmes d'écoulement redox en comparaison d'autres systèmes de stockage est le découplage possible entre la puissance et la capacité du système. En effet, la puissance du système de stockage en batterie à circulation est fonction directe du nombre de cellules associées et de la surface des électrodes. La capacité ne dépend que du volume des réservoirs électrolytiques et de la concentration des espèces électroactives dissoutes dans ceux-ci. Actuellement, ces systèmes proposent une gamme d'énergie de 102 à 107 Wh, et ils sont avantageux pour des utilisations qui nécessitent des temps de stockage de 4 à 6 heures.

Les batteries redox ont cependant une densité en terme de puissance et d'énergie faible en comparaison d'autres technologies. Cette limitation les rend actuellement inutilisables pour des applications mobiles par exemple.

b) Technologies des batteries en flux

C'est dans les années 70 que le stockage de l'énergie dans un concept de batteries redox à circulation a vu le jour grâce aux travaux des japonais Ashimura et Miyake. Par la suite, la NASA a lancé plusieurs études afin d'identifier des couples électrochimiques potentiellement intéressants pour ces systèmes de batteries [41]. Parmi les éléments testés, nous pouvons citer le titane ($\text{Ti}^{3+}/\text{TiO}^{2+}$), le fer ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$) et le chrome ($\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$). Finalement, ce sont les couples $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ et $\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$ dont la réaction globale est :



qui sont apparus comme les meilleurs candidats pour être utilisés comme espèces actives aux électrodes. Entre 1973 et 1982, des systèmes fer/chrome de 1KWh à 13 KWh ont été mis au point. Les études scientifiques ont toutefois soulevé deux problèmes majeurs inhérents à ce système : une faible réversibilité électrochimique du chrome et des contaminations entre les espèces. La technologie RFB s'est par la suite développée au Japon à travers le projet Moonlight et des prototypes de 10 kW à 60 kW ont été fabriqués entre 1984 et 1989. En

parallèle, des systèmes zinc-brome et zinc-chlore se sont développés aux USA [42].

Les batteries au vanadium sont de loin les batteries en écoulement les plus largement commercialisées de par leur faible impact environnemental. La démonstration commerciale de batteries à flux utilisant le vanadium a été effectuée à l'université de New South Wells par le groupe de Skyllas-Kazakos [43], [44]. Cette technologie utilise des couples du Vn dissous dans une solution d'acide sulfurique à 5M. L'utilisation du même métal dans chacun des électrolytes empêche une contamination des électrodes et de la membrane. Ainsi, la capacité de la cellule ne diminue pas avec le temps et permet des durées de vie plus longues. Il faut cependant utiliser des ions avec des degrés d'oxydations différents. C'est pourquoi on a généralement recours au vanadium IV-V d'un côté de la cellule et II-III de l'autre côté. Les demi-equations redox à l'électrode positive et à l'électrode négative sont respectivement les suivantes :

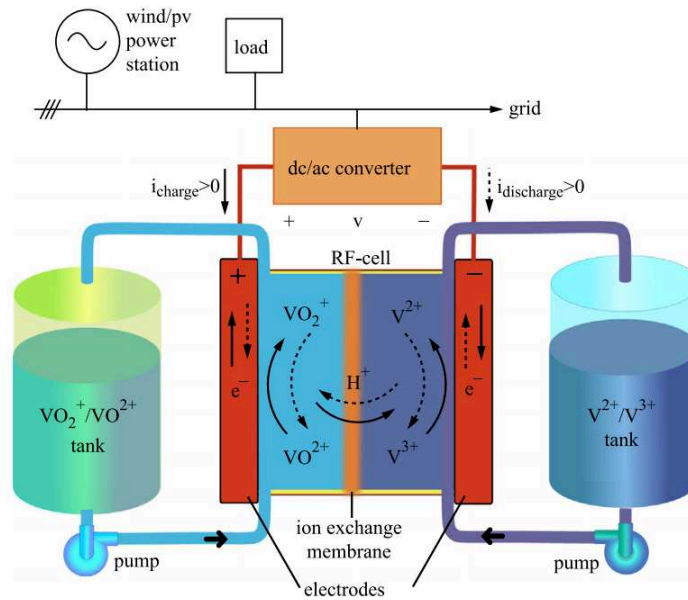
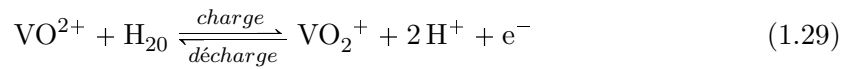


Figure 1.7 – Représentation d'une batterie en flux qui utilise le couple Vn/Vn pour son fonctionnement [45].

Le tableau ci dessous permettra de rendre compte des différents couples jusqu'à présent utilisés et de leur efficacité. [46]

RFB	Tension en circuit ouvert	[M]	[Wh/L]	Cycle	Ref
Fe/Cr	1.18	1.25	15.8	90 cycles	[47]
VRB	1.25	1.5-2.5	25-42	> 1000 cycles à 100 mA.cm ⁻²	[48]
Zn/Br ₂	1.85	2.0	30	> 300 cycles à 80 mA.cm ⁻²	[49]
Zn/Fe	1.43	2.0	56.3	> 100 cycles à 40 mA.cm ⁻²	[50]

Tableau 1.1 – Couples redox utilisés et leur efficacité [46]

c) Vers de nouvelles perspectives

La technologie au vanadium est actuellement une des pistes les plus étudiées dans le développement des RFB

Ces limitations ont mené vers la recherche de nouveaux systèmes. Parmi les solutions nouvelles proposées, on peut citer les batteries organiques et les batteries semi-solides. Les batteries organiques fonctionnent avec des molécules redox organiques actives et connaissent un fort intérêt en terme de système de stockage. En comparaison avec des espèces redox métalliques, celles-ci sont plus rentables, écologiques et abondantes sur Terre. De plus, il est possible de modifier leur solubilité, leur potentiel redox et leur stabilité et donc d'arriver à une densité d'énergie plus importante [51]. Les médiateurs redox les plus utilisés dans ce type de batteries sont les suivants : quinone, anthraquinone, viologens, alloxazine, et TEMPO.

d) Des batteries semi-solides

Les batteries semi-solides diffèrent des batteries en écoulement classiques puisque des matériaux actifs sont dispersés dans les électrolytes. Ce système permet de conserver les avantages inhérents à une architecture en écoulement tout en améliorant significativement les densités d'énergie. En effet, la capacité volumique des matériaux semi-solides est entre 5 à 20 fois plus importante que pour des solutions redox. Lorsque l'on choisit d'utiliser un électrolyte organique, on peut également multiplier ce chiffre par un facteur compris entre 1.5 et 3 puisque dans ce cas l'utilisateur n'est pas limité par le potentiel de l'eau [52]. Les recherches concernant les batteries semi-solides utilisent principalement des matériaux d'insertion du lithium.

Cette technologie a été développée pour des électrolytes de lithium non aqueux puisqu'ils permettent des densités d'énergie élevées. Le développement de batteries semi-solides aqueuses est tout de même intéressant pour le stockage à faible coût et la faible toxicité qu'elles présentent.

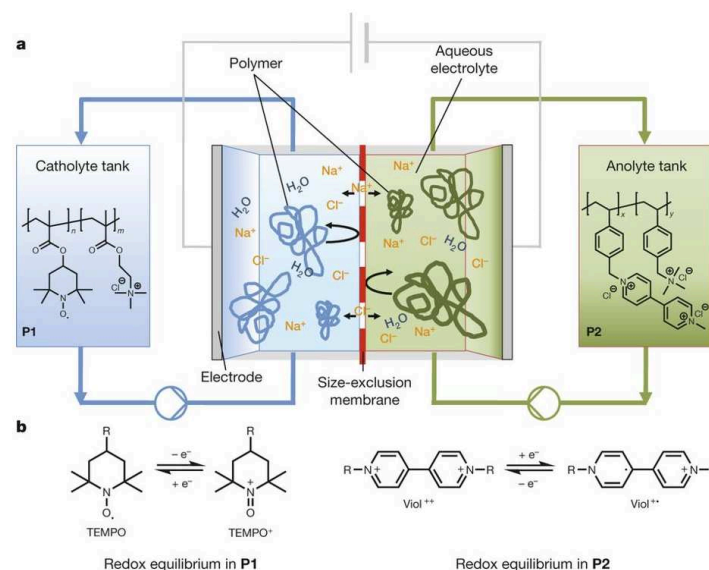


Figure 1.8 – Représentation schématique d’une batterie en flux organique à base de polymères. Les solutions anolyte et catholyte sont séparées par une membrane semi-perméable qui retient les macromolécules actives et laisse passer les sels ioniques plus petits. Les solutions des polymères redox P1 et P2 sont transportées en continu des réservoirs à la cellule électrochimique où ont lieu les réactions électrochimiques.

d).1 Electrodes liquides en milieux organique Le concept d’électrodes liquides a été développé par Chiang et Al. L’idée proposée par le groupe est de disperser avec les particules redox, des particules de carbone. Lorsque la dispersion est suffisamment percolée, les particules de carbone peuvent alors former des chemins conducteurs entre l’électrode et les particules d’intercalation du lithium. Le transfert électronique et la conversion des particules redox est alors favorisée. Une première preuve de concept a été apportée par Chiang [52]. Il utilise des particules d’intercalation du lithium de type $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ et LiCoO_2 dans des sels de lithium organiques (LiPF_6). Ils montrent la percolation du réseau à partir d’une concentration inférieure à 1% en volume de carbone Ketjen Black et font la démonstration réussie d’une demie-batterie en écoulement en utilisant une suspension de LiCoO_2 mélangé à 0.7 % de carbone Ketjen Black.

Une autre étude fournie par Jean-Marie Tarascon du Collège de France, consiste en la préparation d’une suspension de nanoparticules de LiFePO_4 et d’additifs conducteurs de carbone dans un électrolyte organique [53]. Des réactions de charge et de décharge sont réalisées et les performances de deux réacteurs sont comparées après variation d’un certain nombre de paramètres.

Des courbes de voltampérométrie cyclique permettent de caractériser les performances du système. La figure(1.9) est une courbe de CV pour deux formulations différentes en Ketjen Black. La formulation "B" qui contient environ 2 fois plus de carbone que la for-

mulation "A" présente une meilleure amplitude des pics d'oxydation et de réduction et un ΔE_p (écart pic à pic) plus petit. Ces résultats indiquent que le carbone améliore la cinétique de la réaction.

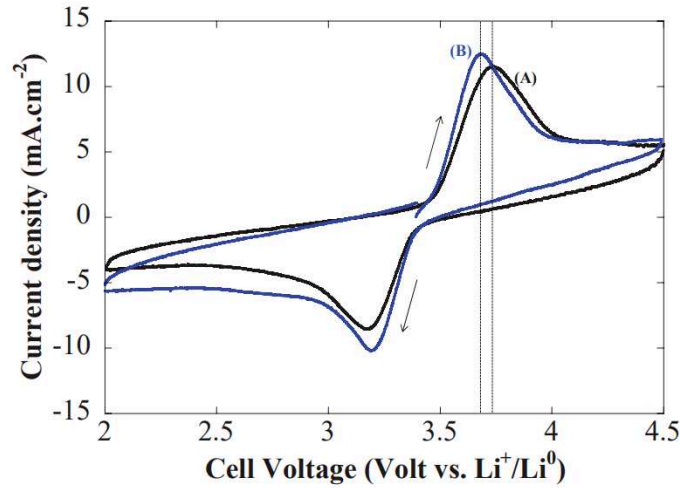


Figure 1.9 – Voltampérométrie cyclique effectuée à la vitesse de $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ pour deux formulations qui contiennent différentes concentrations de carbone. Les lignes en pointillé montrent l'amélioration du système en terme de résistance lorsque l'on double l'apport en carbone.[53]

d).2 Electrodes liquides en milieux aqueux Jusqu'à présent, l'étude des batteries en écoulement dans des milieux aqueux est très peu répandue. On peut citer l'étude de Chiang [54] avec le couple $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ – LiFePO_4 . Les difficultés majeures dans la réalisation d'une telle batterie proviennent de la fenêtre de potentiel de l'électrolyte limitée par les potentiels respectifs de O_2 et de H_2O . Ils montrent que la présence d' O_2 dissout entraîne des mécanismes oxydatifs à l'anode et ainsi une perte de la capacité au cours des cycles.

Au cours de sa thèse, Hélène Parant utilise le concept d'électrodes liquides en milieux aqueux pour les appliquer aux batteries en flux. Elle montre d'une part qu'une dispersion d'acétylène black pour une concentration en carbone comprise entre 5 et 7% permet d'obtenir une très bonne conductivité électronique de la solution. Elle utilise ensuite ces dispersions pour les appliquer à une batterie modèle hexacyanoferrate/iode afin de vérifier si elles permettent bien l'augmentation de la puissance de la batterie. Elle montre ainsi qu'un électrolyte à 7,5% de carbone permet de multiplier la densité de courant par 8 par rapport aux électrolytes sans carbone. Enfin elle mélange ces électrolytes de carbone à des particules d'intercalation du lithium. Dans le cas d'une batterie en écoulement MnO_2/LFP , elle montre qu'une variation entre 1% et 6% de carbone permet de multiplier l'intensité de

plus de quatre ordres de grandeur.

1.3 Piles à combustible : système de production électrique

1.3.1 Généralités autour des piles à combustibles

1839 signe la découverte de la pile à combustible grâce notamment aux travaux de Schönbein et Grove. Ce dernier montre la production d'un faible courant grâce à l'hydrolyse de l'eau (décomposition chimique de cet élément en dihydrogène et oxygène) dans un milieu acide (Fig.1.10) [55].

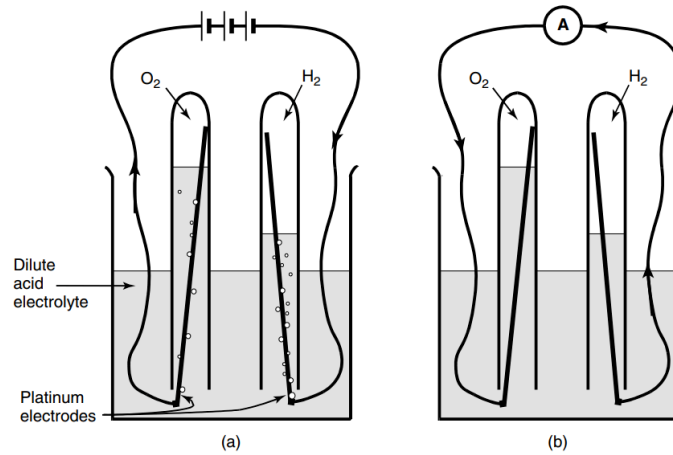


Figure 1.10 – (a) Electrolyse de l'eau : l'eau se sépare en hydrogène et en oxygène par le passage d'un courant. (b) Recombinaison de l'oxygène et de l'hydrogène. [55]

Pour ce modèle de pile il utilise un électrolyte acide. Les équations à l'anode et à la cathode sont respectivement :



Il faudra pourtant attendre près d'un siècle pour que le scientifique F. T Bacon réalise un premier prototype de pile à combustible en utilisant cette fois un électrolyte alcalin. Il parvient ainsi à développer un système de 5 KW utilisé lors des missions Apollo [56]. Bien que convertissant l'énergie chimique en énergie électrique via une réaction redox, les piles à combustibles se différencient des piles et accumulateurs classiques par une alimentation continue en combustible (H_2, CH_4) et en comburant (oxygène, air...). Le courant électrique est produit tant que la pile est alimentée quand les autres systèmes stockent sous forme chimique une quantité limitée d'énergie et doivent donc être rechargés ou remplacés. Elles

se différencient aussi par des matériaux d'électrode catalytique (Pt,Ni,Ag...), des densités d'énergies très élevées (quelques kWh/kg), un système non polluant.

De plus, les piles à combustibles se distinguent les unes des autres par la nature de leur combustible, les électrolytes, leur domaine d'application et leur température de fonctionnement.

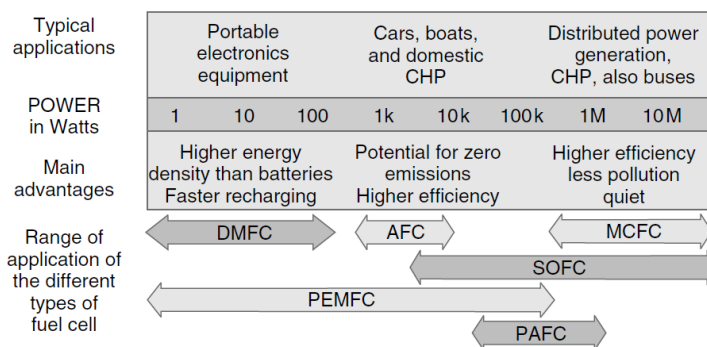


Figure 1.11 — Puissance et domaines d'applications pour différentes piles à combustible[55]

Malgré une attractivité avérée due à la puissance énergétique de ces piles et leur bénéfice environnemental, on note toutefois une difficulté à les intégrer comme modèle économique viable de produits industriels. Par exemple, les limitations en ce qui concerne la production et la viabilité de l'hydrogène nécessitent d'être levées avant de produire des véhicules hybrides électriques. La production d'hydrogène à bas coût (1.50\$/kg) se fait par reformage à vapeur, hors cette technique produit des gaz à effet de serre. Il est nécessaire de se tourner vers des techniques plus écologiques, comme l'électrolyse de l'eau en utilisant l'électricité produite par le solaire ou l'éolien, mais qui pour l'instant restent relativement chères [57]. Les matériaux d'électrodes utilisés dans ces systèmes ont également un coût important ce qui freine leur attractivité auprès des industriels.

1.3.2 Les piles à combustible microbienne

Bien que les piles à combustible permettent de s'affranchir des ressources fossiles, il n'en reste pas moins que leur coût technologique reste important. Ces dernières années, les travaux de recherche se sont orientés vers le remplacement du platine par des catalyseurs moins onéreux. Parmi ces procédés nouveaux, on peut citer les piles à combustible microbiennes (PACMS), dans lesquelles des micro-organismes présents dans les milieux naturels, sont utilisés comme catalyseurs aux électrodes. La matière organique contenue dans les résidus agricoles ou les eaux usées peut ainsi être valorisée comme matière à combustible pour ces micro-organismes. En effet, cette matière est toujours composée d'éléments carbonés dont les liaisons chimiques se révèlent être un réservoir important d'énergie.

Les PACMS présentent aussi un intérêt pour la biorémediation, qui consiste à dépolluer des sols [58], [59] ou dans le domaine des bio-capteurs. Elles peuvent ainsi être utilisées pour mesurer des paramètres environnementaux comme la demande biochimique en oxygène [60] ou la toxicité d'un milieu [61].

C'est en 1911, grâce aux observations d'un botaniste Michael Cresse Potter, que débutent les premiers travaux qui aboutiront plus tard à la mise au point de la pile microbienne. Ce dernier observe qu'une électrode de platine placée dans des cultures de levures ou d'*Escherichia Coli* est capable de générer une force électromotrice et arrive à la conclusion que la désintégration de composés organiques par des micro-organismes s'accompagne d'une libération d'énergie électrique. Il remarque également que les effets électriques sont inhérents à l'activité des micro-organismes et sont influencés par différents facteurs comme la température, la concentration des nutriments dans le milieu de culture et le nombre d'organismes présents [62].

En 1931, l'équipe de Cohen à Cambridge développe des batteries à combustible microbienne en série capables de générer une tension de 35 V. Il faudra ensuite attendre les années 60 pour que s'accroisse le développement des PACMS lorsque la NASA s'intéresse à la transformation des déchets organiques en électricité pendant les vols spatiaux [63] ; puis les années 80 par la découverte de médiateurs électroniques qui, ajoutés au milieu, permettent d'améliorer les densités de courant [64].

De nombreuses améliorations doivent et peuvent être apportées aux piles microbiennes. Elles nécessitent de s'intéresser d'une part à ces micro-organismes électroactifs, et d'autre part aux matériaux d'électrodes qui les composent. Dans les sections qui suivent nous verrons le fonctionnement d'une pile microbienne ainsi que tous les facteurs qui permettent d'améliorer les densités d'énergie récoltées.

1.3.3 Fonctionnement d'une pile microbienne

Comme mentionné précédemment, la pile à combustible microbienne est un dispositif qui utilise comme catalyseur des bactéries qui forment un biofilm à l'anode et y oxydent la matière organique. Les électrons vont alors être absorbés à l'anode et transitent jusqu'à la cathode à travers un circuit extérieur. Cette propriété est possible grâce à la respiration intracellulaire effectuée par les micro-organismes et qui leur permettent de subvenir à leurs besoins énergétiques [65]. La génération du courant est possible lorsque le milieu est déplété en oxygène ou par tout autre accepteur final d'électrons autre que l'anode. Dans un milieu qui contient de l'acétate, les réactions d'électrode typiques pour un tel système sont respectivement à l'anode et à la cathode :

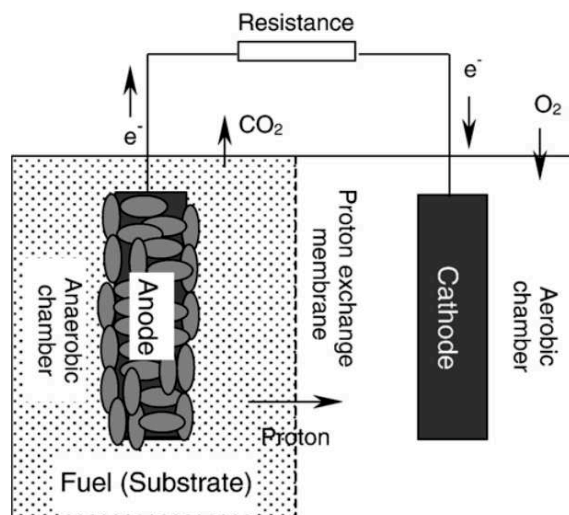
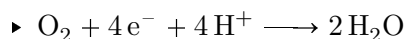
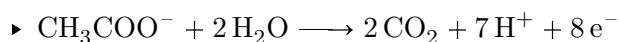


Figure 1.12 – Représentation schématique d'une pile microbienne constituée de deux chambres [66].

1.3.4 Les mécanismes de transfert

Différents mécanismes de transferts électroniques ont été observés entre une bactérie et l'anode d'une pile microbienne.

Beaucoup d'organismes sont composés d'une membrane lipidique non conductive, de peptidoglycane et de lipoglycane ne permettant pas le transfert direct d'électrons à l'anode. L'utilisation de médiateurs électroniques est une stratégie pour parvenir à accélérer ce transfert. De manière générale, les médiateurs dans un état oxydé peuvent facilement se réduire en capturant les électrons présents à l'intérieur de la membrane bactérienne. Ensuite ils transitent jusqu'à l'anode qui collecte les électrons et les médiateurs se retrouvent à nouveau dans un état oxydé.

C'est le premier mode de transport extra-cellulaire qui a été mis en évidence. Les médiateurs peuvent être de nature exogène, c'est à dire qu'ils sont présents dans le milieu naturel, comme les acides humiques ou les composés soufrés ; ou de nature endogène, c'est à dire synthétisés par le micro-organisme lui-même comme c'est le cas pour les quinones, la cystéine etc...

Enfin, le transfert électronique peut avoir lieu grâce à des médiateurs synthétiques qui incluent des colorants ou des métaux-organiques [67]. Cependant la toxicité et l'instabilité de ces médiateurs limitent leur utilisation au sein des PACMS.

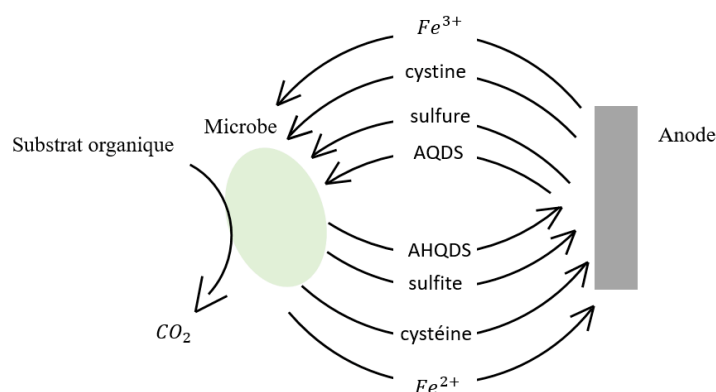


Figure 1.13 – Modèle pour différents composants utilisés comme médiateurs électroniques entre une bactérie et une électrode

Par la suite, les recherches ont montré que certains micro-organismes étaient capables de transférer directement leurs électrons à l'anode [68]. Parmi ces organismes, on peut citer les suivants :

- ▶ *Shewanella putrefaciens* [69]
- ▶ *Geobacteraceae sulfurreducens* [70]
- ▶ *Geobacter metallireducens* [71]
- ▶ *Rhodoferrax ferrireducens* [72]

Ces organismes électro-actifs peuvent former un biofilm sur la surface de l'électrode et transférer leurs électrons par conductance jusqu'à l'anode. Prenons le cas des bactéries qui appartiennent au groupe *Geobacter*. Ces organismes, qui vivent dans des milieux anaérobies, produisent de l'ATP lors de la réduction d'oxydes métalliques. En général, les électrons sont transférés à un accepteur final d'électron comme les oxydes de fer par contact direct. Le principe est donc similaire dans une pile microbienne sauf que l'électrode joue le rôle de l'accepteur final d'électron. On s'attachera à décrire plus spécifiquement les mécanismes de transferts électroniques entre *Geobacter sulfurreducens* et une électrode dans le chapitre 3.

1.3.5 Inoculum et communauté bactérienne

Actuellement, la majorité des études utilisant les piles à combustible microbiennes ont été réalisées avec des souches pures, c'est à dire des souches qui se composent exclusivement

1.3. Piles à combustible : système de production électrique

d'un seul organisme. Ces études montrent que la plupart des organismes électroactifs appartiennent à la famille des protéobactéries et des firmicutes. Ci-dessous, une liste exhaustive de quelques uns de ces organismes ainsi que de la puissance de courant qu'ils génèrent [73].

Type	Genre	Espèce	Densité de courant	Densité de puissance	Ref
Firmicutes		<i>C. beijerinckii</i>	1,3mA/cm ²	79,2 mW/m ²	[72]
<i>α</i> proteobacteria	<i>Rhodospseudomonas</i>	<i>R. palustris</i>	0.99 mA/cm ²	2720 mW/m ²	[73]
	<i>Ochrobactrum</i>	<i>O. anthropic</i>	708 mA/m ²	89 mW/m ²	[74]
	<i>Acidiphilium</i>	<i>A. cryptum</i>	NR	12.7 mW/m ²	[75]
<i>β</i> proteobacteria	<i>Rhodoferrax</i>	<i>R. ferrireducens</i>	31 mA/m ²	12.9 mW/m ²	[70]
<i>γ</i> proteobacteria	<i>Escherichia</i>	<i>E. coli</i>	NR	1304 mW/m ²	[76]
	<i>Shewanella</i>	<i>S. putrefaciens</i>	NR	1024 mW/m ²	[77]
	<i>Shewanella</i>	<i>S. oneidensis</i>	515 mA/m ²	249 mW/m ²	[78]
	<i>Pseudomonas</i>	<i>P. aeruginosa</i>	35 A/cm ²	NR	[79]
<i>δ</i> proteobacteria	<i>Geobacter</i>	<i>G. sulfurreducens</i>	7.6 A/m ²	3.9 W/m ²	[80]
	<i>Geobacter</i>	<i>G. metallireducens</i>	125 mA/m ²	26 mW/m ²	[8]
	<i>Geopsychrobacter</i>	<i>G. electrodiphilus</i>	6.6 mA/cm ²	NR	[81]
Levure	<i>Saccharomyces</i>	<i>S. cerevisiae</i>	282.83 mA/m ²	25.51 mW/m ²	[82]

Tableau 1.2 – Liste de quelques organismes électro-actifs ainsi que de la puissance de courant qu'ils génèrent [71]

L'intérêt grandissant pour les piles microbiennes provient de la possibilité de générer de l'électricité grâce notamment aux eaux usées domestiques ou industrielles [74], aux boues anaérobies [75], [76]. Ces différents substrats ne se composent non pas de souches bactériennes isolées, mais plutôt d'une communauté de bactéries qui interagissent les unes avec les autres. Comme pour beaucoup de communautés, on assiste à une division du travail qui permet in fine la simplification des tâches de chacun de ses membres. Cela vaut pour les micro-organismes qui agissent dans le cadre de la "chaîne alimentaire" [77].

Alors que les cultures pures ont besoin de conditions d'opération strictes et de milieux de culture sélectifs, les cultures mixtes sont mieux adaptées à des milieux complexes. Une meilleure connaissance des co-cultures est donc nécessaire pour comprendre les transferts électroniques qui se produisent entre les micro-organismes et ainsi permettre de mieux répondre aux défis des piles microbiennes. La compréhension des transferts électroniques entre les communautés mixtes est néanmoins très compliquée à appréhender.

En partant d'un système simple, des chercheurs ont étudié l'interaction de deux organismes, *E-coli* et *Geobacter sulfurreducens* mis en co-culture. Ils ont montré que la présence d' *E-coli*, organisme non-électroactif, avec *Geobacter sulfurreducens* améliore la performance du système en comparaison d'une culture qui ne contiendrait que *Geobacter* grâce à la consommation des fuites d'oxygène à l'intérieur du réacteur [78].

Une autre étude montre l'intérêt d'une co-culture de *Pseudomonas aeruginosa* et *Enterobacter aerogenes*, organisme non électroactif, puisque la première permet à la seconde de contribuer à la production de courant [79].

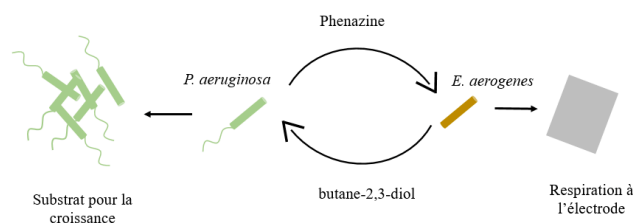


Figure 1.14 – Coopération métabolique entre *Pseudomonas aeruginosa* et *Enterobacter aerogenes*. La production de phénaziens produite par *P. aeruginosa* peut être utilisée par *E. aerogenes* pour la respiration via l'électrode. En retour, *E. aerogenes* produit des métabolites qui peuvent être consommés pour la croissance de *Pseudomonas aeruginosa*.

1.3.6 Matériaux d'électrodes

La performance et le coût des matériaux sont deux des aspects les plus importants à prendre en compte dans le développement des piles microbiennes. Ces matériaux ont en général des caractéristiques similaires. Ils nécessitent une bonne conduction, une stabilité chimique et mécanique et un prix de production peu élevé.

De ce fait, le matériau le plus employé est le carbone que ce soit sous la forme de plaques compactes, de tiges ou de matériaux fibreux (feutre, tissu, papier ...) [80].

Bien que ces matériaux respectent un certain nombre de critères développés pour leur utilisation dans des piles microbiennes, leur rôle biologique comme habitat pour des communautés bactériennes est négligé.

Pour satisfaire cette fonction, ces matériaux doivent permettre l'adhésion et la colonisation de ces organismes tout en s'assurant du transfert efficace du substrat jusqu'aux micro-organismes ainsi que des électrons depuis l'organisme vivant jusqu'à l'électrode. Il faut également s'assurer que l'on récupère la même densité de courant sur n'importe quelle région de l'électrode.

Des électrodes avec du graphite modifié et de nouveaux composites permettent d'atteindre ces paramètres. Les recherches ont montré qu'une structure 3D poreuse était favorable à l'internalisation des organismes tout en permettant le transport du substrat [81]. Des comparaisons ont été réalisées au niveau de la densité de courant atteinte pour une électrode 3D de nanotubes de carbones ou une électrode 2D poreuse fabriquée à partir d'un

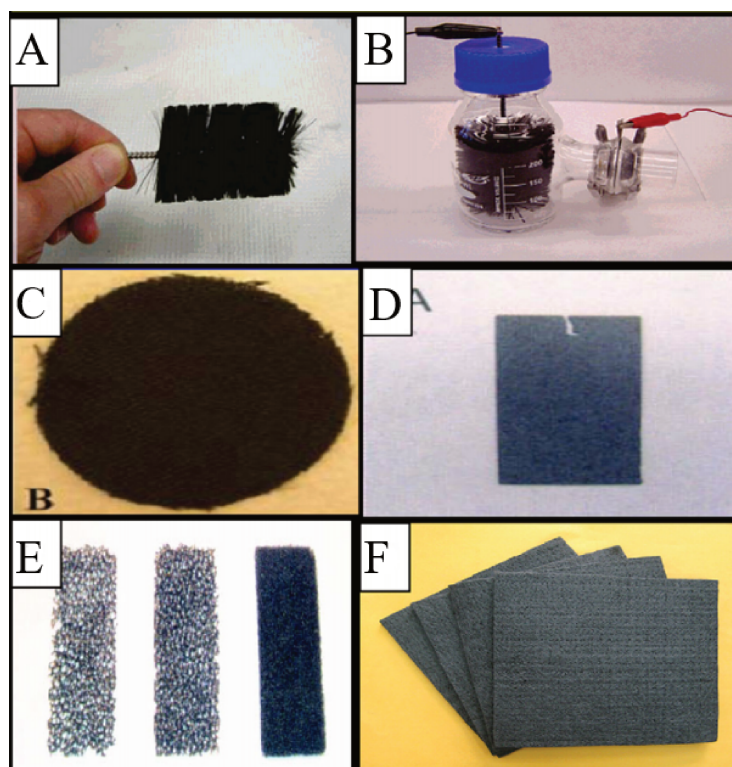


Figure 1.15 – Matériaux d'anode utilisé pour les MFC. A-B) Brosse en graphite, C) Tissu de carbone, D) Papier en carbone, E) Carbone vitreux réticulé, F) Feutre de carbone

textile de nanotubes de carbone. Pour les mêmes conditions expérimentales, la première permet d'obtenir des densités de courant deux fois plus importantes que la seconde [82], qui elle même présente de nombreux avantages avec une résistance de transfert de charge dix fois moins importante que si réalisée avec des tissus de carbone[16].

Une équipe de recherche du Canada s'est quant à elle intéressée à la porosité du milieu. Pour ce faire, ils ont développé une anode en carbone faite par impression 3D. Cette technique leur permet de contrôler la taille des pores et ils ont pu déterminer la meilleure structure pour obtenir un maximum de courant. Celle-ci correspond à une taille de pores de 300 μm . La densité d'énergie maximale récoltée est 3 fois supérieure à une électrode de carbone en tissu [83].

Malgré des recherches tournées vers le remplacement du platine par d'autres catalyseurs dans les piles à combustible, une équipe a testé ce matériau afin d'augmenter le taux de transfert d'électrons entre les bactéries et le papier carbone qui forme l'anode. Ils ont ainsi mis en évidence que le dépôt de platine par faisceau électronique permet d'augmenter la densité d'énergie récoltée d'environ 18 fois par rapport à une anode en papier carbone sans dépôt de platine [84].

1.4 Objectifs

Au laboratoire Colloïde et Matériaux Divisés, la formulation d'un hydrogel conducteur à base d'alginate et de nanotubes de carbone permet de l'envisager comme électrode poreuse sphérique en milieu aqueux.

Les hydrogels à base d'alginate sont des matériaux dotés d'une structure liquide et d'une structure solide. Ils sont composés de chaînes de polymères assemblées via des zones de réticulation. Ce processus apparaît lorsqu'une solution d'alginate est mise en présence d'ions divalents. Leur porosité, leur élasticité ainsi que leur non toxicité sont des avantages inhérents à ce système et c'est pourquoi ils sont majoritairement utilisés pour des applications dans le domaine médicale. L'ajout de nanotubes de carbone dans leur structure permet la formation d'un réseau conducteur et ouvre ainsi la voie d'un domaine encore peu exploité qui est l'utilisation des hydrogels pour la production et le stockage d'énergie.

L'objectif premier de la thèse sera de caractériser le comportement mécanique et électrique d'un hydrogel conducteur à base d'alginate. L'alginate est un produit biologique extrait d'une algue brune constitué de blocks de co-polymères d'acides L-mannuroniques et d'acides D-guluroniques dont la composition peut varier. La nature des ions divalents lors des processus de gélification ainsi que la composition de l'alginate en acide uronique permet l'obtention d'un réseau plus ou moins réticulé. L'étude de la gélification de l'alginate pour trois ions divalents permettra de déterminer quel système est le plus adapté à l'élaboration d'une électrode poreuse. Ensuite nous caractériserons par différentes approches la résistance électrique d'une bille d'hydrogel selon l'état de dispersion des nanotubes de carbone dans la solution d'alginate avant la gélification.

Dans ce chapitre nous avons mentionné certains des micro-organismes étudiés et utilisés dans les piles microbiennes ainsi que les différents modes de transferts électroniques depuis la bactérie jusqu'à l'accepteur final d'électron. Pour la bactérie *Geobacter sulfurreducens* ce transfert est direct. De ce constat, l'encapsulation de la bactérie *Geobacter Sulfurreducens* dans une bille hydrogel/nanotubes de carbone, semble favorable à la récupération de courant. La mise en évidence de la viabilité et de la croissance de la bactérie *Geobacter Sulfurreducens* dans un tel système représente ainsi le second objectif de la thèse.

Enfin, nous avons vu que le stockage électrique représente un défi majeur dans les années à venir. Les batteries sont actuellement un des moyens les plus utilisés pour stocker et générer de l'électricité. Les batteries en écoulement permettent de découpler capacité de stockage et de puissance, elles sont cependant limitées par une faible densité énergétique.

L'utilisation d'électrodes liquides de carbone est une voie d'amélioration des batteries en écoulement semi-solides qui utilisent des particules d'intercalation du lithium. Elle permettent en effet la création de chemins conducteurs jusqu'à l'électrode. Cette stratégie est toutefois limitée par la quantité de carbone ajoutée aux électrolytes qui augmente la viscosité du système. Un moyen de s'affranchir de ce problème consiste à mettre en écoulement des billes d'hydrogel qui contiennent des particules d'intercalation du lithium. L'encapsulation de LiFePO_4 et MnO_2 au sein de l'hydrogel conducteur, la mise en évidence de leur activité électro-chimique et la réalisation d'une batterie statique ion-lithium aqueuse sont le troisième objectif de la thèse.

CHAPITRE 2

Un hydrogel conducteur pour l'énergie

Sommaire

2.1	Les Hydrogels	46
2.1.1	Processus de gélification expliqués par la thermodynamique . . .	46
2.1.2	Des processus de réticulation différents	49
2.1.3	Propriétés des hydrogels	50
2.1.4	Nature des hydrogels	50
a)	Des hydrogels synthétiques	50
b)	Des hydrogels naturels	52
b).1	L'alginate : un hydrogel naturel	52
b).2	Gélification de l'alginate	52
b).3	Affinité ionique et transition sol/gel	53
b).4	Comportement et stabilité de l'alginate : des forces en compétition	54
2.1.5	Des hydrogels électroniquement conducteurs	55
2.2	Matériel et Méthodes	57
2.2.1	L'Alginate de sodium	57
2.2.2	Les nanoparticules de carbone	57
2.2.3	Formulation d'une électrode d'hydrogel sphérique	58
a)	Dispersion de nanotubes de carbone dans une solution aqueuse	58
b)	Solubilisation de l'alginate	60
c)	Gélification de la solution	61
2.3	Choix du cation pour la réticulation du réseau	62

2.3.1	Gélification d'une solution alginate-MWNT	63
2.3.2	Stabilité d'un hydrogel d'alginate en présence d'ions Li^+	64
a)	Gonflement de billes d'alginate	64
b)	Effet "salting-out"	68
c)	Apport des nanotubes sur la structure de l'alginate	69
2.4	Etude électro-chimique et mécanique de différents hydrogels d'alginate	69
2.4.1	Caractérisation électro-chimique de l'hydrogel conducteur	69
2.4.2	Caractérisation électrique d'hydrogels d'alginate	73
2.5	Conclusion	75

LE point de départ de cette thèse provient de la réalisation d'un matériau conducteur sous forme d'hydrogel. Ce chapitre revient sur l'élaboration de ce matériau, sa stabilité ainsi que ses propriétés électriques.

2.1 Les Hydrogels

Les hydrogels sont des réseaux de polymères hydrophiles, faits à partir de matériaux naturels ou synthétiques. L'hydrophilie du réseau est dû à des groupes tels que $-\text{NH}_2$, $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$. Le gonflement de ces gels est assuré par la pression osmotique des macromolécules et la résistance à l'écoulement est assuré par des liaisons entre ces dernières. Pour préciser ces différents points il est nécessaire d'introduire certaines notions de thermodynamique.

2.1.1 Processus de gélification expliqués par la thermodynamique

Le deuxième principe de la thermodynamique indique que toute transformation d'un système thermodynamique s'effectue avec augmentation de l'entropie globale, somme de l'entropie du système et de l'entropie extérieure :

$$\Delta S_{\text{univers}} = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{ext}} > 0 \quad (2.1)$$

Du point de vue statistique, on considère un système simple et isolé dont l'énergie interne $E(V, m)$ définit complètement l'état macroscopique du système. $\Omega(E, V)$ est le

nombre de micro-états accessibles et p_i la probabilité d'être dans le micro-état i tel que $p_i = \frac{1}{\Omega(E,V)}$. S est alors donné par :

$$S = k_b \ln \Omega \quad (2.2)$$

Cette forme appelée entropie de Boltzmann montre que l'état d'équilibre macroscopique (celui qui maximise l'entropie) est l'état le plus probable donc celui réalisé par le plus grand nombre de micro-états.

Dans le cas où il n'y a pas de variation de volume, l'enthalpie libre d'un mélange peut s'écrire :

$$\Delta G_{\text{mélange}} = \Delta E_{\text{interaction}} - T \Delta S_{\text{dilution}} \quad (2.3)$$

Lorsque l'on solubilise des macromolécules (n_B moles fixes) à une solution d'eau pure (n_A moles variables), on modifie son potentiel chimique. On peut définir le potentiel chimique comme la dérivée par rapport à n_A de l'enthalpie libre du système :

$$\mu_A = \frac{\delta G_{A+B}}{\delta n_A} = \mu_A^0 + \frac{\delta \Delta G}{\delta n_A} \quad (2.4)$$

Dans cette expression, G_{A+B} est l'enthalpie libre de la solution, μ_A^0 est le potentiel chimique de A dans le liquide pur et ΔG l'enthalpie libre de mélange.

Dans le cas d'un mélange de macromolécules dans une solution d'eau pure et en utilisant l'équation (2.2), on peut écrire le gain d'entropie lors du mélange tel que :

$$\Delta S = -k(n_A \ln \phi_A + n_B \ln \phi_B) \quad (2.5)$$

avec $\phi_A = \frac{n_A}{n_A + n_B m_B}$ et $\phi_B = \frac{n_B m_B}{n_A + n_B m_B}$, m_B est le degré de polymérisation du polymère et $n_B m_B$ le nombre total de monomères en solution.

Et l'énergie de mélange est :

$$\Delta E = nW \phi_A \phi_B \quad (2.6)$$

avec $n = n_A + m_B n_B$ et W un terme énergétique

En intégrant les équations (2.5) et (2.6) dans l'équation (2.3), l'enthalpie libre de mélange d'un solvant A (eau pure) et d'un polymère B s'écrit :

$$\Delta G = nW \Phi_A \Phi_B + nRT \left[\Phi_A \ln \Phi_A + \frac{\Phi_B}{m_B} \ln \Phi_B \right] \quad (2.7)$$

$$\Delta G = W \frac{n_A m_B n_B}{n_A + m_B n_B} + RT \left[n_A \ln \frac{n_A}{n_A + m_B n_B} + n_B \ln \frac{m_B n_B}{n_A + m_B n_B} \right] \quad (2.8)$$

En dérivant par rapport à n_A et pour une solution diluée ($\phi_B \ll 1$), on trouve :

$$\mu_A \sim \mu_A^0 + RT \left[-\frac{\phi_B}{m_B} + \left(\xi - \frac{1}{2} \right) \phi_B^2 \right] \quad (2.9)$$

avec $\xi = \frac{W}{RT}$

La gélification est causée par la formation de liens entre les polymères et le gonflement du gel est généré de la différence de potentiel chimique qui existe entre la solution de mélange et l'eau. En effet, d'après (2.9), si A est un bon solvant de B, W est petit devant RT alors μ_A est inférieur à μ^0 et l'eau diffuse à travers les chaînes de polymères de manière à abaisser son potentiel chimique. Le gonflement est toutefois limité par l'élasticité du réseau et le degré de gonflement d'un gel est donné par la résultante de deux forces. La première provient d'un terme énergétique, la deuxième d'un terme entropique .

Pour préciser ce concept, nous pouvons écrire la variation d'énergie interne du système :

$$dU = TdS - pdV + fdL \quad (2.10)$$

avec TdS l'énergie calorique ajoutée au système, -pdV le travail effectué pour changer le volume et fdL le travail effectué pour déformer le réseau.

La différentielle de l'énergie libre s'écrit :

$$dF = dU - d(TS) = -SdT - pDV + fdL \quad (2.11)$$

F est une fonction d'état extensive tel que $F=F(T,V,L)$, la variation d'énergie libre peut s'écrire comme la somme de dérivées partielles telle que :

$$dF = \left(\frac{\delta F}{\delta T} \right)_{V,L} dT + \left(\frac{\delta F}{\delta V} \right)_{T,L} dV + \left(\frac{\delta F}{\delta L} \right)_{T,V} dL \quad (2.12)$$

avec

$$\left(\frac{\delta F}{\delta T} \right)_{V,L} = -S \quad (2.13)$$

$$\left(\frac{\delta F}{\delta V} \right)_{T,L} = -p \quad (2.14)$$

$$\left(\frac{\delta F}{\delta L} \right)_{T,V} = f \quad (2.15)$$

En appliquant le théorème de Schwartz à la fonction F on trouve :

$$-\left(\frac{\delta S}{\delta L} \right)_{T,V} = \left(\frac{\delta f}{\delta T} \right)_{V,L} \quad (2.16)$$

Finalement :

$$f = \left(\frac{\delta U}{\delta L} \right)_{T,V} + T \left(\frac{\delta f}{\delta T} \right)_{V,L} = f_E + f_S \quad (2.17)$$

On a mis ici en avant 2 contributions à la force f qui sont un terme énergétique et un terme entropique. Pour des matériaux élastiques, il est généralement admis que la contribution est majoritairement d'origine entropique et l'entropie d'une chaîne de N monomères de longueur b et dont le vecteur reliant les deux extrémité se note $\vec{R}$ s'écrit :

$$S(N, \vec{R}) = -\frac{3}{2}k \frac{\vec{R}^2}{Nb^2} + S(N, 0) \quad (2.18)$$

et $S(N, 0)$ un terme qui dépend uniquement du nombre de monomères.

2.1.2 Des processus de réticulation différents

Les hydrogels sont dits « physiques » ou « réversibles » lorsque les nœuds de réticulation du réseau sont maintenus par des forces « secondaires » (liaisons ioniques, liaisons hydrogènes, interactions de van der waals). Par exemple, lorsqu'un poly-électrolyte est combiné à des ions divalents, cela peut conduire à la formation d'un hydrogel physique. C'est le cas pour l'alginate de sodium, qui sera plus longuement décrit dans la suite de cette thèse. Par ailleurs, il est possible de déstabiliser ces structures en jouant sur des conditions physiques telles que la température ou le pH. Nous verrons que pour un hydrogel d'alginate, il est possible de déstabiliser la structure par ajout d'un soluté spécifique qui rentrera en compétition avec l'ion divalent.

Les hydrogels sont dits « chimiques » lorsque leurs réseaux sont réticulés de manière permanente grâce à des liaisons covalentes. Ce processus a lieu par polymérisation radicalaire où bien par des réactions chimiques de groupes complémentaires (irradiation, utilisation d'enzymes...) La transition sol/gel se produit lorsque des points de réticulations apparaissent (par exemple après exposition à une radiation). C'est une technique qui présente de nombreux avantages puisqu'elle permet un contrôle spatial et temporel ainsi qu'un taux de réticulation rapide pour des températures physiologiques.

L'état de gonflement de l'hydrogel permet de renseigner sur le degré de réticulation du réseau. Les hydrogels fortement réticulés ont une structure plus compacte et gonflent moins en comparaison d'hydrogels présentant un réseau avec moins de points de réticulation. Les hydrogels sont capables de retenir jusqu'à 1000 fois leur poids en eau comme le polyacrylate de sodium.

2.1.3 Propriétés des hydrogels

Les hydrogels issus de polymères naturels offrent plusieurs avantages tel que la biocompatibilité et la bio-dégradabilité. En outre, ils présentent des propriétés mécaniques intéressantes [85].

Les hydrogels sont également poreux. Cette caractéristique les rend utilisable dans de nombreuses applications basées sur de la diffusion de solutés ou de la migration de cellules. L'ingénierie tissulaire par exemple, qui a pour but de stimuler la régénération de tissus et de développer des substituts biologiques, nécessite l'encensement de cellules dans des matrices qui permettent leur croissance, différenciation, migration... L'utilisation d'hydrogel est donc propice à ce type d'applications [86].

La structure du réseau, la nature et la taille des solutés sont des éléments importants à prendre en compte. En effet, la taille de la maille peut varier selon le degré de réticulation, le polymère choisi ou des paramètres extérieurs (température, pH, force ionique). Les hydrogels obtenus à partir d'alginate présentent des pores de l'ordre du dizaine de nanomètre ce qui par exemple empêche les cellules de se mouvoir en dehors du matériel, mais permet le transport de protéines et autre composés nécessaire à leur développement.

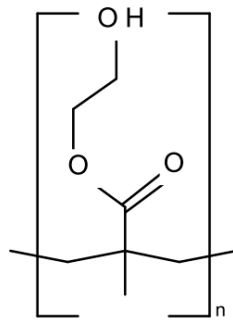
La dégradation d'un matériau est un facteur important pour certaines applications. La dégradation des hydrogels peut être contrôlée de manière physique ou chimique. L'utilisation d'enzymes est un exemple de méthode biologique qui permet la dégradation des hydrogels. Cette caractéristique permet notamment le relargage de médicaments pendant des temps contrôlés [87].

2.1.4 Nature des hydrogels

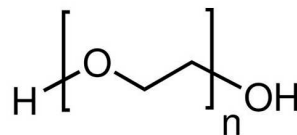
a) Des hydrogels synthétiques

Apparus au début des années 1950, les hydrogels ont pris une place importante dans le domaine des biomatériaux. Leur caractéristique unique citée précédemment ont par ailleurs permis leur utilisation dans le domaine médical en tant que bio-capteurs, systèmes d'administration de médicaments, pansements, lentilles de contact, catheters etc. C'est en 1955 qu'a été synthétisé le premier hydrogel permettant des applications dans le domaine médical. Celui-ci se nomme poly(hydroxyéthylmethacrylate) (polyHEMA, PHEMA).

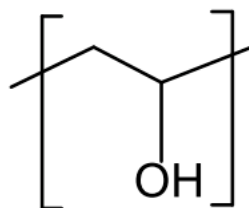
Le PEG (polyéthylène glycol) reste un des hydrogels les plus utilisés dans le secteur médical. Des dérivés de cet hydrogel comme le PEGMA, PEGDMA ou PEGDA sont tout

**Figure 2.1** – Structure chimique du PolyHEMA

aussi utilisés. Ces hydrogels se caractérisent par leur haute biocompatibilité ainsi que leur non toxicité dans l'environnement où ils se trouvent. Ils s'emploient plus particulièrement dans la délivrance de médicaments [88], de cellules ou de biomolécules pour la régénération tissulaire [88],[87] .

**Figure 2.2** – Structure chimique du PEG

On peut citer également le PVA (polyvinyl alcohol) qui au-delà des avantages liés aux hydrogels, présente des propriétés mécaniques importantes et permet la rétention d'eau dans sa structure. Un environnement humide est ainsi maintenu plus longtemps contrairement au poly(HEMA), qui dans un milieu sec, laisse évaporer une quantité d'eau plus importante. Les hydrogels à base de PVA sont utilisés dans la production de lentilles de contact, la reconstruction et la re-génération du cartilage, les organes artificiels et les pansements qui bénéficient d'un environnement humide [89]. L'obtention de ces hydrogels peut être réalisé par des cycles de congélation/décongélation où par la radiation UV avec des agents de réticulation.

**Figure 2.3** – Structure chimique du PVA

b) Des hydrogels naturels

Des hydrogels naturels peuvent être formés à partir de polymères naturels qui incluent des polysaccharides comme l'alginate, l'acide hyaluronique, l'ADN, le chitosan, la cellulose, ou des protéines (collagène, gélatine...). Grâce à leur haute biocompatibilité, ils peuvent être utilisés pour de nombreuses applications médicales. Par exemple, l'acide hyaluronique est une macromolécule avec des fonctions biologiques complexes allant de la migration et adhésion de cellules jusqu'aux réponses inflammatoires et à la cicatrisation. De ce fait, les matériaux produits à base d'acide hyaluronique permettent d'associer les propriétés rhéologiques de ce polymère aux propriétés biologiques [90].

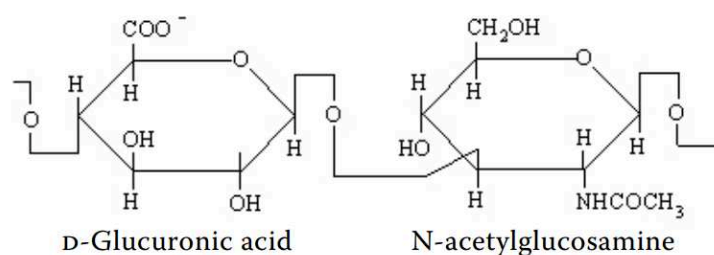


Figure 2.4 – structure chimique de l'acide hyaluronique

b).1 L'alginate : un hydrogel naturel L'alginate est un polysaccharide obtenu à partir d'une algue brune. Il s'agit d'un polymère naturel qui est principalement utilisé sous la forme d'un hydrogel dans l'industrie agroalimentaire, pharmaceutique et l'ingénierie tissulaire.

Il se compose de copolymères linéaires qui contiennent des blocks de monomères liés entre eux : le -D-mannuronate (block M) et le -L-guluronate (block G), séparés par des séquences alternées de blocks MG. Il a été observé que les alginates riches en block MM sont issus de tissus jeunes et que les différences de compositions entre espèces proviennent principalement d'alginates extraits de parties plus vieille de l'algue. La composition de l'alginate en acides uroniques et également les proportions relatives de chacun de ces trois blocks (MM, GG, M-G) permettent d'expliquer les différences de propriétés physiques entre les gels d'alginates [91]

b).2 Gélification de l'alginate Un gel d'alginate peut être formé lorsqu'une solution d'alginate entre en contact avec une solution d'ions divalents. Un modèle simple en boîte d'oeufs est généralement employé pour expliquer la formation d'un réseau réticulé (Fig.2.6). En effet, lorsque deux brins de polymère sont face à face, la conformation des blocs G forment des cavités dans lesquelles viennent se loger les ions divalents. Les jonctions entre les

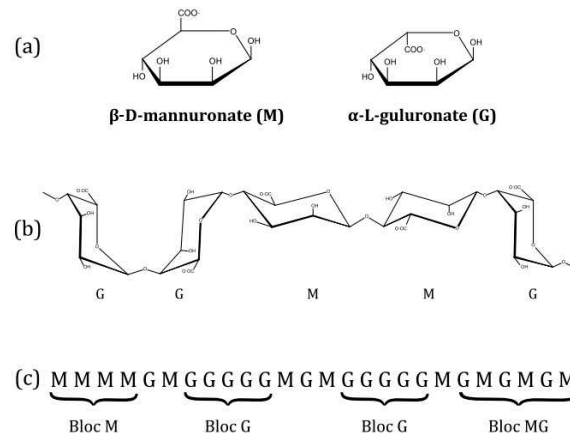


Figure 2.5 – structure chimique des blocks M et G

chaînes formées de cette manière sont cinématiquement stables vis à vis de la dissociation. Ce processus résulte d'une interaction électrostatique entre deux groupes carboxyliques COO^- du polysaccharide. De fait, la composition de l'alginate en acide uronique et l'affinité de l'ion pour l'alginate sont des critères qui permettent de mieux contrôler les processus de gélification.

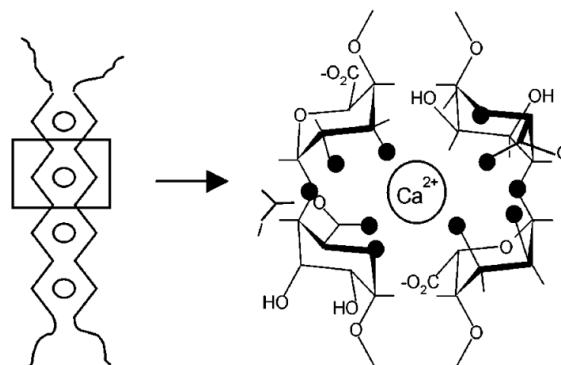


Figure 2.6 – Gélification de l'alginate par des ions calcium selon le modèle en "boîte d'oeufs"[92].

b).3 Affinité ionique et transition sol/gel En étudiant la diminution du Ph par ajout d'ions divalents dans de l'acide alginique, tout en prenant en compte la composition en acide uronique du polymère, Haug et al [93] observe que pour un alginate riche en acide mannuronique, l'affinité décroît de la manière suivante :

$\text{Pb} > \text{Cu} > \text{Cd} > \text{Ba} > \text{Sr} > \text{Ca} > \text{Co, Ni, Zn, Mn} > \text{Mg}$.

Pour un alginate riche en acide guluronique, celle-ci décroît telle que :

$\text{Pb} > \text{Cu} > \text{Ba} > \text{Sr} > \text{Cd} > \text{Ca} > \text{Ni, Zn, Mn} > \text{Mg}$.

Dans un papier de 1965, Haug et Smidsrod étudie par la suite la concentration en ions nécessaire pour permettre la transition sol/gel et la précipitation de l'alginate. Celle-ci, indépendamment de la composition de l'alginate, augmente de la manière suivante :

$Ba < Pb < Cu < Sr < Cd < Ca < Zn < Ni < Co < Mn, Fe, < Mg$.

Ils précisent alors que l'efficacité d'un ion divalent à faire précipiter l'alginate dépend d'une part de son affinité pour l'alginate mais également de la quantité d'ions qui doit se lier à l'alginate. Ils observent notamment qu'en présence de chlorure de sodium, la quantité d'ions baryum liés à l'alginate pour une viscosité maximale est moindre en comparaison des ions calcium [94].

Des inhomogénéités en ce qui concerne la distribution de l'alginate dans des billes gélifiées ont été reportées [95],[96]. Ce phénomène a été expliqué comme le résultat de processus de gélification rapide et irréversible dû à la forte affinité des ions réticulants puisque la transition sol-gel est induite par diffusion. Par exemple, à concentration égale, une meilleure homogénéité d'une bille d'alginate est obtenue après gélification de la solution par des ions calcium qu'avec des ions baryum [96].

b).4 Comportement et stabilité de l'alginate : des forces en compétition Le comportement et la stabilité de l'alginate complexé varie selon la nature même de l'ion utilisé lors de la gélification ainsi que de la composition en acide uronique de l'alginate. La compréhension de ces mécanismes est donc essentiel suivant l'utilisation de l'hydrogel.

Par exemple, Shweiger étudie la stabilité de différents alginates complexés en déterminant la viscosité de solutions obtenues par ajout d'EDTA. Il montre que la stabilité diminue dans l'ordre suivant [97] :

$Ba > Cd > Cu > Sr > Ni > Ca > Zn > Co > Mn > Mg$

Haug et al. montrent que la quantité d'ions métalliques liés à l'alginate pour obtenir une viscosité maximale diminue si l'on augmente la concentration en nitrate de sodium dans le mélange. Ceci est dû à un phénomène appelé couramment "salting-out". La force ionique dans le milieu augmente (le potentiel chimique du milieu diminue) et induit la précipitation du polyélectrolyte. De plus, ils observent qu'en augmentant la concentration en sel, la quantité totale d'ions divalents nécessaires présents dans le milieu est moins importante qu'à de faibles concentrations pour le baryum, le cuivre et le plomb. En revanche cette quantité augmente pour les ions ayant une moins bonne affinité avec l'alginate (le

cobalt par exemple). Ils en déduisent que les ions sodium ont deux effets opposés. Pour les métaux qui possèdent une forte affinité avec l'alginate, comme le cuivre par exemple, l'effet "salting-out" (dû à la force ionique) prédomine et une quantité moins importante en ions est nécessaire pour obtenir la formation d'un gel alors que pour les ions ayant une moins bonne affinité avec l'alginate l'effet de l'échange ionique prédomine et un plus grand nombre d'ions sont nécessaires pour la formation du gel [94].

Au sein du Laboratoire Colloïdes et Matériaux Divisés, Leslie Rolland a étudié la dissolution d'un gel alginate-calcium. Elle montre qu'en présence d'un ion chélatant comme l'EDTA ou le citrate de sodium, le gel peut se dissoudre. Dans le cas du citrate par exemple, 2 réactions de précipitation sont en compétition. La première correspond à la réaction de gélification de l'alginate, et la seconde à la formation du complexe de citrate. Comme la constante de précipitation du CaCi est supérieure à celle de l'alginate de calcium, lorsque des ions calcium sont ajoutés au système, ils sont immédiatement chélatés par le citrate. Seul l'excédent d'ions calcium permet la gélification de l'alginate. En présence d'un sel non chélatant du type NaCl, Leslie Rolland montre cette fois que la quantité d'ions sodium dans le milieu n'a pas d'influence sur la transition sol/gel de l'alginate.

Elle en conclue qu'à la différence du citrate, les ions Na^+ n'ont pas d'effet sur l'état thermodynamique du gel. La constante thermodynamique d'association entre les ions calcium et l'alginate est plus élevée qu'entre les ions sodium et l'alginate. Bien qu'il existe des échanges entre les ions Na^+ et Ca^{2+} au niveau des sites carboxylate de l'alginate, l'état d'équilibre est favorable pour les ions Ca^{2+} . En revanche un gel Ca^{2+} peut se dissoudre dans une solution diluée d'ions Na^+

Gudmund Skjak-Bræk et son équipe s'intéressent à la stabilité de billes d'alginate. Ils montrent que l'utilisation d'alginates riches en acide guluronique ont un effet important sur la stabilité de billes barium en présence d'ions NaCl, contrairement à des billes calcium. Par contre, ils ne retrouvent pas cet effet pour des alginates riches en acide mannuronique. [].

Nous montrons à travers ces exemples l'importance du choix de l'ion divalent pour les processus de gélification de l'alginate.

2.1.5 Des hydrogels électriquement conducteurs

Les hydrogels conducteurs ont été décrits pour la première fois en 1995 par Guiseppi-Elie. Il s'agit d'un mélange qui combine des éléments conducteurs à un hydrogel et qui offrent à ce matériau les propriétés de chacun de ces composants pris individuellement.

Pour l'hydrogel, il s'agit d'un fort degré d'hydratation, de gonflement et de porosité permettant la diffusion de petites particules. Le composant conducteur quant à lui offre une haute conductivité électrique et des propriétés red/ox. Parmi les polymères conducteurs, on peut citer les suivants : le polypyrrole (PPy), la poly-aniline (PAn), le polythiophene (PTh), le poly(phenylene) vinylene (PPv). Il peut également s'agir de carbone sous différentes formes : graphite, graphène, nanotubes de carbone.

Les nanotubes de carbone ont été découverts en 1991 par un chercheur japonais. Il s'agit de microtubules cylindriques de graphène arrangés de manière concentrique. Leur diamètre externe est d'environ 4 à 30 nanomètres et leur longueur peut atteindre 1 μm : ce sont des MWNT (multi-wall nanotube) [98].

En 1993, ce sont les SWNT qui sont mis en évidence. Il s'agit de feuillets simples de graphène cylindrique avec une taille qui varie de 0,4 à 2-3 nanomètre de diamètre et une longueur de l'ordre du micromètre [99].

Les nanotubes de carbone présentent des propriétés mécaniques et électriques importantes. Leur double liaison carbone-carbone rend ces matériaux extrêmement rigides. Des mesures expérimentales ont mis en évidence des modules d'Young d'environ 1000 GPa pour des MWNT [100], [101] ; ce qui en font de bons candidats dans le renforcement de matériaux polymères.

Lorsque l'on utilise des particules de carbone, la percolation du réseau est nécessaire pour obtenir une bonne conductivité de l'hydrogel. La percolation consiste en la formation de chemins conducteurs à travers un réseau 2D, 3D.

La théorie de la percolation électrique est en générale utilisée pour expliquer les phénomènes de transition de phase et les mécanismes de transfert électrique dans un hydrogel conducteur. La figure 2.7 met en évidence ces phénomènes à travers 3 régions distinctes. Dans la première, il n'y a pas de conduction. Ceci est dû à la faible concentration en particules électriques qui ne permet pas de créer des chemins de transferts électriques. Lorsque cette concentration augmente, on atteint alors le seuil de percolation et la conductance du système augmente significativement. A partir d'une certaine concentration, un plateau est atteint. Ce plateau signifie la présence d'un réseau compact de charges électriques.

La structure unique des hydrogels conducteurs biocompatibles ouvrent le champ de nombreuses applications. Ainsi ces hydrogels peuvent servir comme biosenseur [102], bioconducteur [103] où bien servir à la culture 2D-3D de neurones ou de cellules musculaires. Ils permettent également le développement de supercondensateurs et de batteries flexibles. Par exemple, des hydrogels 3D nanostructurés peuvent retenir une quantité importante d'électrolyte et permettre ainsi d'obtenir de très grandes interfaces lors de réactions

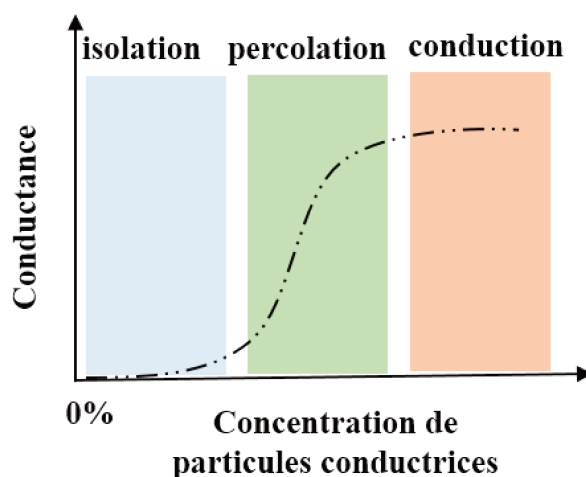


Figure 2.7 — Graphe conceptuel qui met en évidence le lien entre la conductance d'un système et le taux de particules électriques dans ce même système

chimiques requises.

2.2 Matériel et Méthodes

2.2.1 L'Alginate de sodium

Les propriétés des alginates étant dépendantes de la source d'extraction et du lot, nous nous sommes attachés à utiliser le même lot d'alginate pour tous les travaux inclus dans cette thèse. L'alginate que nous utilisons est fourni par l'entreprise FMC biopolymere sous la référence LF200FTS.

2.2.2 Les nanoparticules de carbone

Les nanotubes utilisés lors de ces travaux de thèse ont été fournis par Arkema par l'intermédiaire du laboratoire Nanotubes et Graphène (NTG) du Centre de Recherche Paul Pascal de l'Université de Bordeaux. Il s'agit de nanotubes multi-parois de la marque Graphistrength C100 (lot 6068). Ils comportent entre 5 et 15 parois. Ce lot de nanotubes a été caractérisé dans le cadre de la thèse d'Antoine Lucas au laboratoire NTG. Ils sont issus d'un procédé de fabrication continu par dépôt chimique en phase vapeur en présence de catalyseurs (C-CVD). Lors de la synthèse de ces nanotubes, ceux-ci sont hydrophobes et fortement enchevêtrés. Des images MEB des nanotubes ont été prises en amont de toutes préparations (Fig.2.8).

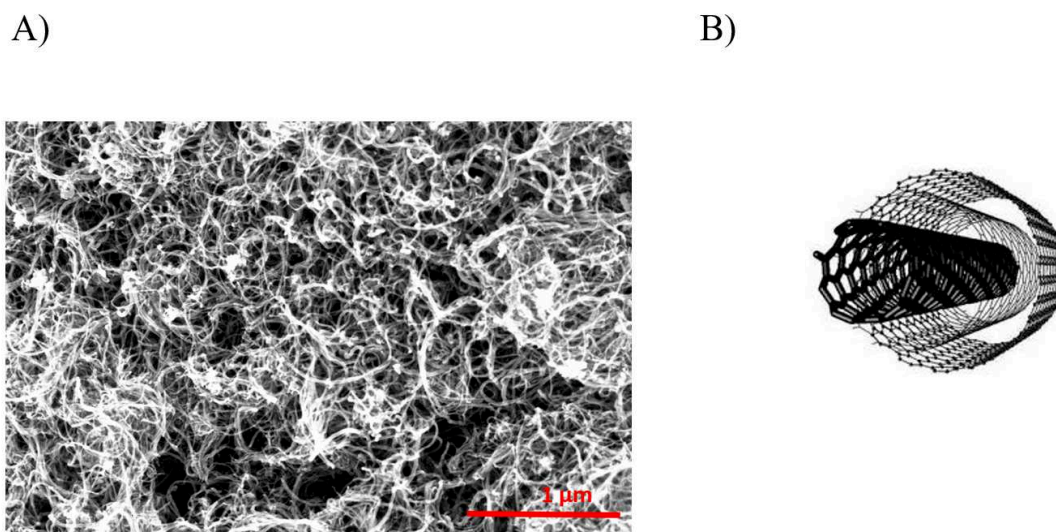


Figure 2.8 – A) Image MEB de nanotubes de carbone multi-parois de la marque Graphistrength C100 lot 6068 avant individualisation. Les nanotubes sont enchevêtrés et agrégés sous forme de grains millimétriques. B) Représentation de nanotubes de carbone multi-paroi

2.2.3 Formulation d'une électrode d'hydrogel sphérique

Tout au long du manuscrit, l'unité % fait référence à un pourcentage massique.

a) Dispersion de nanotubes de carbone dans une solution aqueuse

La première étape nécessaire à la formulation de billes d'hydrogels conductrices est la dispersion des nanotubes de carbone décrits précédemment dans une solution d'eau Milli-Q. Les nanotubes de carbone utilisés sont enchevêtrés et agrégés sous la forme de grains millimétriques. Il est nécessaire de les individualiser et de les stabiliser dans la solution. L'ajout de tensio-actifs couplés à l'utilisation d'une sonde à ultra-son va permettre l'individualisation des nanotubes de carbone. Le cisaillement provoqué par les bulles de cavitation permet le détachement des nanotubes. La surface libre créée sur ces nanotubes individualisés est hydrophobe et les tensio-actifs vont alors pouvoir s'adsorber à la surface grâce à leur queue hydrophobe.

Le tensio-actif utilisé est du Brij L23. (Polyoxyethylene (23) lauryl ether). Il s'agit d'un tensio-actif non ionique qui de ce fait ne rentrera pas en compétition avec les ions divalents utilisés lors de la gélification du système. Dans ces travaux Leopold Mottet a estimé que le rapport **0,75% Brij23 pour 1% de nanotubes de carbones** était efficace pour une bonne dispersion des nanotubes.

Pour la dispersion des nanotubes dans l'eau, on utilise un sonicateur VibraCell 750W,

amplitude 20%. Une sonde en alliage à base de titane de diamètre 3 mm (Sonics Material, longueur : 171mm) est plongée dans une solution de 10 mL de MWNT en présence de tensio-actifs. Pour éviter que le système ne surchauffe, on applique les ultrasons sur 2 secondes avec 1 seconde de pause entre chaque intervalle et l'échantillon est refroidi par un bain de glace. Le sonicateur fonctionnant à puissance constante (750 W, amplitude 20%), changer l'énergie totale délivrée revient à modifier le temps de sonication.

Durant son stage au LCMD, Claire Nannette a caractérisé l'état de dispersion des nanotubes de carbone en fonction de l'énergie apportée au système. Au cours de la dispersion, des échantillons de 10µl sont prélevés, dilués dans 1 mL de Brij23 à 1,5% et analysés par spectrométrie UV-Visible (Jasco V-760 Spectrophotometer). Les échantillons prélevés proviennent du surnageant de la solution que l'on disperse. L'évolution de l'absorbance à 232 nm est corrélée à l'avancée de la dispersion. Les MWNT possèdent un coefficient d'extinction très élevé, il a été nécessaire de diluer une nouvelle fois les échantillons dans une solution de Brij23 à 1,5%. Les valeurs d'absorbance indiquées sont donc corrigées par le facteur de dilution. La courbe obtenue (Fig.2.9) peut être ajustée par une cinétique d'ordre 1 de la forme :

$$A(E) = A_{\infty}(1 - \exp(\frac{-E}{E_0})) \quad (2.19)$$

Avec A_{∞} l'absorbance à énergie infinie et E_0 énergie caractéristique du système.

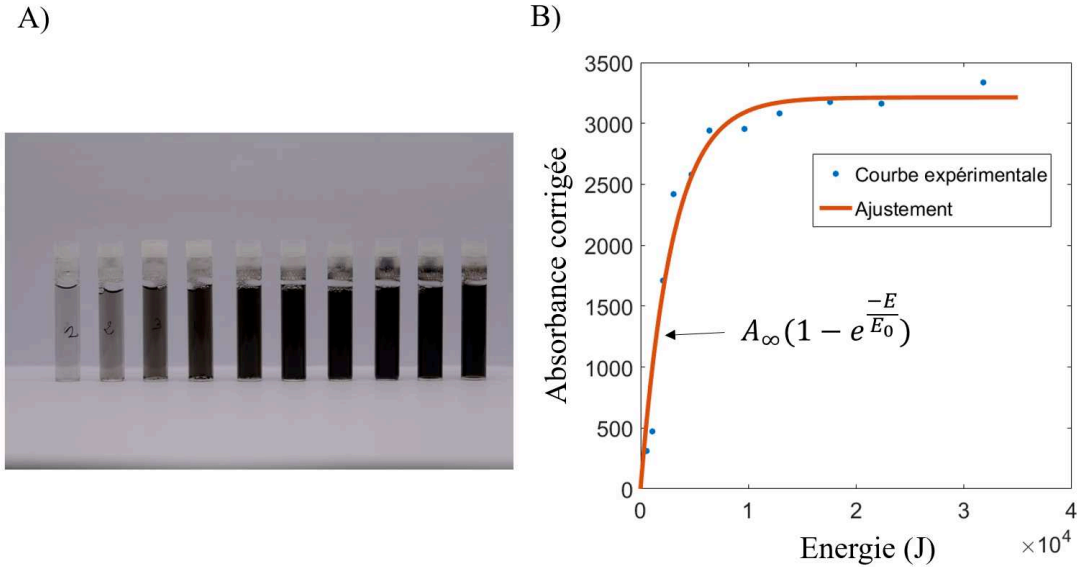


Figure 2.9 – A) Evolution visuelle d'une solution de nanotubes de carbone à 2% à différents stades de sonication. B) Evolution de l'absorbance d'une solution de MWNT à 2% en fonction de l'énergie de sonication. On trouve $A_{\infty} = 3213$ et $E_0 = 2956$

La même expérience a ensuite été reprise pour des solutions de concentration en MWNT de 1, 2 et 3% tout en conservant le ratio $\frac{4}{3}$ avec le Brij. Les courbes ont ensuite été nor-

malisées par la valeur asymptotique de l'absorbance et en considérant une énergie par masse de MWNT en solution (Fig.2.10)

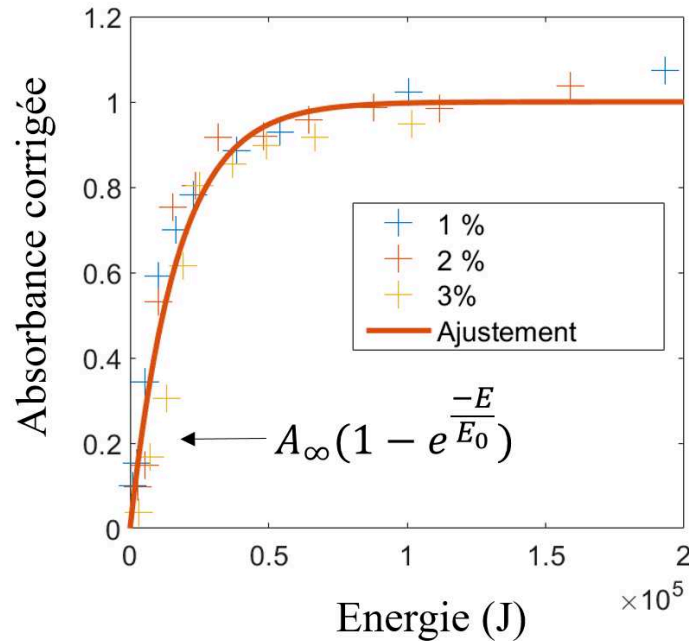


Figure 2.10 – Evolution de la dispersion de solutions de MWNT pour différentes concentrations massiques correspondant à 1, 2 et 3 % en fonction de l'énergie de sonication rapportée par gramme de nanotubes de carbone. On trouve $A_{\infty} = 1$ et $E_0 = 17020$

La superposition de ces données à permis de confirmer le modèle cinétique proposé. On peut alors extraire une énergie caractéristique $E_0 = 17 \text{ kJ/g}$ pour la dispersion de MWNT en présence de Brij23.

Lors de l'individualisation des nanotubes de carbone par sonication, il est nécessaire de déterminer la quantité d'énergie totale à apporter au système pour obtenir un bon réseau conducteur. Pour la formulation d'un hydrogel conducteur, la dispersion de **2% de nanotubes** dans un volume total de **10 mL** sera dispersée à **8000J**. Nous expliquerons par la suite les raisons de ce choix.

b) Solubilisation de l'alginate

Une fois les nanotubes dispersés dans la solution d'eau Milli-Q, on introduit de l'alginate à 1% en masse et on laisse sous agitation magnétique pendant environ 12 h. Nous avons comparé et évalué le comportement d'une solution alginate/ MWNT à une solution d'alginate pure à 1% sous cisaillement. Les mesures ont été faites à l'aide d'un rhéomètre TA Instruments (modèle ARG2) en géométrie cône-plan. Les mesures en écoulement permettent

d'accéder à la viscosité en fonction du taux de cisaillement.

L'alginate présente un comportement rhéofluidifiant avec un plateau newtonien à faible cisaillement suivi d'une décroissance de la viscosité (Fig.2.11). On peut déduire de cette courbe une viscosité à cisaillement nul de 0,18 Pa.s. L'incorporation de nanoparticules dans la solution d'alginate modifie nettement le comportement avec une augmentation de la viscosité en particulier à faible cisaillement, où la solution se comporte alors comme un gel. On observe aussi la disparition du plateau Newtonien. Ces observations ont déjà été reportées dans la littérature [104]. La présence d'agrégats entraîne l'augmentation de la viscosité apparente de la solution. A cisaillement élevé, les nanoparticules s'alignent selon l'écoulement, les agrégats se cassent et c'est le comportement visqueux du polymère qui domine.

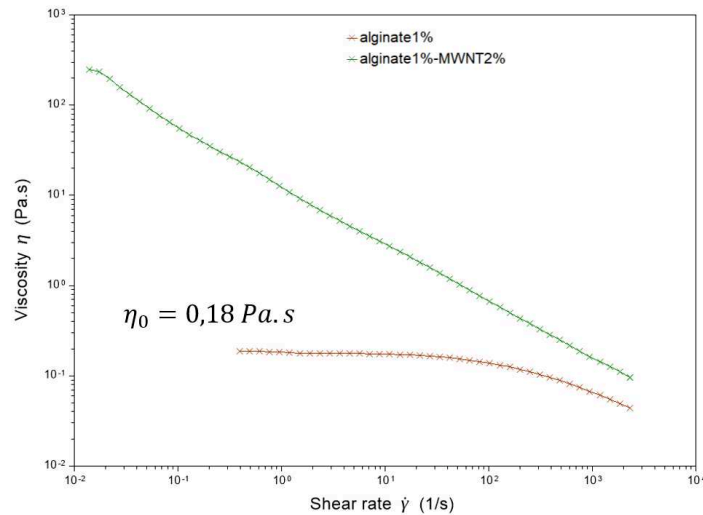


Figure 2.11 – Test de rhéologie en écoulement de deux solutions Alginate et Alginate/MWNT

c) Gélification de la solution

Dans le cadre de nos applications, l'enjeu est de créer une électrode poreuse sphérique compatible avec une utilisation en écoulement. Pour cela, des billes d'alginate conductrices sont obtenues par un procédé d'extrusion dans l'air en régime goutte-à goutte.

L'injecteur utilisé a un diamètre interne de 1,8 mm et un diamètre externe de 2 mm. La solution est injectée avec un débit contrôlé de 10mL/h. Les gouttes sont gélifiées dans un bain de chlorure de baryum à 100 mM pendant environ 15 h. Nous verrons que le choix concernant le baryum pour les processus de gélification, a également été déterminé selon les applications vers lesquelles nous souhaitons nous diriger (notamment celle

concernant les batteries en écoulement). Elles sont ensuite dialysées dans un grand volume d'eau Milli-Q pour une durée minimale de 24 h. La dialyse va permettre la désorption des tensio-actifs à la surface des nanotubes et obtenir ainsi la conduction du réseau. Les billes peuvent être stockées dans de l'eau Milli-Q pendant plusieurs mois sans se déstabiliser.

Ce protocole a permis de former des billes d'hydrogel conductrices dont le diamètre moyen est de 2,64 mm avec un écart type de 0,001mm (Fig.2.12). On peut estimer un coefficient d'anisotropie $\frac{a}{c} = 1,06$. La principale cause d'anisotropie réside dans l'impact de la goutte dans le bain. Au contact de la surface, la goutte subit une déformation. La relaxation de la déformation est alors freinée par la gélification qui fige la structure de la bille.

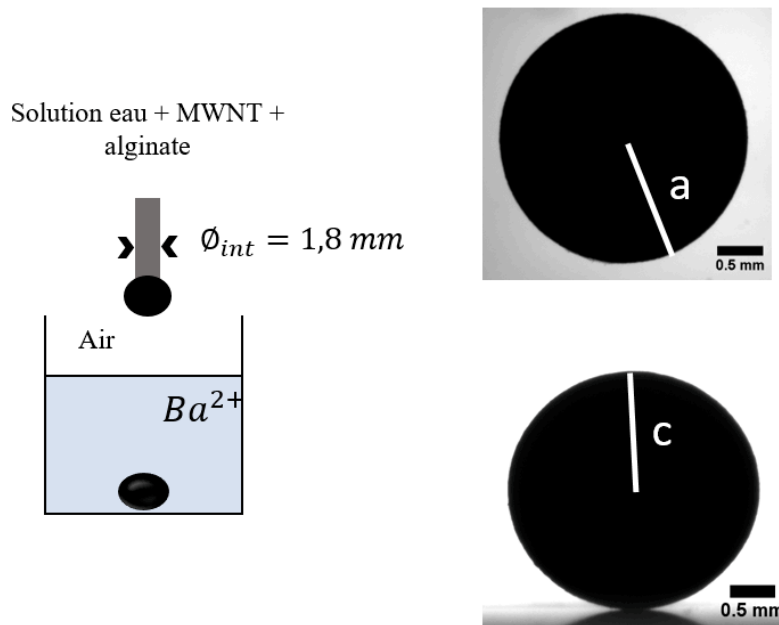


Figure 2.12 – Une solution Alginate/MWNT-Brij23 tombe goutte à goutte dans un bain qui contient des ions divalents Ba²⁺.

2.3 Choix du cation pour la réticulation du réseau

La littérature montre que les processus de gélification sont variables selon l'ion métallique choisi lors de la transition sol-gel et la composition en acides uroniques de l'alginate. Il nous a paru nécessaire d'étudier en amont la gélification et la stabilité de billes d'alginate afin de déterminer le système le plus approprié au développement d'électrodes sphériques poreuses. Nous comparerons les processus de gélification pour les ions métalliques suivants : Cu²⁺, Ba²⁺ et Ca²⁺. Le protocole expérimentale pour la réalisation de ces expériences est

représenté sur la figure 2.13. Une bille est placée dans une cuve qui contient un milieu dont la composition varie selon l'expérience réalisée. Une caméra CDD permet l'acquisition d'images sur une durée de plusieurs jours toutes les 10 minutes. Un traitement d'image avec le logiciel imageJ permet de tracer l'évolution du volume de la bille :

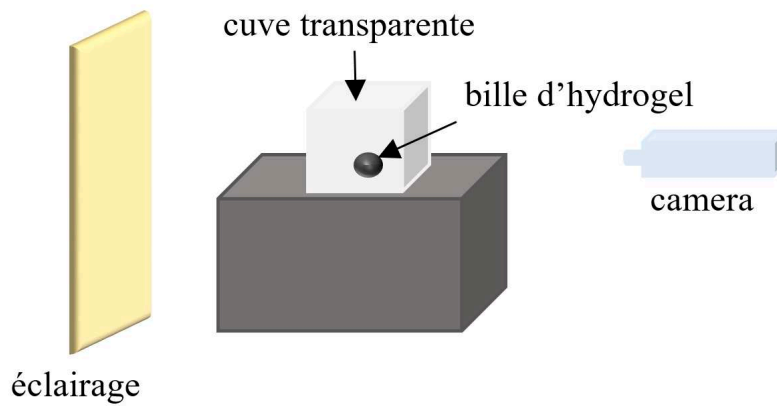


Figure 2.13 – Montage mis en place pour étudier les processus de gélification et de stabilité d'une bille d'alginate

2.3.1 Gélification d'une solution alginate-MWNT

Nous formons des billes d'alginate conductrices et on étudie le temps de maturation de celles-ci dans des solutions à 100mM d'ions divalents. A cette concentration, les ions divalents sont en excès et permettent ainsi une forte réticulation des chaînes de polymères entre elles.

La figure (2.14) suit la contraction d'une bille alginate-MWNT au cours du temps. La contraction (ϵ) est définie comme le rapport volumique de la bille dans la solution et d'une goutte dans l'air. La contraction du gel dans l'expérience varie selon la nature de l'ion utilisé. Elle décroît dans l'ordre : $\text{Cu} > \text{Ba} > \text{Ca}$. Le volume final d'une bille de baryum représente 62,2% de sa taille initial, le volume de la bille de calcium 62,7% de sa taille initiale et le volume d'une bille de cuivre environ 55%. L'erreur de mesure est estimée à 0,2%. Le temps de maturation de chacune des billes est d'environ 10 h. Pour les expériences à venir, les billes seront ainsi gélifiées sur une durée minimale de 15H. Nous notons une différence significative de volume entre une bille alginate-Cu et une bille alginate-Ca et alginate-Ba. Nous pouvons supposer que la forte affinité qui existe entre le cuivre et l'alginate permet la création de nombreuses jonctions et ainsi un phénomène de synérèse (expulsion de l'eau hors de la bille) plus important que pour des billes gélifiées dans du baryum ou du calcium.

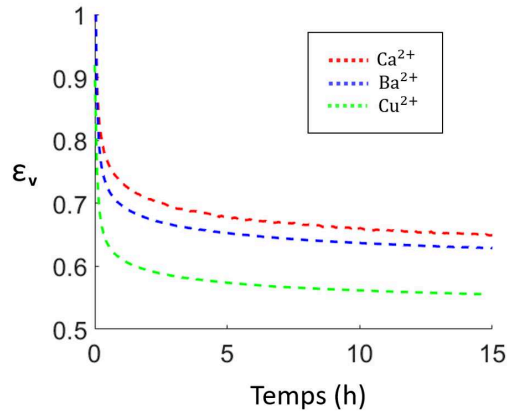


Figure 2.14 – Contraction volumique d’une bille Alginate-MWNT plongée dans une solution qui contient des ions divalents à 100mM. Les expériences ont été réalisées pour un bain de calcium, de baryum et de cuivre. On définit ϵ comme le rapport V_t/V_{t_0}

2.3.2 Stabilité d’un hydrogel d’alginate en présence d’ions Li^+

Nous désirons à présent déterminer les limites de stabilité de ce matériau. S’il ne se dégrade pas au cours du temps dans de l’eau pure, les applications que nous souhaitons développer peuvent avoir lieu dans des milieux qui contiennent des contre-ions. C’est le cas par exemple des batteries lithium en milieu aqueux qui utilisent des sels de lithium comme électrolytes. Nous allons étudier dans un premier temps la stabilité de billes d’alginate dans des solutions qui contiennent différentes concentrations en sels de lithium (LiCl). Par la suite, nous donnerons une explication aux phénomènes observés puis nous comparerons ces résultats avec des billes alginate-MWNT, afin d’étudier l’apport des nanotubes de carbone sur la structure de l’hydrogel.

Les billes d’alginate sont réalisées dans des solutions à 100 mM d’ions divalents (cuivre, baryum, calcium), puis dialysées dans une solution d’eau Milli-Q pendant environ 24h. Elles sont ensuite transférées dans des solutions qui contiennent différentes concentrations en sel de lithium : 0.1 M, 0.5 M, 2 M et 5 M

a) Gonflement de billes d’alginate

Pour des concentration inférieures ou égales à 0.5 M, on observe le gonflement plus ou moins prononcé de chacune des billes.

Dans une solution de chlorure de lithium à 0,1 M on observe pour des billes gélifiées avec des ions calcium le gonflement de la structure puis la dissociation du réseau d’alginate. Pour le baryum et le cuivre, on observe le gonflement du réseau d’alginate jusqu’à ce que la structure se stabilise (Fig. 2.15).

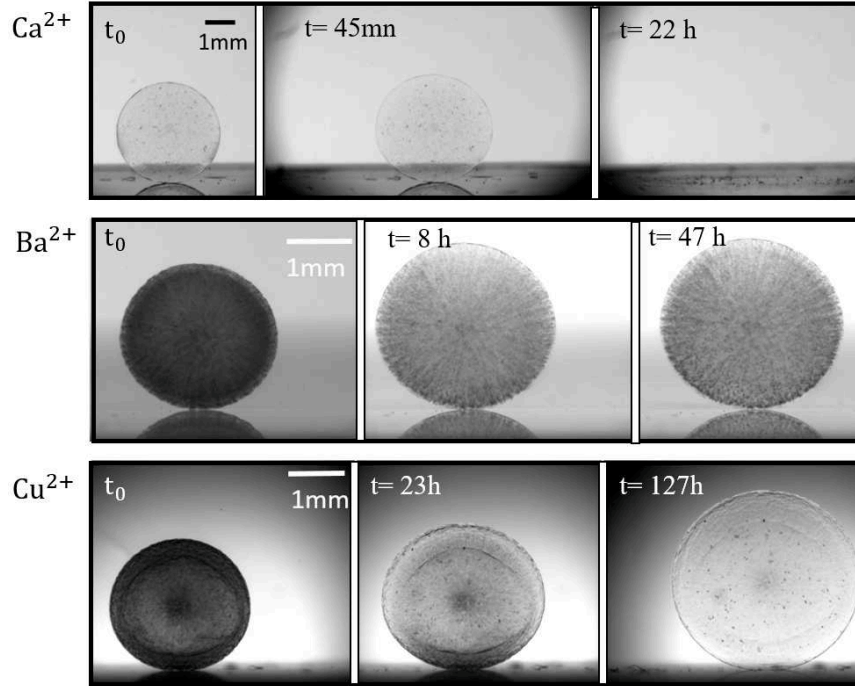
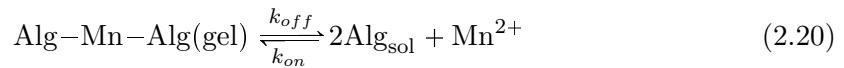


Figure 2.15 – Gonflement de billes au cours du temps dans une solution à 0,1 M d’ions lithium, respectivement gélifiées dans des solutions de chlorure de calcium, chlorure de baryum et sulfate de cuivre à 100 mM

Dans une solution d’eau pure, les billes d’alginate sont à l’équilibre. Lorsque l’on ajoute des sels de lithium en faible concentration, les billes se dissolvent. Pour expliquer ce phénomène, nous pouvons utiliser l’entropie de Boltzmann (2.2).

Cette relation permet d’affirmer qu’un gel d’alginate dans un réservoir infini d’eau est censé se dissoudre. Le système tend en effet à augmenter son entropie. Pourtant les lois de la thermodynamique ne sont ici pas en accord avec nos observations. De ce fait, nous pouvons en déduire que la cinétique de dissociation des liaisons électrostatiques entre un ion divalent et deux sites de l’alginate est infiniment lente.

La réaction de dissociation s’écrit de la manière suivante :



et selon la loi d’Arrhénius, on peut écrire :

$$k_{off} = k_0 \frac{-E_a}{RT} \quad (2.21)$$

La loi d’Arrhénius indique que pour une vitesse de dissociation petite, la barrière énergétique à apporter au système pour défaire les liaisons doit être grande. Pour une bille

d'alginate dans un réservoir d'eau Milli-Q, cette barrière est trop importante pour permettre la dissociation du gel. En revanche, l'ajout d'un sel permettra de modifier le système.

La littérature montre que la stabilité de l'alginate repose sur la compétition de différentes forces, nous pouvons citer notamment l'affinité de l'ion métallique avec l'alginate. L'exploitation de ces résultats nous permettra d'analyser les mécanismes que l'on observe.

Pour de faibles concentrations en lithium, on observe un gonflement important de la bille de calcium jusqu'à la dissociation totale des chaînes d'alginate. On peut admettre que le lithium entraîne la décomplexation du calcium des groupes COO^- . La répulsion électrostatique de ces groupes augmentent et cause la relaxation des chaînes. Au bout d'un certain temps, la décomplexation est totale. Il n'y a donc plus de liaisons pour assurer la stabilité de la bille d'alginate et celle-ci se dissout dans l'eau.

Contrairement au calcium, nous n'observons qu'un léger gonflement pour des billes alginate-Ba. Il semble que l'affinité de l'ion baryum pour l'alginate, supérieure à celle du calcium, permette le maintien de sa structure. Ce résultat semble également indiquer qu'il existe différents k_{off} relatifs aux types de liaisons établies dans la structure [96].

Concernant le cuivre, la littérature indique qu'il possède une très forte affinité pour l'alginate, supérieure à celle du baryum [95]. On s'attend donc à ce que sa structure reste stable au cours du temps.

En comparant le gonflement (V_{∞}/V_{t_0}) d'une bille de baryum et d'une bille de cuivre, on trouve cependant qu'il est 1,5 fois plus important pour la bille gélifiée dans la solution de cuivre. Ce constat n'est a priori pas celui auquel on s'attend. Si on étudie la cinétique de gonflement d'une bille alginate-cuivre et d'une bille alginate-baryum au cours du temps (Fig.2.16), on remarque qu'il est possible d'ajuster les courbes obtenues par la fonction suivante :

$$f(t) = B + A(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}) \quad (2.22)$$

avec τ la constante de temps du système.

Au bout du temps τ , la valeur a atteint environ 63% de la déformation totale. Dans le cas d'une bille alginate-Ba (respectivement alginate-Cu) en présence de 0,1M de Li^+ , $\tau=4$ h (respectivement $\tau=60$ h). La constante de temps est 16 fois plus importante pour une bille alginate-Cu. Nous pouvons conclure que la cinétique d'échange des ions $\text{Ba}^{2+} - \text{Li}^+$ est beaucoup plus rapide à celle des ions $\text{Cu}^{2+} - \text{Li}^+$. Cette différence provient certainement de la forte affinité entre le cuivre et l'alginate mais n'explique pas la différence de gonflement

entre les deux ions divalents.

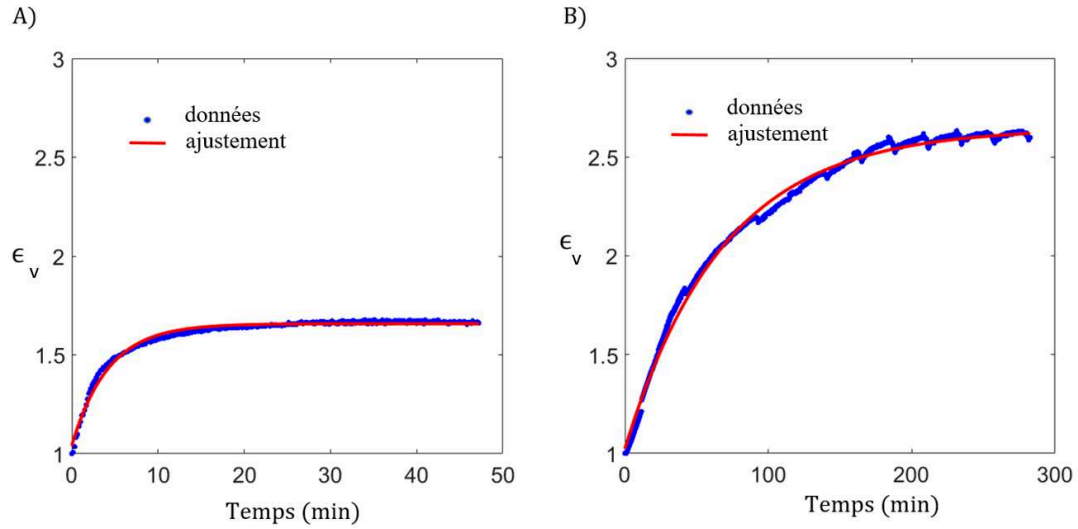


Figure 2.16 – A) Gonflement d’une bille Alginate-Ba dans une solution à 0.1 M de lithium au cours du temps, $A = 0,6$, $\tau = 4$. B) Gonflement d’une bille Alginate-Cu dans une solution à 0.1 M de lithium au cours du temps. $A = 1,6$, $\tau = 60$. On définit le gonflement tel que : $\epsilon = \frac{V_t}{V_{t0}}$

En présence de 0,5M de lithium dans la solution, on observe une cinétique de gonflement beaucoup plus rapide jusqu’à rupture de la membrane (Fig.2.17). Cette cinétique de gonflement peut d’ailleurs se modéliser par une loi exponentielle croissante. A l’endroit où la rupture se produit, nous pouvons voir l’écoulement d’une solution. Le volume final de la bille avant rupture de la membrane est 2,7 fois plus important que son volume initial. A des temps longs supérieurs à t_{rupture} on constate néanmoins que le gel reste intègre ce qui permet de confirmer l’affinité importante entre les ions cuivre et l’alginate.

On suit la cinétique de gonflement de la bille au cours du temps. Il est possible d’ajuster la courbe par une loi exponentielle croissante de la forme :

$$A * e^{bt} + d \quad (2.23)$$

L’augmentation de la concentration en lithium dans la solution affecte la cinétique des échanges $\text{Li}^+ - \text{Cu}^{2+}$ avec l’alginate. Cette différence de cinétique peut simplement résulter d’un problème de diffusion de l’ion Li^+ dans le cas d’une concentration à 0,1 M.

La mise en évidence d’une structure type "cœur-coque" peut expliquer le gonflement important de la bille alginate-Cu par rapport à une bille alginate-Ba. La rigidité de la structure est en effet moins importante pour un système "cœur-coque" qu’un système uniformément gélifié. L’élasticité du réseau dû aux chaînes réticulées et qui permet de

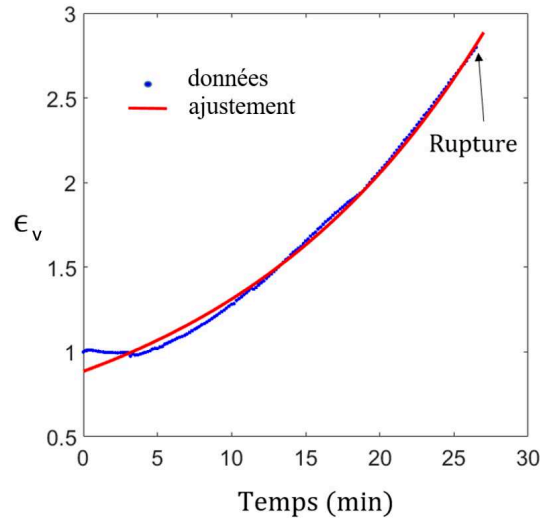


Figure 2.17 – Gonflement d'une bille alginate-Cu dans une solution à 0.5 M de lithium. $A = 0,6$, $\tau = 0,05$

s'opposer au gonflement aura un effet moins important pour un système "cœur-coque". Une étude menée par Ouwerx et al. sur la rhéologie de billes d'alginate gélifiées en présence de différents ions divalents montrent que le module d'Young de gels d'alginates décroît de la manière suivante : $\text{Cd}^{2+} > \text{Ba}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Mn}^{2+}$. En étudiant l'évolution du module d'Young en fonction de la constante d'affinité de cations divalents, il montre que celle-ci évolue linéairement exceptée pour le cuivre [105]. Cette étude ne prends néanmoins pas compte de la structure particulière d'une bille alginate-cuivre.

Par la suite, nous supposons que la structure type "cœur-coque" est générée par la forte affinité qui existe entre le cuivre et l'alginate, toutefois les mécanismes qui empêchent la diffusion des ions Cu^{2+} à l'intérieur de la bille ne sont pas bien compris.

b) Effet "salting-out"

Pour des concentrations en sel élevé, typiquement supérieure à 2M, on observe la contraction des billes d'alginate (Fig.2.18).

Dans notre cas, l'ajout d'ions Li^+ et Cl^- en grande quantité va permettre d'abaisser le potentiel chimique du solvant et donc de provoquer un transport des molécules d'eau depuis la bille jusqu'au milieu extérieur. On observe alors la contraction de celle-ci. Ce phénomène s'observe notamment sur des billes gélifiées dans du cuivre puisque le cœur de la bille n'est pas complexé. Les forces mécanique qui permettent de s'opposer à ce phénomène sont en effet moins importantes que pour des billes de calcium et de baryum uniformément gélifiées.

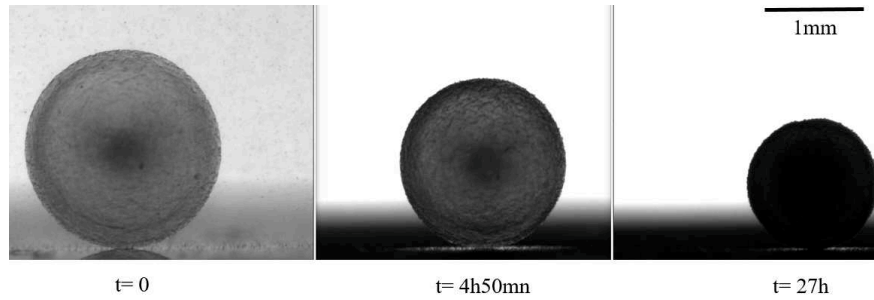


Figure 2.18 – Contraction d’une bille alginate-cuivre dans une solution de sels de lithium à 5M

c) Apport des nanotubes sur la structure de l’alginate

A travers ces différentes expériences, nous avons pu voir que le baryum est un bon candidat pour les applications que nous souhaitons développer. Son affinité avec l’alginate est suffisante pour permettre une bonne stabilité dans des milieux qui contiennent des contre-ions tout en obtenant une gélification homogène de la bille. Par la suite, nous avons observé l’apport des nanotubes de carbone sur la stabilité d’une bille alginate baryum en présence d’ions lithium. La figure (2.19) représente la déformation ϵ d’une bille alginate et d’une bille alginate-MWNT pour différentes concentrations d’ions lithium dans le milieu. On définit la déformation ϵ comme le rapport du rayon de la bille au temps t et t_0

On observe que la déformation, c’est à dire le gonflement de la bille pour des concentrations en lithium inférieures à 0,5 M et la contraction de celle-ci pour des concentrations supérieures à 1 M sont nettement moins prononcées pour une bille avec nanotubes de carbone qu’une bille avec alginate seule. Nous pouvons en conclure que les nanotubes de carbone de part leur module d’Young élevé permettent la formation d’un réseau élastique supplémentaire qui s’oppose aux forces responsables de la déstabilisation de la structure.

2.4 Etude électro-chimique et mécanique de différents hydrogels d’alginate

2.4.1 Caractérisation électro-chimique de l’hydrogel conducteur

L’objectif de ce projet est d’utiliser l’hydrogel conducteur en tant qu’électrode poreuse qui pourra assurer le transport électronique. La caractérisation électro-chimique est un moyen simple qui permet d’en évaluer les performances. Les tests conduits sur la bille d’hydrogel sont des voltampérométries cycliques. Il s’agit d’une technique fréquente de mesure en électrochimie qui consiste à enregistrer le courant des processus red/ox à

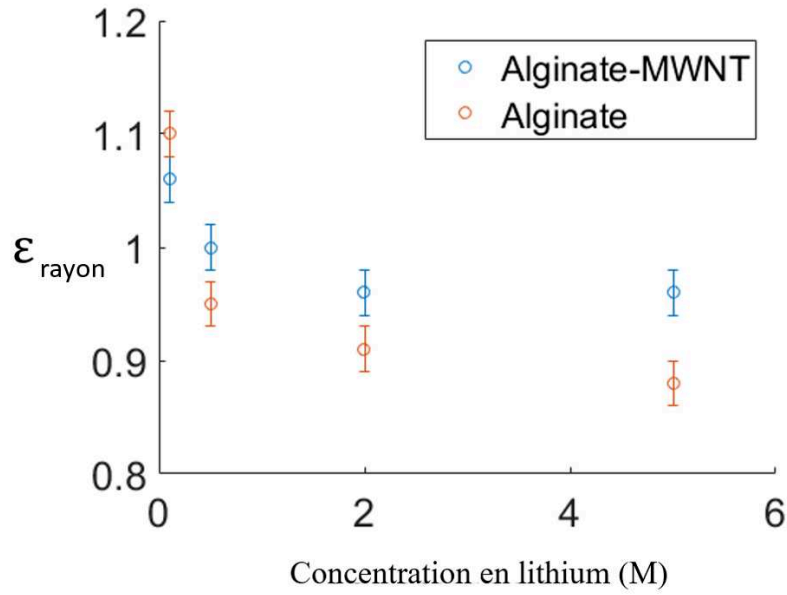


Figure 2.19 – Déformation d'une bille alginate-Ba et une bille alginate-MWNT-Ba dans des solutions qui contiennent différentes concentrations de lithium (0,1M, 0,5M, 2M et 5M). Pour de faibles concentration en lithium les billes gonflent (ϵ est supérieur à 1), pour de fortes concentration en lithium les billes se rétractent (epsilon est inférieur à 1).

l'électrode de travail par variation continue de son potentiel(cf. Annexe C). Le potentiel à un instant donné se note :

$$E(t) = E_i - vt \quad (2.24)$$

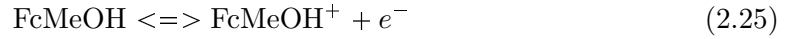
et $v(\text{V} \cdot \text{s}^{-1})$ est la vitesse de balayage linéaire en potentiel.

Le montage expérimental est composé de trois électrodes connectées à un potentiostat (Electrochemical Analyzer, HCH Instrument série 1030) :

- ▶ une électrode de travail composée d'un fil de platine plantée dans une bille d'hydrogel.
- ▶ une électrode de référence : Electrode au Calomel Saturé (ECS, Radiometer Analytical XR110)
- ▶ une contre électrode composée d'une grille de Platine permet de fermer le circuit et d'assurer la circulation des électrons et donc du courant.

Les trois électrodes sont plongées dans une solution qui contient 1 mM de ferrocène méthanol (espèce red/ox utilisée pour l'étude électro-chimique), 0,1 M de KCl et 5 mM de chlorure de baryum. La réaction d'oxydo-réduction du couple $\text{FcMeOH(III)}/\text{FcMeOH(II)}$ est la suivante :

2.4. Etude électro-chimique et mécanique de différents hydrogels d'alginate



et le potentiel de Nerst associé à la réaction peut s'écrire :

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{[\text{FcMeOH}^+]}{[\text{FcMeOH}]} \right) \quad (2.26)$$

E_0 est le potentiel standard du couple, R la constante des gaz parfaits, T la température, n le nombre d'électrons échangés ici n=1 et F la constante de Faraday.

La figure(2.20) représente le voltammogramme pour un fil de platine seul comme électrode de travail.

En appliquant un balayage en potentiel, on induit un changement des concentrations locales des espèces R et O au voisinage de l'électrode. Le transfert de charge associé aux réactions électrochimiques correspond au courant mesuré. Pour un scan des potentiels négatifs vers des potentiels positifs, on a l'apparition d'un pic oxydatif qui indique l'accélération de la réaction. L'avancement de la réaction provoque alors la déplétion des espèces Red autour de l'électrode. Dans le cas où la solution n'est soumise à aucune agitation, une couche de diffusion s'établit autour de l'électrode et on constate ainsi la diminution du courant limité par la diffusion des espèces. Le courant d'oxydation $I_{p(\text{Ox})}$ est le courant maximum mesuré à partir du pic d'oxydation observé sur le voltammogramme. Ce courant est proportionnel à l'aire efficace de l'électrode de travail. L'écart entre les pics d'oxydation et de réduction ΔE_p donne une indication sur la réversibilité de la réaction. Ici, on relève un courant d'oxydation $I_{p(\text{Ox})} = 9,8 \mu\text{A}$ et $\Delta E_p = 0,09\text{V}$. Dans le cas d'une réaction réversible ΔE_p vaut environ $\frac{59}{n} \text{ mV}$ à 25°C. Pour une réaction qui échange un électron, $\Delta E_p = 0,059\text{V}$ à 25°C.

Nous réalisons par la suite de la voltampérométrie cyclique sur des billes d'alginate de même composition mais provenant de solutions soumises à des énergies de sonication différentes lors de la dispersion des nanotubes. Ces énergies sont les suivantes : 3kJ, 8kJ, 17kJ et 30kJ, et elles correspondent respectivement à des taux de dispersion de 59%, 90%, 99% et de près de 100%.

La figure(2.21) présente les voltammogrammes obtenus lorsque les billes d'hydrogel sont connectées à l'électrode de travail pour une vitesse de balayage de $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

On remarque que le courant d'oxydation pour une électrode de travail composée d'un fil de platine et d'une bille est plus important que pour un fil de platine seul. Pour une bille qui provient d'une formulation "3kJ", le courant atteint est de $220 \mu\text{A}$ et la charge extraite de la réaction d'oxydation est de $6,61 \cdot 10^{-5} \text{C}$ contre $2,2 \cdot 10^{-3} \text{C}$ dans le cas du

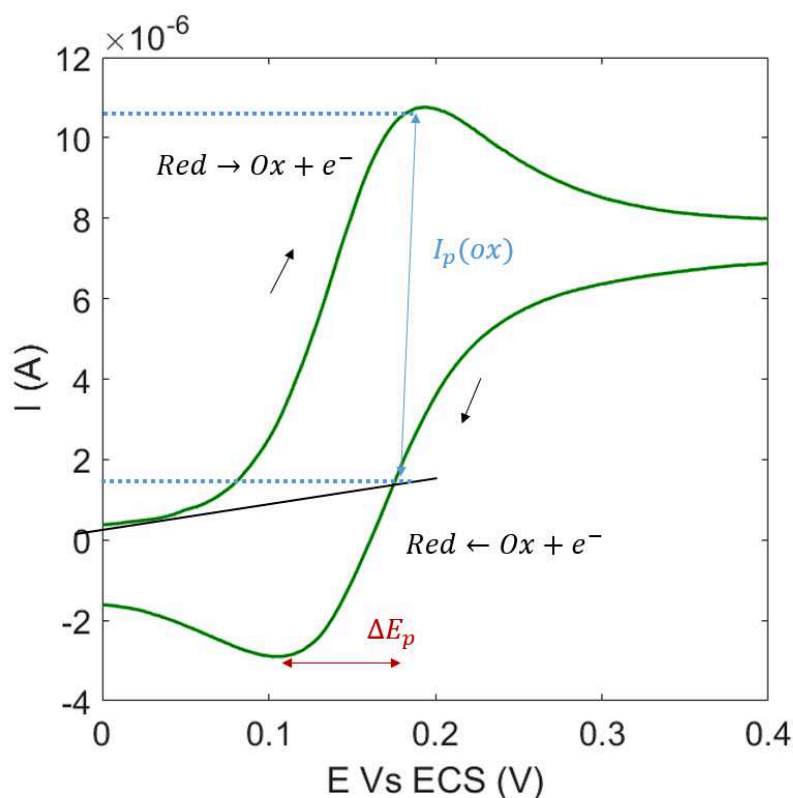


Figure 2.20 – Voltampérogramme réalisé sur un fil de platine seul dans une solution qui contient 1 mM de Ferrocène méthanol. $I_{p(Ox)} = 9,8 \mu A$ et $\Delta E_p = 0,09 V$

platine. Comme le courant d'oxydation (respectivement de réduction) est proportionnel à la taille de l'électrode, nous pouvons conclure que la structure poreuse de l'hydrogel lui confère une grande surface active. Cependant, nous remarquons que l'écart pic à pic $\Delta E_p = 0,18 V$. Cette valeur est relativement importante. Pour des vitesses de balayage de l'ordre de $0,1 V.s^{-1}$ nous constatons même un écart ΔE_p de l'ordre de $0,4 V$.

Cette différence nous indique que l'hydrogel contrairement au platine, possède une résistivité très élevée. La vitesse à laquelle nous effectuons la voltampérométrie cyclique permet en effet d'imposer au système un certain débit de charges. Dans un matériau résistif ce débit va être limité. De grandes surtension vont donc être nécessaire pour permettre la mise en place d'un courant d'oxydation et d'un courant de réduction. Comme dans le cas d'une réaction irréversible, cela se traduit par un ΔE_p important.

Nous constatons toutefois que l'énergie imposée lors de la dispersion des nanotubes semble avoir un impact sur la résistivité du matériau. Le courant du pic d'oxydation est environ 3 fois plus important pour une dispersion à $8 kJ$ en comparaison d'une dispersion à $30 kJ$.

L'hypothèse la plus probable en ce qui concerne ces résultats est dû à la taille des agrégats

2.4. Etude électro-chimique et mécanique de différents hydrogels d'alginate

et des nanotubes de carbone dans la dispersion. La sonication a pour but d'individualiser les nanotubes de carbone. De ce fait plus l'énergie de sonication augmente, plus les nanotubes sont individualisés et la résistance de contact du réseau percolé augmente.

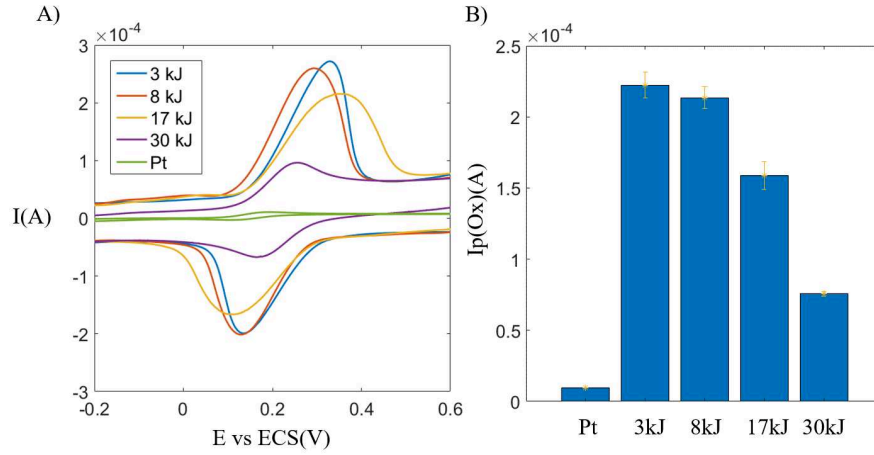


Figure 2.21 – A) Voltampérogramme réalisé sur un fil de platine et des billes d'hydrogel conductrices pour des énergies de 3, 8, 17 et 30 kJ apportées lors de la dispersion des nanotubes de carbone. L'expérience se fait dans une solution qui contient 1 mM de Ferrocène Méthanol. B) Comparaison des valeurs du courant des pics d'oxydation pour différentes énergies de sonication.

2.4.2 Caractérisation électrique d'hydrogels d'alginate

Afin d'étayer nos résultats nous avons souhaité par la suite caractériser la composante électrique de billes conductrices. Une deuxième méthode de caractérisation a donc été mise en place qui permet l'étude électrique de billes d'hydrogel sous compression. Le montage expérimental comprend un rhéomètre qui applique une déformation uniaxiale tout en mesurant la force résultante. Le rhéomètre utilisé (Discovery HR-2, TA Instruments) avec une géométrie plan-plan est relié au circuit électrique décrit ci-dessous (Fig.2.22) Les contacts électriques entre les plaques du rhéomètre et la bille sont assurés par du papier carbone (Toray Carbon Paper, TGP-H-60). La résistance électrique de la bille R_b que l'on cherche à mesurer est donnée par la relation suivante :

$$R_b = R' \frac{E - V}{V} \quad (2.27)$$

avec $E=0,8V$ et $R'=10k$

Une caméra (JAI Ltd, Japan GO-5000M) permet de visionner la compression de la bille entre les deux plaques. Chacun de ces instruments est piloté en parallèle par labview. Lors de la compression d'une bille d'hydrogel on a ainsi accès à l'évolution des paramètres suivants :

- la force appliquée ;

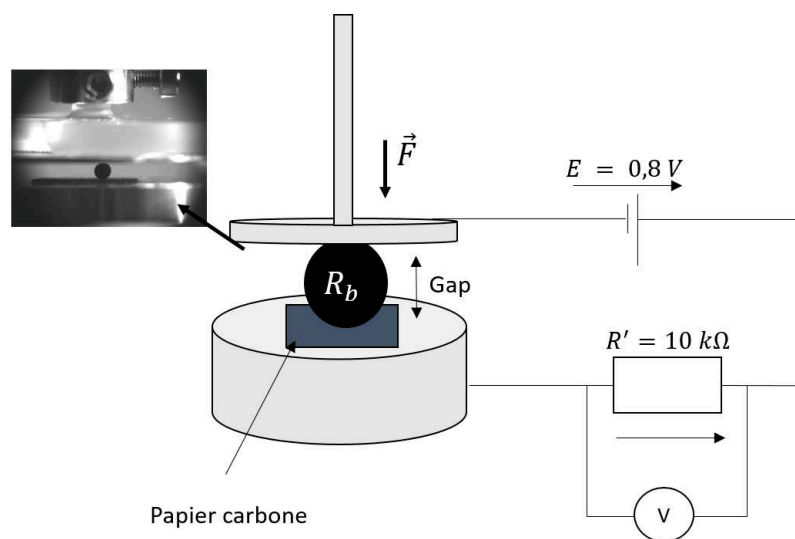


Figure 2.22 – Montage utilisé pour la caractérisation électrique des billes d'hydrogels

- la différence de hauteur entre les deux électrodes (Gap) ;
- la tension aux bornes de R'
- la résistance interne de la bille

Le circuit est d'abord testé à vide afin de s'assurer qu'il n'y a pas de courants résiduels. Par la suite, des billes d'hydrogels provenant des mêmes lots que pour les mesures de volt-ampérométrie cyclique sont placées entre les deux électrodes. L'eau résiduelle est absorbée par capillarité avec un papier absorbant.

Lors de la compression d'une bille conductrice, on observe la diminution de la résistance qui peut s'expliquer par la réorganisation des nanotubes de carbone dans le système. La compaction de l'hydrogel entraîne en effet une meilleure percolation du réseau et une résistance moins importante. Nous devons toutefois prendre en compte la géométrie du matériau qui se modifie lors de la compression avec une surface de contact qui augmente. La figure(4.3) montre l'évolution de la résistance électrique de billes conductrices en fonction de la déformation pour différentes énergies de sonication (3kJ, 8kJ et 17kJ). La compression de la bille entraîne une diminution de la résistance pour chacune d'entre elles. Néanmoins nous observons un effet non négligeable de la dispersion des nanotubes sur la résistance de la bille. En effet, la résistance de la bille augmente avec l'énergie apportée au système. On observe particulièrement ce phénomène pour des billes dont l'énergie de sonication apportée lors de la dispersion des nanotubes de carbone est de 30 kJ.

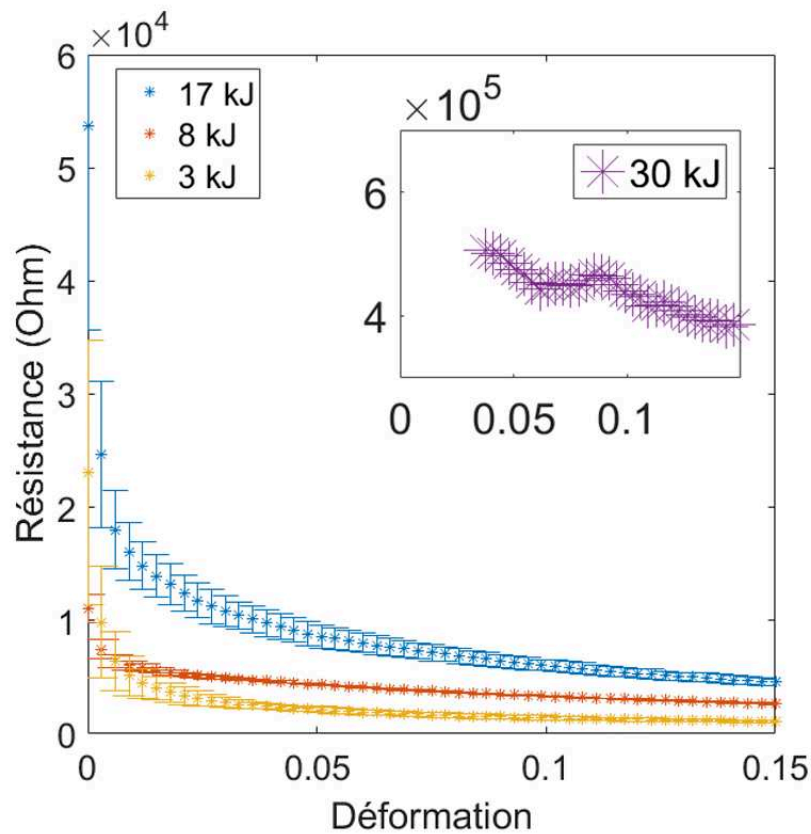


Figure 2.23 – Evolution de la résistance de billes d’hydrogel conductrices sous compression à faible déformation pour différentes énergies de sonication

2.5 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons commencé par donner la formulation d’un hydrogel conducteur dont les éléments le constituant sont :

- ▶ MWNT :2%
- ▶ Alginate de sodium : 1%
- ▶ Brij23 : 1,5%

Nous choisissons ensuite d’étudier la stabilité d’un gel d’alginate quand celui-ci est réticulé avec Ba^{2+} , Ca^{2+} et Cu^{2+} . Il en ressort que le calcium, de part sa faible affinité, se déstabilise dans des solutions faiblement concentrées en ions Li^{+} . Pour une bille gélifiée avec du cuivre nous observons en revanche une structure type coeur-coque qui témoigne d’un processus de gélification très inhomogène. Seul le baryum présente une stabilité relativement bonne et sera ainsi utilisé pour la suite des expériences .

Par la suite, des CV sur des gels pour différentes énergies de sonication, montre une variabilité des valeurs de $I_{p_{Ox}}$. Plus l’énergie est grande, plus $I_{p_{Ox}}$ est faible. Nous supposons qu’à partir d’une certaine énergie de sonication, les nanotubes de carbone se fracturent

ce qui entraîne des résistances de contact. Afin de compléter cette étude, des mesures de résistance électrique sous compression sont réalisées. Des résultats similaires sont observés. Nous déterminerons alors une énergie de sonication permettant d'avoir à la fois une bonne dispersion et une bonne résistance électrique.

CHAPITRE 3

Une demie bio-pile bactérienne

Sommaire

3.1	Produire de l'énergie grâce au métabolisme bactérien	78
3.1.1	Qu'est ce qu'une bactérie?	78
3.1.2	Etude des bactéries en laboratoire	79
3.1.3	Les biofilms bactériens	81
3.1.4	L'espèce <i>Geobacter</i>	83
3.1.5	La bactérie <i>Geobacter sulfurreducens</i>	83
3.1.6	Metabolisme de <i>Geobacter sulfurreducens</i>	84
3.1.7	Mécanisme de transports électroniques	86
3.1.8	Transfert électrique de la bactérie à une électrode	88
3.2	Matériel et méthodes	88
3.2.1	La souche <i>Geobacter</i> en solution et dans une bille conductrice . .	88
3.2.2	Système électrochimique	89
a)	Choix des électrodes	89
b)	Technique de mesure	90
3.2.3	Transfert électronique de la bactérie à l'anode	90
3.3	Résultats	91
3.3.1	Production de courant et croissance de <i>Geobacter sulfurreducens</i> dans une bille d'hydrogel	91
3.3.2	Transfert de charges à l'électrode	93
3.4	Conclusion de la partie	94

3.1 Produire de l'énergie grâce au métabolisme bactérien

3.1.1 Qu'est ce qu'une bactérie ?

LES bactéries sont des micro-organismes vivants observés pour la première fois en 1676 par un naturaliste hollandais Antoni van Leeuwenhoek. Grâce à la mise au point d'un microscope, celui-ci réussit à les rendre visibles. Il va alors désigner ces organismes par le terme animalcules et compare leur taille avec la taille des grains de sable.

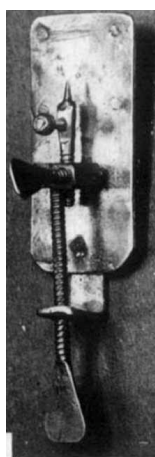


Figure 3.1 — Réplique du microscope développé par Antoni van Leeuwenhoek. Une lentille biconvexe placé entre deux plaques métalliques permet d'observer les échantillons placés sur le stylet que l'on peut déplacer grâce à une vis à crémaillère.

Quelques années plus tard, le développement d'outils microscopiques performants a permis de mieux définir ces organismes. Les bactéries sont des cellules procaryotes. Malgré certaines variations, les procaryotes ont la même structure fondamentale et pour la plupart, possèdent les mêmes composants principaux. Celles-ci sont presque toujours entourées d'une paroi cellulaire complexe. Une membrane plasmique interne est séparée de la paroi par l'espace périplasmique. Le matériel génétique est localisé dans le nucléotide et n'est pas séparé du reste du cytoplasme.

On peut distinguer les bactéries à Gram-positives, des bactéries à Gram-négatives. Cette distinction repose sur la paroi cellulaire. La première possède une paroi homogène et épaisse constituée principalement de peptidoglycane alors que la seconde présente une paroi beaucoup plus complexe. En effet, la couche fine de peptidoglycane adjacente à la membrane plasmique ne constitue que 5 à 10% du poids de la paroi. La membrane externe se compose d'éléments particuliers et spécifiques d'une bactérie à Gram-négative qui sont les lipopolysaccharides (LPS). Ce sont de grandes molécules formées de lipides, de

polysaccharides et d'une chaîne latérale O aussi appelée antigène O. Elles sont importantes puisqu'elles jouent un rôle dans les défenses de l'hôte, et servent à la stabilisation de la structure membranaire.

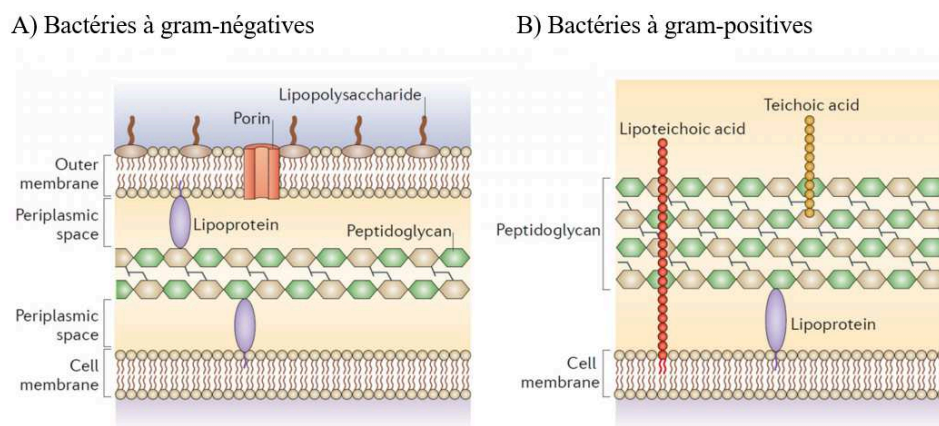


Figure 3.2 – A) paroi cellulaire d'une bactérie à gram-négative ; B) paroi cellulaire d'une bactérie à gram-positive[106]

Les bactéries représentent une incroyable diversité génétique et écologique. Elles furent les premiers organismes vivants sur notre planète et constituent probablement le composant le plus important de la biomasse terrestre. L'écosystème dépend de leur activité et elles influencent la société humaine de manière très diverses (santé, agriculture, écologie etc...). Bien qu'elles soient et continuent d'être étudiées pour leur implication majeure dans le développement de certaines maladies, un intérêt nouveau pour ces micro-organismes voit le jour notamment dans leur rôle de dégradation des aliments au sein de notre flore intestinale [107]. Elles sont également de grande importance dans l'industrie agro-alimentaire pour les processus de fermentation qui conduisent à la fabrication des fromages, yaourts, vinaigres etc... [108]. On peut aussi citer leur intérêt en écologie puisqu'elles permettent la décontamination des sols et des eaux. On appelle ce procédé la bioremédiation. Par exemple, certaines bactéries peuvent utiliser les hydrocarbures comme source de carbone et d'énergie pour leur respiration et leur croissance. Ces constituants sont dégradés puis assimilés par la bactérie [109].

3.1.2 Etude des bactéries en laboratoire

L'étude des micro-organismes au laboratoire nécessitent des milieux de culture qui permettent de reproduire les conditions de croissance des organismes dans leur habitat naturel. En général, nous trouvons des milieux de culture sous deux formes physiques différentes. Ils peuvent être sous forme solide (boîtes de Pétri) ou sous forme liquide. La

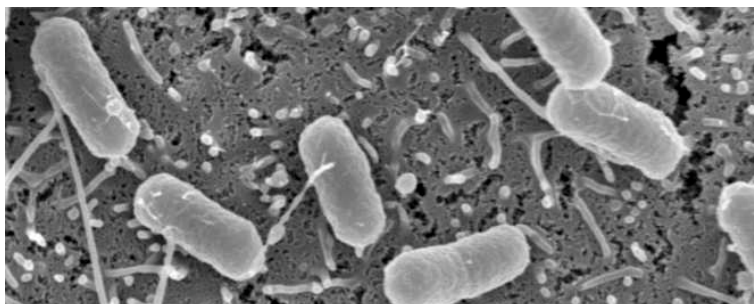


Figure 3.3 — Bactéries *Escherichia coli* (souche 55989) en interaction avec des cellules de l'épithélium intestinal humain . La bactérie *E.coli* est un organisme modèle étudié dans de nombreux laboratoire. Son temps de division très rapide (toutes les 20 minutes à 37°C) permet de multiplier rapidement des protéines d'intérêts.

boîte de Pétri est en général le moyen utilisé pour des cultures pures de micro-organismes. En effet, après incubation et croissance des micro-organismes sur boîte de pétri, des colonies provenant d'une seule et même cellule apparaissent. Il est alors possible de prélever cette colonie à l'aide d'une pointe stérile afin d'obtenir une culture pure.

Les milieux liquides sont utilisés pour la culture pure de bactéries. Au cours de la croissance, il se produit d'une part un appauvrissement du milieu de culture en nutriments et d'autre part un enrichissement en sous-produits du métabolisme, potentiellement toxique. C'est pourquoi il est nécessaire de "repiquer" les bactéries dans de nouveaux milieux de culture afin de les maintenir en vie. La croissance bactérienne en milieu liquide se caractérise par différentes phases :

- ▶ une phase de latence où le taux de croissance est nul. La durée de cette phase dépend de plusieurs facteurs, notamment l'importance de l'inoculum , la composition du milieu et l'âge des bactéries. En effet les bactéries doivent restaurer leur état physiologique normal avant de pouvoir se multiplier de nouveau. Plus les bactéries introduites dans un nouveau milieu sont vieilles, plus le temps de latence sera long.
- ▶ une phase de croissance exponentielle où la vitesse de division est constante et maximum. Le temps de génération des bactéries pendant cette phase est plus courte.
- ▶ une phase stationnaire, une compensation se fait entre les bactéries qui meurent et celles qui continuent à se multiplier. Cette phase est déclenchée par l'épuisement du milieu et l'accumulation de déchets toxiques libérés dans le milieu par les bactéries.
- ▶ une phase de déclin due à une lyse cellulaire sous l'action d'enzymes protéolytiques endogènes.

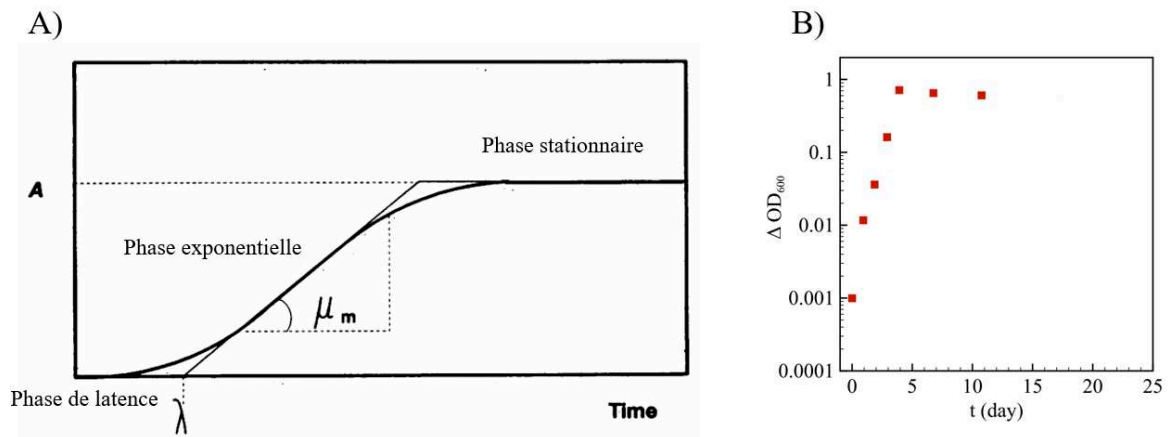


Figure 3.4 – A) Principales phases lors de la croissance bactérienne et les paramètres caractéristiques qui les représentent. λ est le temps de latence et μ_{max} est le taux de croissance maximum [110] B) Courbe de croissance pour une solution de *Geobacter sulfurreducens* à 30° [111].

Ces dernières années, les microbiologistes ont constaté que le mode de croissance bactérien utilisé en laboratoire ne reflétaient pas ce qui se passait dans la nature. En effet, les conditions de culture en laboratoire, conduisent à l'observation de bactéries en suspension. Hors, la survie et le succès reproductif des bactéries dans de nombreux systèmes, requièrent la colonisation de surfaces.

3.1.3 Les biofilms bactériens

On peut décrire le biofilm comme un ensemble de cellules associées de manière irréversible à une surface, enfermées dans une matrice contenant des matériaux polysaccharidiques. Un des pionniers dans la description de ce phénomène est Claude Zobell qui montre en 1943 que les bactéries cultivées dans un récipient sont plus nombreuses sur les parois que dans le milieu liquide [112]. Les recherches menées actuellement, permettent de décrire les structures moléculaires et génétiques impliquées dans le développement du biofilm bactérien. Les principales souches bactériennes ayant permis la caractérisation des biofilms sont : *Pseudomonas aeruginosa*, *Escherichia coli*, *Vibrio cholerae*.

Suite à leur travaux sur la souche *P.aeruginosa*, Costerton et al ont pu construire un modèle de développement de biofilms. Dans un premier temps, les bactéries vont adhérer à la surface. Ensuite, elles vont se diviser pour former des micro-colonies. Lors de cette étape, elles vont sécréter une matrice d'exopolymères. Cette matrice est formée principalement de polysaccharides qui permettent in fine la construction d'un édifice tridimensionnel. Lorsqu'enfin le biofilm arrive à maturation, certaines de ces bactéries retournent à l'état planctonique et vont migrer vers d'autres surfaces à coloniser [113].

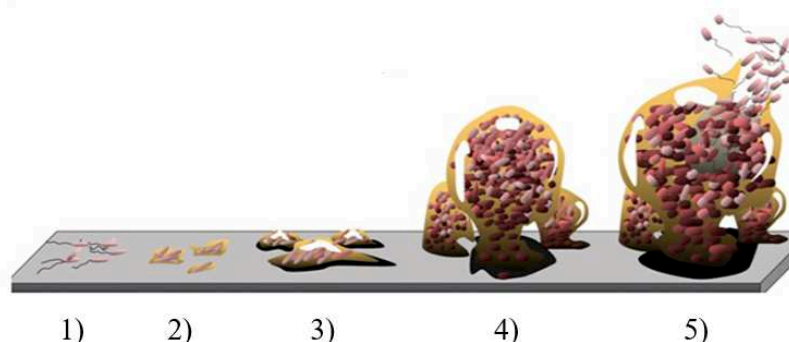


Figure 3.5 – Les différentes étapes lors de la formation d'un biofilm : 1) Les bactéries à l'état planctonique se posent sur la surface 2) Les bactéries s'agrègent et s'attachent à la surface 3) Croissance et division des bactéries pour la formation du biofilm 4) Formation d'un biofilm mature 5) Une partie du biofilm se détache et certaines bactéries retournent à l'état planctonique

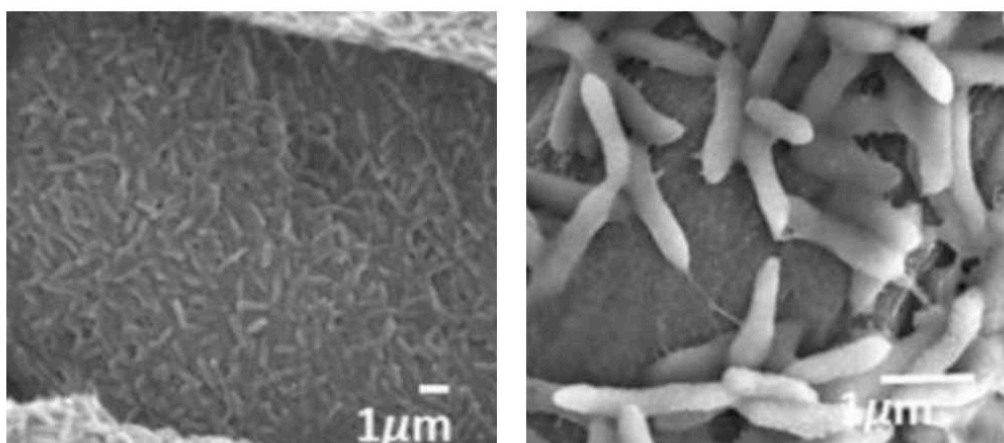


Figure 3.6 – Vue d'une colonisation bactérienne de *Geobacter sulfurreducens* sur fibre de carbone à l'intérieur d'un pore [114]

Les biofilms peuvent se former sur une large variété de surfaces comme les tissus vivants, les dispositifs médicaux. Un tel mode d'organisation pose un problème majeur dans le secteur de la santé d'autant plus que, de part leur organisation, ils sont résistants aux antibiotiques.[] Les biofilms bactériens sont en effet responsables d'infections chroniques caractérisées par une inflammation persistante et un dommage des tissus. On retrouve ce mode d'organisation sur les dents (caries dentaires), dans les poumons de patients atteints de bronchopneumonie chronique[115], sur les catheters veineux, les stents etc...

Le développement des biofilms représente néanmoins un avantage pour le développement des piles à combustible microbienne puisque certains biofilms électroactifs permettent de

générer un chemin conducteur jusqu'à l'électrode et ainsi de récupérer un maximum de courant [116], [117].

3.1.4 L'espèce *Geobacter*

L'espèce *Geobacter* appartient au groupe des delta proteobacteries à gram négatives. La caractéristique physiologique de *Geobacter* est sa capacité à coupler l'oxydation de composés organiques avec la réduction de l'ion Fe(III). On retrouve la bactérie *Geobacter* dans des environnements anoxiques tels les sédiments aquatiques, les zones humides ou bien les rizières.

Elle joue un rôle clé dans des processus environnementaux importants, par exemple la décontamination des sol. Des études ont ainsi montré que *G. lovely* est capable de coupler l'oxydation de l'acétate et de l'hydrogène avec la réduction d'un certain nombre de réducteurs parmi lesquels le PCE (tétrachloroéthylène), le TCE (trichloroéthylène), le nitrate ou l'uranium responsables de la contamination des sols. [118] Au-delà de ce domaine, l'intérêt pour *Geobacter* provient des efforts technologiques mis en place pour récolter de l'énergie à partir du catabolisme de déchets organiques grâce à des électrodes.

Les moyens de transfert des électrons entre l'élément réduit et la bactérie sont différents selon les souches. La bactérie *Geobacter* est capable de ce transfert par contact direct contrairement à d'autres souches comme *Shewanella* [119] et *Geotrix* qui produisent leur propre navettes d'électrons. Ce contact direct se fait notamment grâce aux pilis présents à la surface de la bactérie.

Parmi les espèces *Geobacter*, les plus étudiées sont *Geobacter metallireducens* qui a été isolée en 1988 dans les sédiments de la rivière Potomac et *Geobacter sulfurreducens*. Ces deux souches croissent dans un environnement anaérobie et elles peuvent utiliser l'acétate comme donneur d'électrons. Les expériences au laboratoire ont été réalisées avec la bactérie *Geobacter sulfurreducens*.

3.1.5 La bactérie *Geobacter sulfurreducens*

La découverte de la bactérie *Geobacter sulfurreducens* date des années 90 et à été mise en évidence par Franck Caccavo Jr.[120] Celle-ci a été isolée dans la surface sédimentaire de fossé contaminé par des hydrocarbures dans l'Oklahoma. Différents processus métaboliques propres à la bactérie *Geobacter sulfurreducens* ont pu être identifiés. Un caractère central de son métabolisme est sa capacité à oxyder des composés organiques (comme l'acétate)

en CO_2 en utilisant une variété d'accepteurs d'électrons comme les ions métalliques, le soufre, le fumarate.

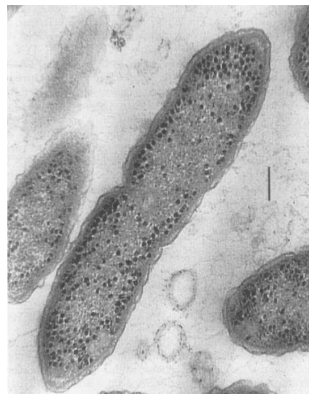


Figure 3.7 – La souche *G.sulfurreducens* observé au MET

L'électroactivité de la bactérie *Geobacter sulfurreducens* a été découverte en 2003 [?]. *Geobacter* permet le transfert d'électrons de la matière organique à des électrodes présentes dans le milieu de culture. Lorsque le milieu contient à la fois de l'acétate et du fumarate, la bactérie *G. sulfurreducens* va oxyder l'acétate en CO_2 et réduire le fumarate en succinate. En revanche, lorsque le milieu de culture est déplété en fumarate, la bactérie peut utiliser des électrodes en carbone comme accepteur d'électrons. La réaction inverse a également été observée[121].

La première souche à avoir été utilisée est référencée comme la souche PCA. Une souche communément utilisée dans les laboratoires à partir de la souche PCA, est la souche DL-1. La culture ayant été maintenue sur de nombreux transferts, elle peut présenter des mutations par rapport à la souche PCA.[122] La possibilité d'adapter l'organisme dans le but de produire plus de courant a été mis en avant par Hana Hi [123]. La nouvelle souche obtenue KN-400 provient de la souche DL-1 et est capable de générer une densité de courant environ 7 fois plus importante que la souche DL-1 dans des MFC. Des modifications sur la séquence codante pour le gène *pilA* ont également été apportées à la bactérie *Geobacter sulfurreducens* de telle manière à ce que la bactérie produise des pilis non conducteurs. Il s'agit de la souche Aro5 [124].

3.1.6 Métabolisme de *Geobacter sulfurreducens*

Le métabolisme est l'ensemble de toutes les réactions chimiques se déroulant dans la cellule et rendues possibles par le flux d'énergie et la participation d'enzymes. Le métabolisme des bactéries chimiotrophes peut se faire via la fermentation, la respiration

3.1. Produire de l'énergie grâce au métabolisme bactérien

aérobie ou anaérobie. Lors de la fermentation, le substrat énergétique est oxydé et dégradé sans intervention d'accepteurs d'électrons exogènes. En revanche, la respiration aérobie et anaérobie utilisent toutes les deux des accepteurs d'électrons exogènes comme l'oxygène pour la première et NO_3^- , CO_2 , SO_4^{2-} , Fe^{3+} pour la seconde. Aussi bien dans la respiration aérobie que dans la respiration anaérobie, l'activité de la chaîne de transfert d'électrons conduit à la formation d'ATP.

En 2003, le séquençage entier de la bactérie *Geobacter sulfurreducens* révèle certaines caractéristiques jusque là encore inconnues et montre l'intérêt de *G. sulfurreducens* dans la bioremédiation ou la génération d'électricité.[125]

Geobacter sulfurreducens utilise le cycle des acides tricarboxyliques ou cycle de Krebs pour son métabolisme. Ce cycle est représenté en figure (1.6). Une partie centrale de son métabolisme est son aptitude à oxyder complètement l'acétate en CO_2 et en eau dans des environnements anaérobies, en utilisant une variété d'accepteurs d'électrons comme les ions métalliques, le soufre et le fumarate.

En premier lieu, l'acétate est transporté à la cellule et internalisé via l'acétate perméase. Elle est ensuite intégrée au cycle de Krebs via l'acétyl-CoA. La conversion de l'acétate en acétyl-CoA peut se faire à travers différents mécanismes. On peut notamment citer ceux qui impliquent l'acétate kinase ou bien l'acétate coA transférase.

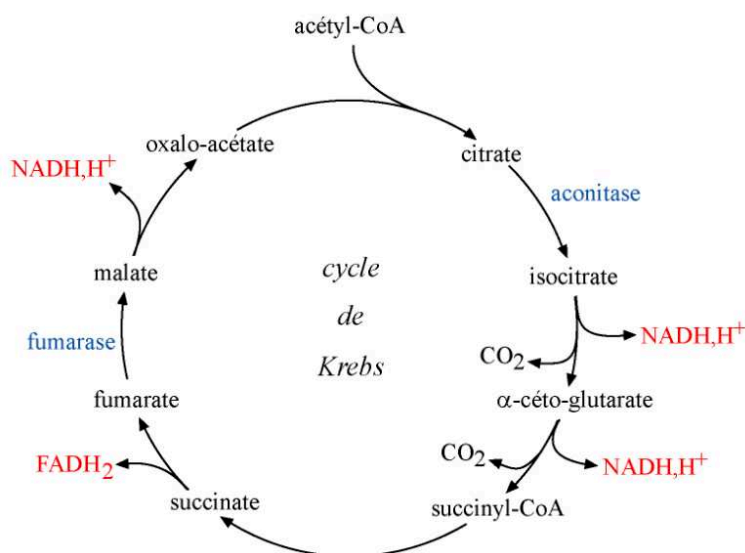
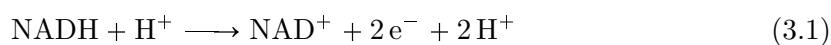


Figure 3.8 – Le cycle tricarboxylique ou cycle de Krebs est un carrefour métabolique où se rejoignent les substrats énergétiques.

Il est important de souligner que selon l'accepteur d'électrons présent dans le milieu la réponse énergétique ne sera pas la même. En présence de fumarate, le cycle de l'acide carboxylique n'est pas complet puisque la succinate deshydrogénase n'est pas requise pour la production de fumarate déjà présent. Les demi-réactions des couples NAD^+/NADH et

FAD/FADH₂ s'écrivent respectivement :



Ainsi, lors du cycle de Krebs, seulement 6 électrons et 6 protons sont générés lors de l'oxydation de l'acétate et la réduction du fumarate alors que 8 électrons et 8 protons le sont lorsque l'accepteur d'électron est un oxyde de fer. Lors de la réduction d'accepteur soluble comme le fumarate, ces protons sont généralement utilisés dans la réaction. En revanche pour la réduction de l'ion Fer(III), les protons ne sont pas consommés et s'accumulent dans l'environnement intracellulaire. L'accumulation de ces protons induit une perte énergétique pour maintenir le gradient protonique et par conséquent la stabilité osmotique de la cellule. On mesure ainsi que lorsque la réduction utilise du fumarate, 1.5 moles d'ATP par mole d'acétate peuvent être générées. En revanche, lors de la réduction de l'ion Fer(III), seulement 0.5 moles d'ATP sont produites pour 1 mole d'acétate consommée [126]. Ces résultats suggèrent que la réduction extra-cellulaire d'accepteurs d'électrons comme les oxydes de fer, le citrate de fer ou une électrode résulte en une production de biomasse moins conséquente que lorsque l'accepteur d'électron est soluble comme le fumarate. Il est donc important de découpler la production de biomasse de la bactérie *G. sulfurreducens* avec la production de courant. Ce résultat est important pour le développement des piles microbiennes.

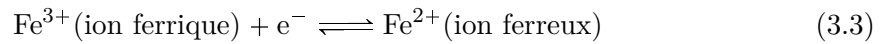
3.1.7 Mécanisme de transports électroniques

Les mécanismes de transport électronique et les interactions spécifiques entre la bactérie *Geobacter sulfurreducens* et des accepteurs d'électrons, sont encore largement discutés. On peut cependant citer quelques mécanismes qui semblent jouer un rôle dans ce transfert.

Les pilis sont des structures protéiques formant des filaments à la surface des bactéries. La bactérie *G. sulfurreducens* produit des pilis lors de sa croissance en présence d'oxyde de fer mais non en présence de Fe(III) soluble comme le citrate de fer [127]. La formation de ces pilis est possible dans un environnement qui contient du fumarate comme accepteur d'électrons. Il a été montré que la délétion du gène pilA, responsable de la formation des pilis, n'empêche pas la bactérie de s'attacher aux oxydes de fer mais prévient leur croissance. De plus des mesures de microscopie à force atomique ont mis en évidence une réponse importante en courant le long des pilis. Cette caractéristique permet de montrer le rôle de connecteurs électriques qu'ont les pilis entre la bactérie *G. sulfurreducens* et les oxydes de fer [128]. D'autres recherches menées sur les biofilms formés par *geobacter* ont pu montrer cette fois le rôle prépondérant des pilis pour le transfert électronique à travers

les différentes couches du biofilm. La longueur caractéristique de ces pilis est d'environ 20 μm [?].

Les cytochromes sont des transporteurs qui, de manière globale, utilisent des atomes de fer pour le transfert des électrons dans des réactions réversibles d'oxydo-réduction :



La bactérie *Geobacter sulfurreducens* est l'organisme contenant le plus grand nombre de cytochromes de type-c. Il s'agit de petites hémoprotéines situés au niveau de la membrane plasmique et intervenant dans la respiration cellulaire au niveau de la chaîne respiratoire.

Des mesures de spectroélectrochimie ont pu mettre en évidence l'action de ces cytochromes sur le transfert direct d'électrons entre la bactérie *G.sulfurreducens* et une surface conductrice. Deux types de cytochromes c présents à la surface de *Geobacter sulfurreducens* jouent un rôle dans la réduction de l'ion Fer(III) et Mn(IV). Les cytochromes Omc-S et Omc-E. Il a été démontré que la délétion de ces gènes empêche la réduction des oxydes de fer mais n'empêche pas la réduction du fer soluble [129]. De plus Omc-S et Omc-E sont plus nombreux lorsque les bactéries se développent au sein d'un biofilm que de manière planctonique en présence de fer soluble [130].

Les cytochromes omc-B jouent également un rôle dans la réduction du Fer(III). Par contre ils sont inutiles à la respiration en présence de fumarate [131].

Enfin la délétion des gènes Omc-B, Omc-S et Omc-E empêche temporairement la génération d'électricité dans des biofilms épais et l'adaptation de la souche entraîne une production accrue de gènes Omc-Z.

D'autre part, les cytochromes-c de la souche *Geobacter* présents à l'extérieur du cytoplasme peuvent stocker les électrons dans le périplasme ou sur la membrane externe lorsque les accepteurs d'électrons ne sont pas présents dans le milieu. Cette capacité de stockage permet à la bactérie de satisfaire sa maintenance en demande d'énergie pendant 8 minutes ou de nager sur quelques centaines de micromètres. La respiration peut continuer et lorsqu'une nouvelle source d'accepteur d'électron est trouvée, la bactérie peut alors relacher les électrons contenus au préalable à l'intérieur des cytochromes [132].

3.1.8 Transfert électrique de la bactérie à une électrode

Pour obtenir de l'énergie, la bactérie *Geobacter sulfurreducens* transfère des électrons depuis des donneurs d'électrons (comme un substrat organique) jusqu'à des accepteurs d'électrons au cours de réactions d'oxydo-réduction successives. Dans le milieu de culture utilisé au laboratoire, la source carbonée est l'acétate de sodium et l'accepteur d'électron est le fumarate. Les potentiels de réduction des deux couples sont respectivement $E^\circ(\text{CO}_2/\text{acetate}) = -0,29\text{V}$ vs ESH et $E^\circ(\text{fumarate/succinate}) = 33\text{mV}$ vs ESH.

Dans une cellule d'électrolyse, si l'on déplete le milieu de culture en fumarate, alors l'anode est le récepteur final d'électrons et son potentiel va déterminer l'énergie disponible pour les bactéries lors du transfert électronique. Si ce potentiel est trop bas, c'est à dire s'il est plus petit que le potentiel du couple $E^\circ(\text{CO}_2/\text{acétate})$, la réaction ne peut avoir lieu et alors la bactérie ne pourra pas transférer ces électrons à l'anode. D'un point de vue thermodynamique, cette réaction n'est pas favorable.

Dans le cas d'un fonctionnement en pile, il est nécessaire que la tension entre l'anode et la cathode soit maximale. Le potentiel de l'anode doit donc être maintenu aussi bas que possible. Il faudra donc trouver un compromis entre le potentiel adéquat et favorable au transfert électronique de la bactérie à l'électrode et le potentiel technologiquement avantageux en vue d'un développement des PACMS.

En travaillant à potentiel imposé, chaque côté de la pile peut être caractérisé séparément. Pour notre étude on s'intéresse uniquement aux phénomènes qui se produisent à l'anode. C'est pour cela que l'on parle de demie-pile bactérienne. La plupart des articles traitant d'oxydation rapportent des valeurs de potentiel imposé de $+0,20\text{ V}$ vs. Ag/AgCl. Leopold Mottet montre que pour un potentiel de $0,4\text{V}$, il est également possible d'oxyder *Geobacter Sulfurreducens*. Les expériences développées dans cette étude ont été effectuées à cette valeur de potentiel.

3.2 Matériel et méthodes

3.2.1 La souche *Geobacter* en solution et dans une bille conductrice

Pour notre étude, la souche de *G. sulfurreducens* utilisée est la souche PCA fournie par DMSZ. Son milieu nutritif est réalisé selon le protocole 826 *Geobacter Medium* de DMSZ (milieu 826) dont la formulation est détaillée en annexe. Ce milieu comporte les éléments essentiels à la croissance de *G. sulfurreducens*. La source de carbone utilisée est

l'acétate de sodium. Le fumarate de sodium est l'accepteur soluble d'électrons. La culture en anaérobiose est initiée à partir d'une solution mère dans des tubes hungates étanches au gaz. Il s'agit d'un tube en verre, isolé par un bouchon en caoutchouc butyl étanche au gaz. L'oxygène est chassé du milieu de culture par un bullage d'un mélange N_2+CO_2 . Pour vérifier la croissance bactérienne en solution, on utilise un spectrophotomètre (ultrospec 10 cell density meter) qui permet de mesurer l'absorbance de la solution pour une longueur d'onde donnée. Celui utilisé au laboratoire fonctionne pour $\lambda = 600\text{nm}$. Il est utile de vérifier la DO d'une solution de culture bactérienne afin de s'assurer que les cellules soient récoltées au bon moment pour une meilleure densité de cellules vivantes.

Pour les expériences au laboratoire, une quantité de milieu de culture qui contient *Geobacter sulfurreducens* en phase exponentielle est prélevée et ajoutée à une solution composite nanotubes/alginate. On mélange la solution totale et on forme des billes par goutte à goutte en les faisant gélifier dans une solution de chlorure de baryum à 20 mM pendant 5 minutes. Elles sont ensuite dialysées dans une solution de milieu de culture dégazée. Cette étape est importante puisqu'elle permet la dialyse des tensio-actifs et donc la connexion du réseau de nanotubes. La concentration bactérienne à l'intérieur des billes à $t=0$ est a été variées de $10^6-10^8 \text{bact} \cdot \text{ml}^{-1}$

3.2.2 Système électrochimique

a) Choix des électrodes

Les études électrochimiques sont effectuées avec un montage à trois électrodes composé d'une électrode de travail, une électrode de référence et une contre- électrode. Les matériaux d'électrode ont été achetés chez goodfellows

L'électrode de travail est une bille conductrice qui contient des bactéries *G. sulfurreducens*. La connexion entre l'appareil de mesure et la bille composite se fait à l'aide d'un fil de platine qui vient transpercer de part et d'autre la bille.

L' électrode de référence utilisée est une électrode d'argent. Elle est constituée d'un fil d'argent d'un diamètre de 0.5 mm recouverte d'une couche de chlorure d'argent. Celle-ci est conservée dans une solution au KCl. Son potentiel standard $E^\circ(\text{Ag}/\text{AgCl})$ par rapport à l'électrode standard à hydrogène est de 0.22 V.

Pour la contre-électrode, on choisit une grille de platine qui présente une surface de contact plus importante que l'électrode de référence, et permet ainsi d'éviter qu'un courant ne circule entre l'électrode de travail et l'électrode de référence.

b) Technique de mesure

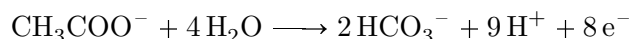
L'appareil de mesure est un potentiostat CHI instrument 1030c. Un potentiostat permet de contrôler la tension entre l'électrode de travail et la contre-électrode et régule cette tension de manière à maintenir la différence de potentiel entre l'électrode de travail et de référence conforme au programme fourni par un générateur de signaux (la ddp est mesurée au moyen d'une boucle de contre réaction à haute impédance). On peut aussi considérer le potentiostat comme un élément actif ayant pour rôle de faire traverser l'électrode de travail par le courant nécessaire pour obtenir le potentiel voulu (puisque courant et potentiel sont liés).

Pour suivre le courant au cours du temps, on utilise une technique nommée ampérométrie. Celle-ci consiste à appliquer un potentiel constant et à regarder l'évolution du courant au cours du temps.

3.2.3 Transfert électronique de la bactérie à l'anode

Pour les expériences d'ampérométrie, on place les billes conductrices qui contiennent *Geobacter Sulfureducens* dans le système électrochimique comme présenté en figure (3.9).

Le milieu de culture est déplété en fumarate et l'anode joue le rôle d'accepteur d'électrons. On applique un potentiel constant entre l'électrode de travail et l'électrode de référence. La température du bain dans lequel est plongé le système est maintenue constante et le milieu de culture est agité à l'aide d'un barreau magnétique. Il a été démontré que *G.sulfurreducens* oxyde l'acétate en CO_2 en échangeant 8 électrons :



Ces électrons sont transférés directement à l'anode. Il est donc possible d'estimer la charge théorique que l'on peut récupérer puisque pour 1 mole d'acétate consommée, il y a production de 8 moles d'électrons. Les expériences sont réalisées dans des tubes hungate qui contiennent 10 mL de milieu de culture, c'est à dire 3×10^{-4} moles d'acétate. Il y a donc production de $2,4 \times 10^{-3}$ moles d'électrons. En multipliant ce nombre par le nombre d'Avogadro et la charge d'un électron, on obtient la charge totale théorique qu'il est possible de récupérer.

$$2,4 \times 10^{-3} \times N_A \times 1,6 \times 10^{-19} = 230C \quad (3.4)$$

Certaines expériences ont été réalisées dans un ballon tricol afin de pouvoir être parallélisées 3.10. Seulement, le système de scellement que nous avons mis au point laissait

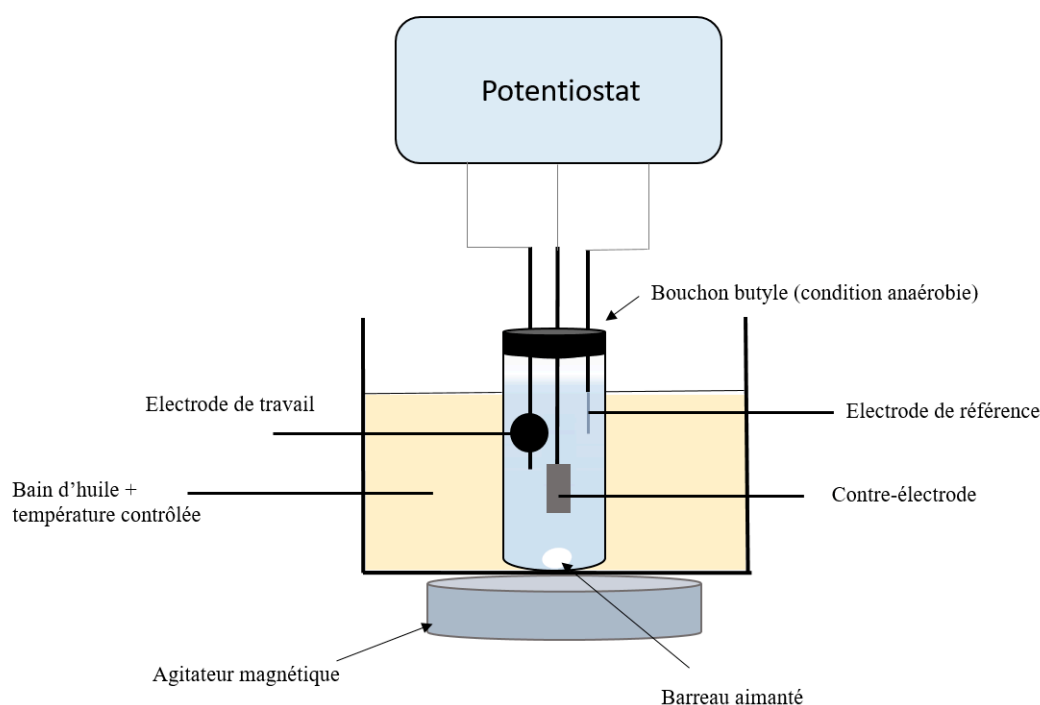


Figure 3.9 – Schéma du montage électrochimique mis en place pour contrôler le courant généré par *G. sulfurreducens*

parfois l'oxygène diffuser et nous avons ainsi considéré qu'il serait plus sûr de travailler avec des tubes Hungate.

3.3 Résultats

3.3.1 Production de courant et croissance de *Geobacter sulfurreducens* dans une bille d'hydrogel

L'expérience présentée en figure 3.10 a été réalisée par l'ajout à une solution nanotubes/alginates d'un inoculum de *G. sulfurreducens* en phase exponentielle. La concentration en bactérie à l'intérieur de la bille à $t=0$ est d'environ $10^6 \text{ bact} \cdot \text{ml}^{-1}$. La température du bain est maintenue à 25°C et on applique un potentiel de 0,4V entre l'électrode de travail et l'électrode de référence. On suit l'évolution du courant en fonction du temps. Cette évolution est typique d'une courbe de croissance bactérienne avec une phase de latence, une phase de croissance et une phase stationnaire.

Cette expérience a été effectuée en parallèle sur 3 billes provenant du même lot et dont le nombre initial de bactéries à l'instant $t=0$ est le même. La figure (3.13) montre l'évolution du courant pour chacune de ces billes. Les différentes figures présentent des profils similaires et nous pouvons ainsi conclure de la robustesse de notre système pour les

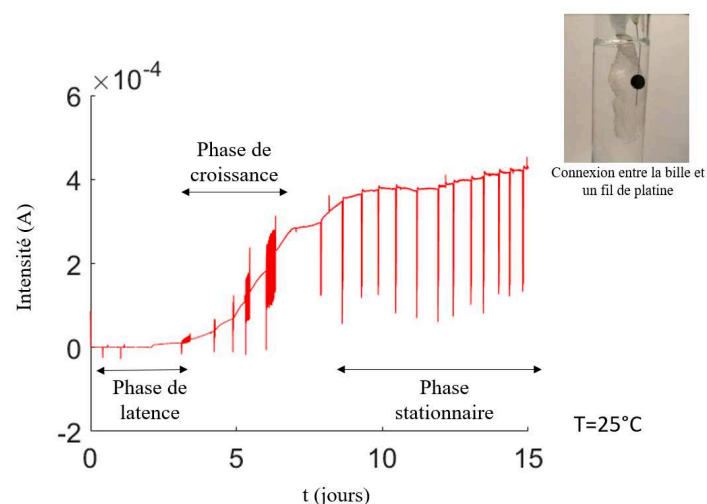


Figure 3.10 – Evolution du courant produit par *G. sulfurreducens* au court du temps. On distingue trois phases caractéristiques d’une croissance bactérienne.

transferts électroniques.

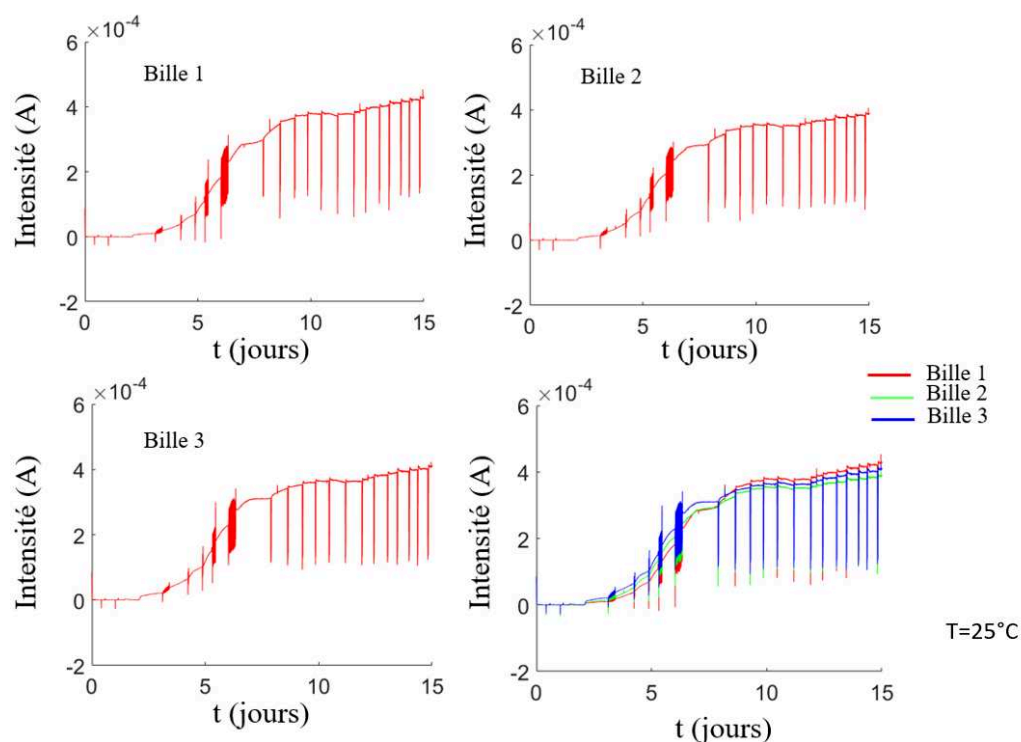


Figure 3.11 – Evolution du courant produit par *G. sulfurreducens* au court du temps pour 3 billes différentes. Les concentrations en bactérie au sein de la bille sont les mêmes et elles sont soumises aux mêmes conditions expérimentales.

A l’arrêt de l’expérience, la bille est récupérée et congelée à l’azote liquide. Des fines coupes sont ensuite réalisées avec un cryotome et observées au microscope confocale. On observe alors le biofilm bactérien qui s’est développé à l’intérieur de la bille. (Fig. 3.12)

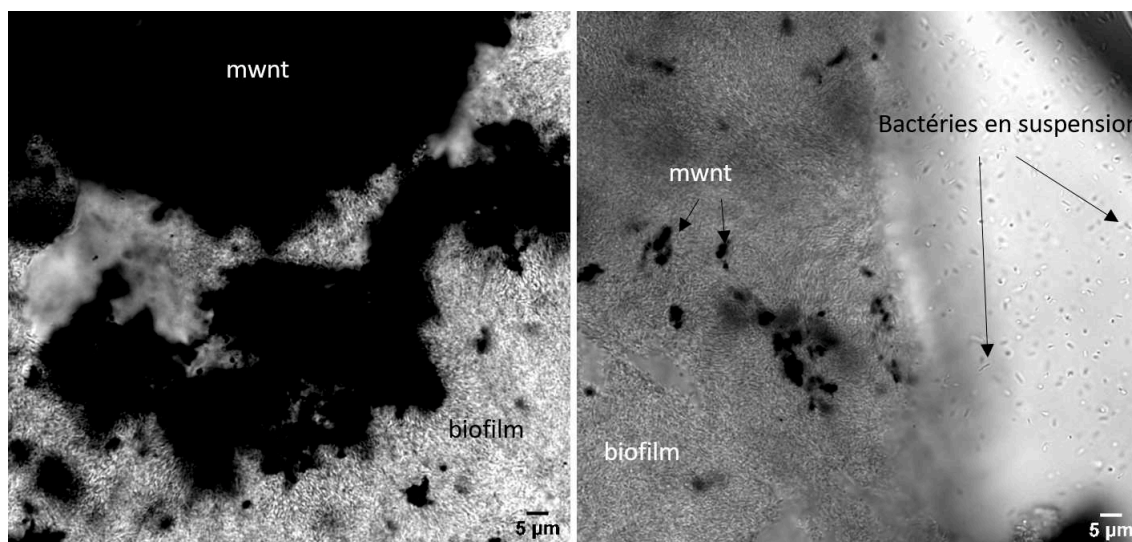


Figure 3.12 – Image d'un biofilm de *Geobacter Sulfureducens* développé dans une bille conductrice par application d'un potentiel de 0.4V

3.3.2 Transfert de charges à l'électrode

L'expérience qui suit a été réalisée jusqu'à ce que le courant chute (Fig.3.13). La concentration en bactérie est d'environ $10^7 \text{ bact} \cdot \text{ml}^{-1}$ à $t=0$ et la température est fixée à 30°C . L'intégration de la courbe nous renseigne sur la charge totale récoltée (262 C). Elle vaut 113% de la charge théorique qu'il est possible de récupérer. Des erreurs de traitement de données peuvent légèrement surestimer cette valeur néanmoins elle permet de confirmer d'une part le transfert direct des électrons lors du métabolisme de *G. sulfurreducens* depuis la bactérie jusqu'à l'électrode sans aucune perte de charge ainsi que de l'efficacité de l'électrode que nous avons mise au point.

L'expérience suivante est cette fois réalisée à 34°C . Lorsque le courant chute, on renouvelle le milieu. L'intégration de la courbe avant que le milieu ne soit changé nous renseigne sur la charge totale échangée. Elle vaut cette fois 86% de la charge totale théorique qu'il est possible de transférer. Après renouvellement du milieu on observe toutefois la hausse du courant. La chute du courant est donc dû à une déplétion des nutriments dans le milieu de culture. La hausse de la température peut alors expliquer les raisons d'un transfert de charge incomplet, puisqu'elle peut induire un stress sur la cellule et de ce fait modifier son métabolisme. Il a d'ailleurs été démontré que la température de culture optimale dans les piles microbiennes qui utilisent *Geobacter sulfurreducens* se situe entre 30 et 32°C [133].

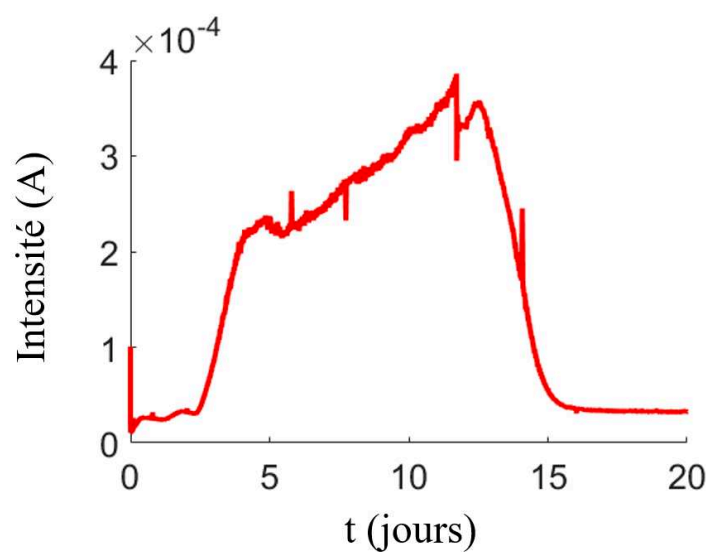


Figure 3.13 – Evolution du courant produit par *G sulfurreducens* à 30°C. La charge mesurée est de 262C.

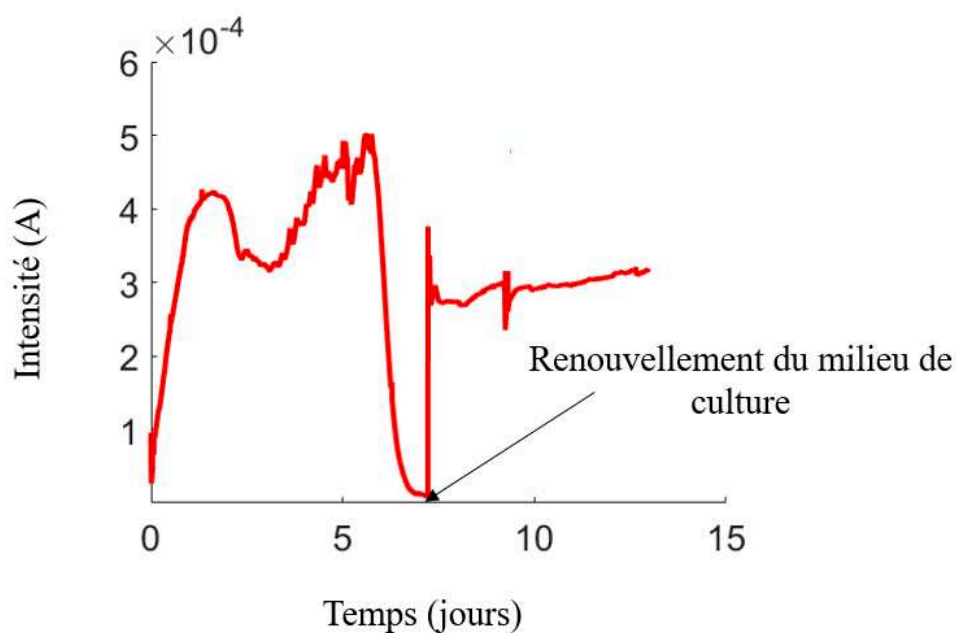


Figure 3.14 – Evolution du courant produit par *G sulfurreducens* à 34°C. Lorsque le courant devient négligeable, on renouvelle le milieu. La charge mesurée avant renouvellement du milieu est de 201 C.

3.4 Conclusion de la partie

Dans cette partie, nous avons montré qu'il était possible de générer du courant à partir d'un matériau sphérique hybride composé d'un hydrogel conducteur (nanotube/alginate)

et de bactéries électroactives. Ce système semble bénéfique pour la formation d'un biofilm électroactif lors de la croissance et de la division de *G. sulfurreducens*. Le biofilm permet une meilleure connexion avec le réseau de nanotubes de carbone et facilite ainsi le transfert des électrons depuis la bactérie jusqu'à l'électrode de travail. Pour une expérience réalisée à 30°C, et un potentiel de travail établi à 0,4V vs Ag/AgCl, nous montrons que le transfert de charges lors de la conversion de l'acétate par la bactérie est total. Le système semble ainsi tout à fait propice à la croissance et au développement de la bactérie. Enfin des expériences réalisées dans les mêmes conditions expérimentales mettent en avant la robustesse du système et en font un outil très intéressant pour sonder l'électroactivité de bactéries isolées dans ces compartiments semi-perméables.

CHAPITRE 4

Une batterie ion lithium semi-solide

Sommaire

4.1	Matériel et méthodes	98
4.1.1	Les particules d'intercalation du lithium	98
4.1.2	Formulation des billes qui contiennent les particules d'intercalation du lithium	100
4.1.3	Mesures électrochimiques	102
a)	Voltampérométrie cyclique	102
b)	Mesures galvanostatiques	103
4.2	Résultats	104
4.2.1	Voltampérométrie cyclique	104
4.2.2	Réactions d'oxydo-réduction	109
a)	Système contrôle	110
b)	Système LiFePO_4	111
c)	Système MnO_2	112
4.2.3	Batterie aqueuse LFP/ MnO_2	113
4.3	Conclusion	113

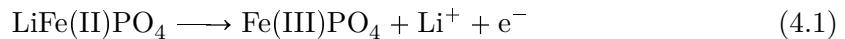
LES travaux d'Hélène Parant nous ont amenés à adapter le matériau développé dans le chapitre 2 dans l'intention de pouvoir l'intégrer aux batteries en écoulement semi-solides. L'idée générale est de pouvoir faire s'écouler dans une batterie en flux des billes d'hydrogel conductrices en grande densité qui contiennent des particules

d'intercalation du lithium. La percolation d'un réseau conducteur à l'intérieur de la chambre de réaction doit permettre un meilleur transfert électronique jusqu'à l'électrode. Comme nous l'avons évoqué précédemment, la réalisation d'une batterie ion-lithium en milieu aqueux est limitée par la fenêtre de potentiel de l'eau. Il est donc nécessaire de choisir judicieusement des couples redox qui vont permettre les réactions aux interfaces en milieu aqueux. La démonstration d'une batterie aqueuse avec le couple $\text{MnO}_2/\text{LiFePO}_4$ par Hélène Parant, et l'accès immédiat au matériau, nous ont amenés à utiliser ce même couple pour l'intégrer à l'hydrogel conducteur. Dans la suite de ce chapitre nous donnerons les étapes qui ont conduit à la formulation de l'hydrogel composite. Nous caractériserons chacun des couples dans l'hydrogel en milieux aqueux puis nous nous limiterons à l'étude d'une batterie statique $\text{MnO}_2/\text{LiFePO}_4$.

4.1 Matériel et méthodes

4.1.1 Les particules d'intercalation du lithium

LiFePO₄ : LiFePO_4 ou phosphate de fer lithié (LFP) est un matériau d'intercalation du lithium qui a une structure cristalline de type olivine (Fig.4.1). Il est formé de couches d'octaèdres LiO_6 et FeO_6 liés par un côté. Ces empilements d'octaèdres sont liés entre eux verticalement par des tétraèdres PO_4 . Le LiFePO_4 a été étudié pour la première fois par Goodenough en 1997 [134]. Il montre que l'extraction réversible du lithium dans cette structure en fait un excellent candidat pour la cathode de batteries lithium. De plus le LFP présente un intérêt particulier dû à l'abondance et le bas coût des matériaux précurseurs, sa non-toxicité, sa capacité spécifique supérieure à celle du LiCoO_2 et une puissance plus élevée. Le couple redox associé est le suivant $E^\circ[\text{FePO}_4/\text{LiFePO}_4]=3,5 \text{ V } \% \text{ Li}^+$, c'est à dire 0,5 V %ESH et la demie-réaction du couple est :



Le LFP possède une masse molaire de $157,75 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et donc une capacité théorique de $170 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ pour cette réaction. En effet 1 mole de LFP génère une mole d'électrons donc :

$$C(\text{Ah/g}) = \frac{1,6 \times 10^{-19} \times N_A}{3600 \times 157,75} \quad (4.2)$$

Pour notre étude le LFP sera l'anode de la batterie statique que nous voulons réaliser. Il a été fourni par Advanced chemistry and Co et il est recouvert de 1,5% de carbone.

LiMn₂O₄ : L'oxyde de manganèse de lithium LiMn_2O_4 (LMO) fait partie de la famille des spinelles (forme cristalline $\text{Fd}3\text{m}$). Les atomes d'oxygène occupent un réseau de type cubique face centrée et les atomes de manganèse ont une coordination de type octaédrique

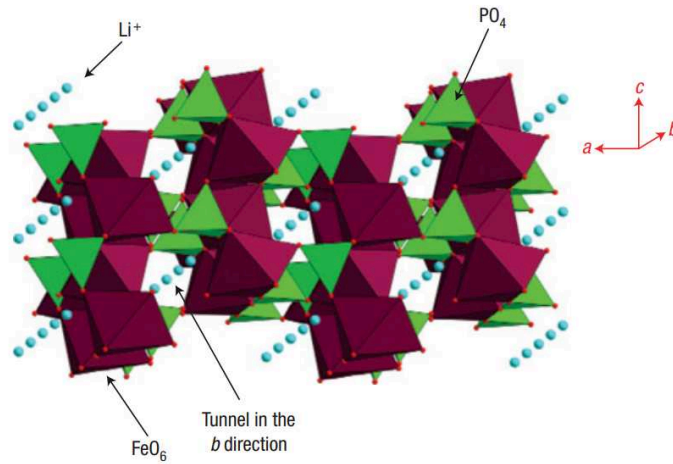
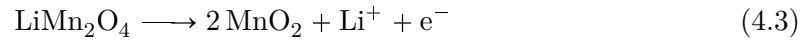


Figure 4.1 – Représentation en perspective de la structure du LFP [135]

avec les atomes d'oxygène. Les ions lithium s'intercalent de façon à avoir un environnement tétraédrique avec les atomes d'oxygène (Fig.4.2) Le LMO intervient à la fois comme réducteur et oxydant dans les couples LMO/Li₂Mn₂O₄ et λ-MnO₂/LiMn₂O₄ de potentiel standard respectif 0 et 1,1 V vs ESH. La masse molaire du LMO est de 180,7 g · mol⁻¹ ce qui lui confère une capacité théorique de 148 mA · h · g⁻¹ pour l'insertion ou la désinsertion d'un lithium. La demie équation associée au couple λ-MnO₂/LMO est la suivante :



et pour cette réaction la capacité spécifique se calcule telle que :

$$C(\text{Ah/g}) = \frac{1,6 \times 10^{-19} \times N_A}{3600 \times 180,7} \quad (4.4)$$

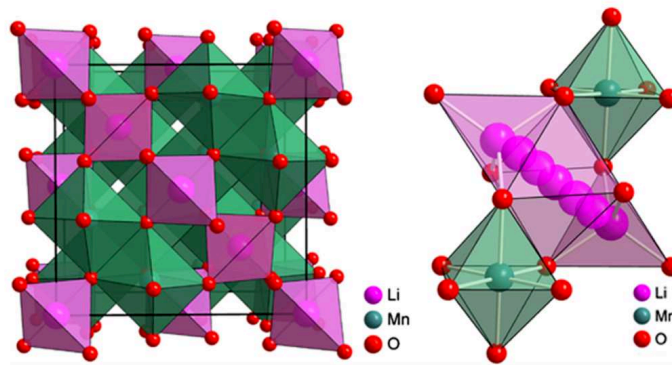


Figure 4.2 – Structure cristalline du LiMn₂O₄

λ-MnO₂ : L'oxyde de manganèse sous sa forme cristalline est l'oxydant du couple λ-MnO₂ / LiMn₂O₄. Il est obtenu expérimentalement par délithiation chimique du LMO.

Sa masse molaire est de 87g/mol ce qui lui confère une capacité théorique de 154 mA.h/g. Les particules de MnO_2 sont synthétisées à partir de LMO commercial (LMO Sigma Aldrich, ref 482277, taille des particules $< 5 \mu\text{m}$, electrochemical grade, synthèse par voie solide). Le protocole à été fourni par Hélène Parant. Il s'agit d'une réaction avec un acide fort. 25 grammes de LMO sont incorporés à une solution de 300 mL d'acide sulfurique. L'acide permet la délithiation du LMO et la libération de MnO_2 en solution. Le tout est filtré avec un Büchner et la poudre est rincée avec de l'eau Milli-Q pour retrouver un pH proche de la neutralité. Par différentes méthodes, Hélène à montré que cette synthèse permettait la transformation totale du LMO en MnO_2 . Pour les expériences, nous utiliserons des particules de MnO_2 broyées avec 10% en masse de carbone.

4.1.2 Formulation des billes qui contiennent les particules d'intercalation du lithium

La formulation de billes alginate-MWNT avec des particules d'intercalation du lithium est similaire à celle exposée dans le chapitre 2 pour des billes sans particules d'intercalation. Dans un vial de 10 mL 2% en masse de nanotubes de carbone sont ajoutés à une solution d'eau Milli-Q qui contient 1.5% en masse de Brij23. Les MWNT sont dispersés dans l'eau à l'aide d'un sonicateur (Vibracell 750041, Bioblock Scientific). Une sonde (Sonics Material, longueur :171 mm, diamètre de la pointe 3mm) plongée dans la solution applique des ultrasons avec les paramètres suivants :

- ▶ Pulse ON/OFF :2s/1s ;
- ▶ Amplitude : 20% ;
- ▶ Energie totale : 6000J

Une fois les nanotubes dispersés, on ajoute respectivement dans la solution des particules de LFP à 20% en masse et des particules de MnO_2 à 10% en masse. On disperse à nouveau la solution à l'aide du matériel utilisé pour la dispersion des nanotubes de carbone. Les paramètres sont les suivants :

- ▶ Pulse ON/OFF :2s/1s ;
- ▶ Amplitude : 20% ;
- ▶ Energie totale : 2000J

Pour chacune des étapes, les solutions sont refroidies par un bain de glace afin d'éviter le réchauffement de la solution. Une fois les particules dispersées, 1% en masse d'alginate est ensuite mis à solubiliser dans les solutions par agitation magnétique pour une durée de 12 h environ.

L'augmentation de la concentration massique de LFP et de MnO_2 rend le système trop visqueux et il n'est pas possible d'obtenir des billes sphériques avec une répartition homogène en matière active.

Nous utilisons le montage de mesure de résistance électrique sous compression, développé dans le deuxième chapitre, afin d'observer l'influence de l'incorporation de particules d'intercalation du lithium à l'intérieur des billes d'hydrogel sur leur résistivité. Sur la figure 4.3 nous pouvons voir que les billes qui contiennent le LFP à 20% ont une résistance beaucoup plus élevée en comparaison de billes sans particules d'intercalation du lithium. Il en est de même pour des billes dont la concentration massique en MnO_2 est de 10%. Elle est cependant plus faible que pour des billes de LFP. A première vue ces résultats sont assez surprenants puisqu'en ajoutant des particules d'intercalation du lithium dans la solution nous augmentons la fraction volumique de nanotubes dispersés dans l'eau. On s'attendrait alors à trouver un effet opposé et voir la résistance diminuer. Ce phénomène pourra être discuté ultérieurement.

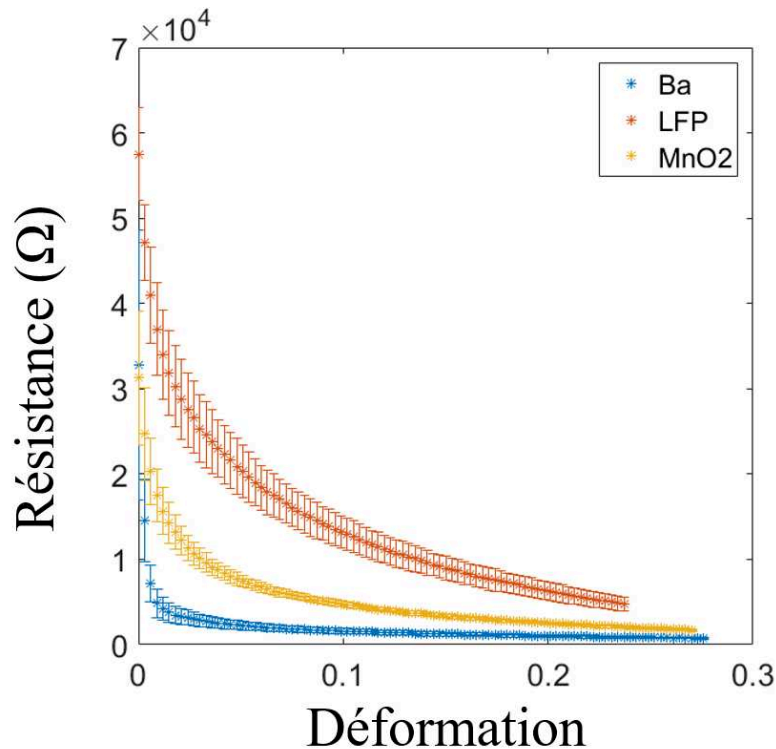


Figure 4.3 — Comparaison des résistances électriques pour des faibles déformations pour des billes sans particules d'intercalation et des billes avec particules d'intercalation

Par la suite, nous désirons développer une batterie ion-lithium composée de billes qui contiennent respectivement LFP et MnO_2 . L'électrolyte qui permettra la conduction des

ions est un sel de lithium LiCl à 2M. Dans le deuxième chapitre nous avons vu que la forte concentration en lithium dans une solution induit une contraction des billes. Nous désirons alors connaître l'évolution de la résistance électrique de ces billes lorsque celles-ci ont été en amont équilibrées dans une solution à 2M de chlorure de lithium. La figure 4.4 représente l'évolution de la résistance électrique sous compression pour des billes qui contiennent LFP et des billes qui contiennent MnO_2 avant et après équilibrage dans une solution à 2M de Li^+ . Nous constatons une nette différence de résistance pour des billes qui contiennent LFP. Cette différence est moins accentuée pour des billes qui contiennent MnO_2 et des billes sans particules d'intercalation du lithium mais elle existe. Ce phénomène est en accord avec ce à quoi l'on s'attend puisque la fuite d'eau provoquée par le trempage de la bille dans une solution à 2M modifie la fraction volumique de nanotubes dans la solution et les connexions entre nanotubes sont alors favorisées.

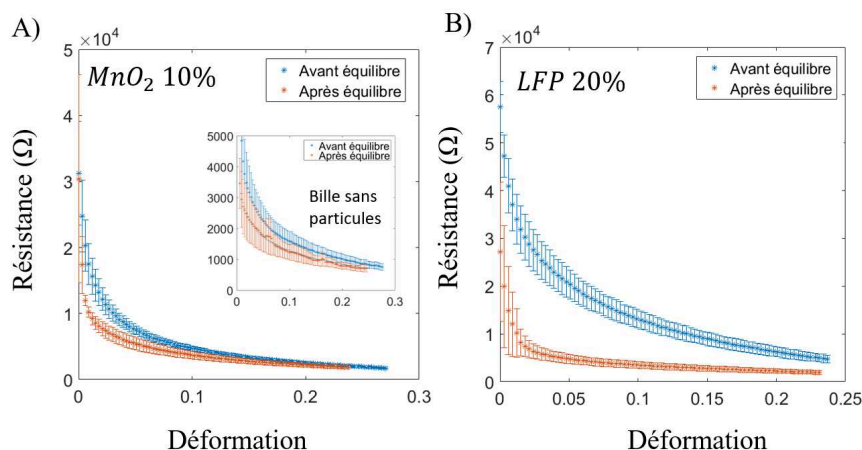


Figure 4.4 – Evolution de la résistance de billes d'hydrogel qui contiennent des particules d'intercalation du lithium sous compression, avant et après équilibrage dans une solution à 2M de lithium.

4.1.3 Mesures électrochimiques

a) Voltampérométrie cyclique

La détection de l'activité électrochimique des particules d'intercalation du lithium à l'intérieur des billes est réalisée en effectuant de la voltampérométrie cyclique 4.5.

Lors des mesures de voltampérométrie cyclique on se limite à une plage de potentiel qui varie entre $[-0,8\text{V}$ et $0,8\text{V}$]. On évite ainsi l'électrolyse de l'eau. Les mesures sont réalisées dans un montage à 3 électrodes. L'électrode de référence est une électrode au calomel saturée (ECS), son potentiel de référence par rapport à l'électrode normale à

hydrogène (ENH) est de 0.24 V. Une tige en carbone sert de contre électrode et l'électrode de travail est constituée d'une bille qui contient des particules d'intercalation du lithium traversée par un fil de platine permettant la connexion avec le potentiostat. L'électrolyte utilisé lors des mesures est une solution de chlorure de lithium à 2 M. Avant d'effectuer les mesures, les billes sont laissées 12 h minimum dans une solution à 2 M de chlorure de lithium.

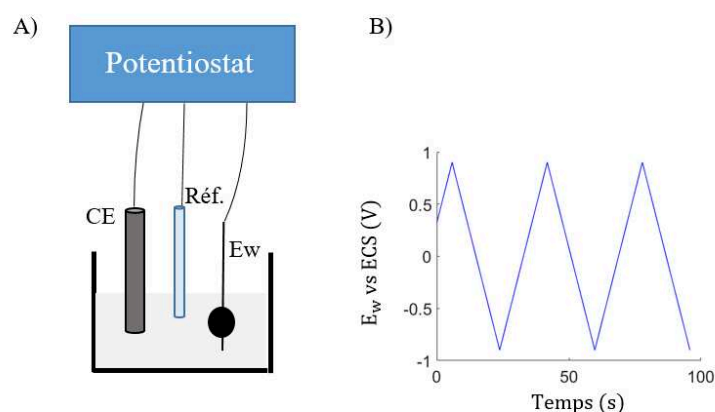


Figure 4.5 – A) Représentation d'un montage à 3 électrodes pour les mesures de voltampérométrie cyclique. L'électrode de travail (E_w) est constituée d'un fil de platine qui traverse une bille alginate-MWNT qui contient les particules d'intercalation du lithium, l'électrode de référence est une électrode au calomel saturée et la contre-électrode est une tige de carbone B) Evolution du potentiel de travail lors de 3 cycles de voltampérométrie cyclique. Le potentiel varie linéairement au cours du temps entre -0.8V et 0.8V. Lors des mesures de voltampérométrie on reporte le courant en fonction du potentiel.

b) Mesures galvanostatiques

Les tests d'oxydation et de réduction de chacune des particules d'intercalation du lithium sont réalisés par application d'un courant I (positif lors de l'oxydation et négatif lors de la réduction). Les électrodes de mesure sont les mêmes que celles utilisées en voltampérométrie cyclique.

Pour les tests de charge et de décharge d'une batterie LFP/ MnO_2 , la contre électrode en carbone est remplacée par une bille qui contient des particules de MnO_2 . Un courant I positif est appliqué lors de la charge et un courant I négatif est appliqué en décharge 4.6. Pour ces différents tests, les potentiels à l'électrode de travail et à la contre-électrode sont mesurés. La réaction chimique est finie, c'est à dire que le système atteint sa capacité maximale, quand la tension de travail croît ou chute brusquement à cause des surtensions.

Afin d'éviter toute réaction avec l'eau, on impose au système de fonctionner sur une

plage de $[-0,8\text{V}, 0,8\text{V}]$ pour les particules de LFP et $[-1\text{V}, 1\text{V}]$ pour les particules de MnO_2 . On peut mesurer la capacité du système en multipliant la valeur du courant I avec le temps de charge ou de décharge. En général la capacité se rapporte par unité de matière active et s'exprime en (Ah/g) . Le terme capacité est ici un abus de langage utilisé dans le domaine des batteries puisqu'il s'agit de charges par unité de matière active.

La capacité réelle et les surtensions sont toujours données pour un courant précis. Ce courant est rapporté à la masse de matériau actif. Par exemple, pour une bille alginate-MWNT qui contiendrait 0.005 g de LFP, et sachant que la capacité théorique du LFP est de $170\text{mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ alors la capacité de la bille est de $C=0,85\text{ mA} \cdot \text{h}$. Par convention une charge ou une décharge à régime **C** signifie que l'on applique un courant de $0,85\text{ mA}$ pendant 1 h . Si l'on applique au système un régime de **C/2**, cela signifie que l'on applique un courant de $0,425\text{ mA}$ pendant 2H et ainsi de suite.

Cette notion permet de comparer l'intensité des sollicitations appliquées à des accumulateurs de différentes capacités nominales. Par exemple, une sollicitation de 50 A sur un accumulateur de 100 A.h , soit un régime de **C/2** sera équivalente à une sollicitation de 25 A sur un accumulateur de 50 A.h .

La capacité expérimentale est toujours inférieure à la capacité théorique d'une réaction, c'est à dire que lors d'une réaction électrochimique, tous les électrons ne peuvent pas être extraits. Différentes raisons peuvent expliquer ce phénomène. Le matériau actif peut par exemple être abîmé et perdre ainsi de sa réversibilité lors des cycles de charge et de décharge. Une couche de passivation communément appelé SEI (Solid Electrolyte Interface) peut également se former à l'interface du matériau d'électrode. Dans les batteries ions lithium qui utilisent des matériaux carbonés à l'anode, on a montré que la SEI résulte d'une décomposition électrochimique irréversible de l'électrolyte qui entre en compétition avec les réactions faradiques à la surface de l'électrode. Celle-ci se forme à l'électrode négative lors de la charge car les électrolytes ne sont pas stables avec le potentiel opérant et induit une baisse de la capacité au cours du temps. En mode galvanostatique, un courant trop important peut aussi engendrer de larges surtensions et donc une capacité moins importante.

4.2 Résultats

4.2.1 Voltampérométrie cyclique

Des courbes de voltampérométrie cyclique (CV) ont été réalisées sur des billes sans particules d'intercalation du lithium et des billes qui contiennent respectivement 20% en

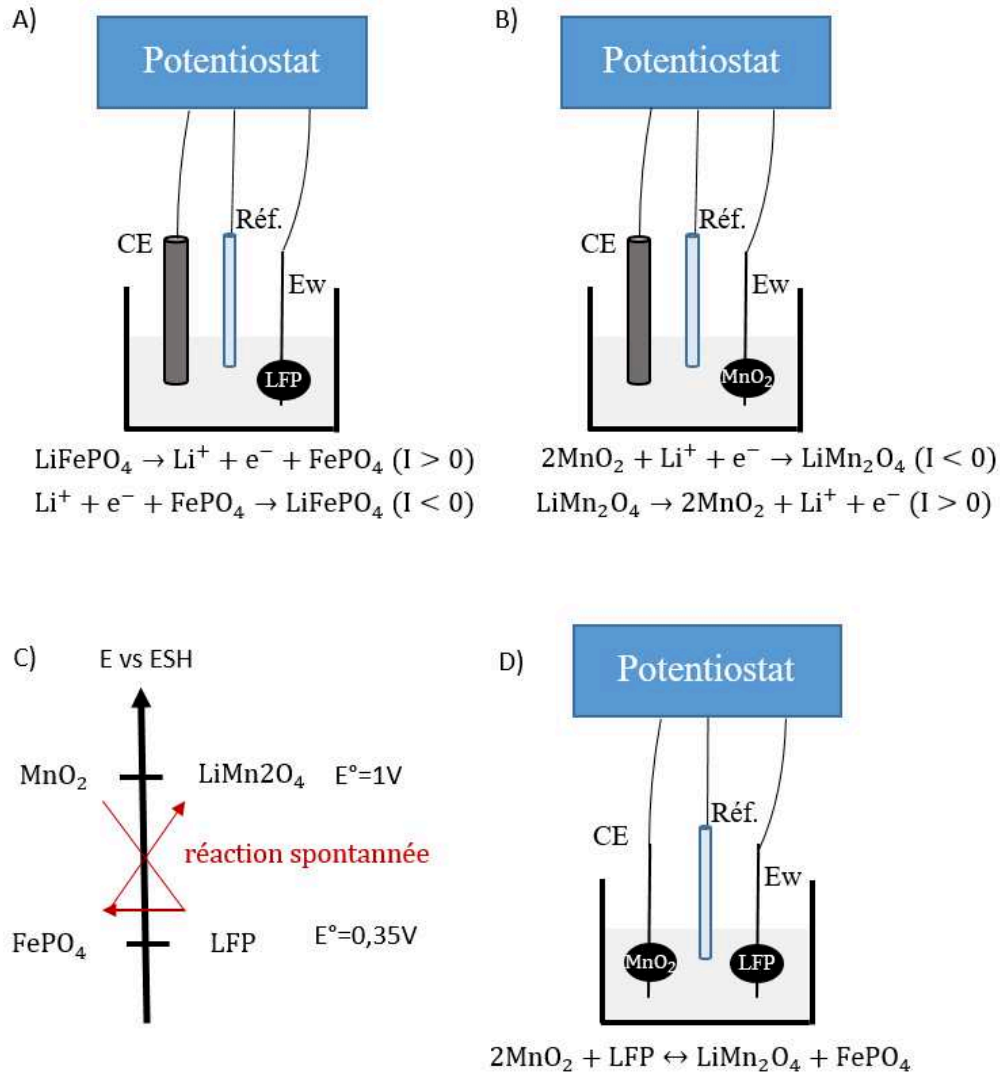


Figure 4.6 – A) Montage pour les cycles d’oxydation et de réduction d’une bille qui contient des particules de LFP. L’application d’un courant positif permet l’oxydation du système, l’application d’un courant négatif va permettre la réduction du système. B) Montage pour les cycles d’oxydation et de réduction d’une bille qui contient des particules de MnO₂. L’application d’un courant négatif conduit à la réduction du système, l’application d’un courant positif conduit à l’oxydation du système. C) Potentiel redox des couples (MnO₂/LiMn₂O₄ et FePO₄/LiFePO₄). Le sens spontané de la réaction correspond à la décharge du système (situation de générateur). Lors de la charge du système, on provoque la réaction inverse. On force le passage du courant et on est donc en situation d’électrolyse. D) Montage pour les cycles de charge et de décharge d’une batterie (LFP/MnO₂). Un courant positif est appliqué lors de la décharge, et un courant négatif est appliqué lors de la charge du système.

masse de LiFePO₄ et 10% en masse de MnO₂ dans une solution en chlorure de lithium à 2 M.

La figure 4.7 est une mesure de CV réalisée sur deux billes qui ne contiennent pas de particules d’intercalation du lithium. On constate qu’elle est la même pour les deux billes, et qu’elle ne présente pas de pics d’oxydation et de réduction relatifs à la production d’un courant faradique. Néanmoins comme le courant n’est pas nul, nous pouvons en déduire

que le comportement de l'interface électrode-conducteur est analogue à un condensateur. On peut modéliser le système par un schéma électrique équivalent constitué d'une résistance R_s , qui représente la résistance de la solution, en série avec un condensateur C_d , qui représente la double couche électrique à l'interface électrode/électrolyte. La différence de potentiel du système est donc donnée par la relation suivante :

$$E = E_R + E_C \quad (4.5)$$

avec $E_C = \frac{q}{C_d}$ et $E_R = i * R_s$

Dans le cas d'une voltampérométrie cyclique, on applique une rampe de potentiel. Celle-ci correspond à un balayage linéaire en potentiel de vitesse v effectuée à partir d'une valeur E_i . D'où :

$$E = E_i + vt \quad (4.6)$$

En appliquant cette variation de potentiel à notre système, on peut alors écrire :

$$E_i + vt = R_s \frac{dq}{dt} + \frac{q}{C_d} \quad (4.7)$$

On en déduit ainsi le courant capacitif i_c tel que,

$$i_c = vC_d + \left[\left(\frac{E_i}{R_s} - vC_d \right) e^{\left(\frac{-t}{R_s C_d} \right)} \right] \quad (4.8)$$

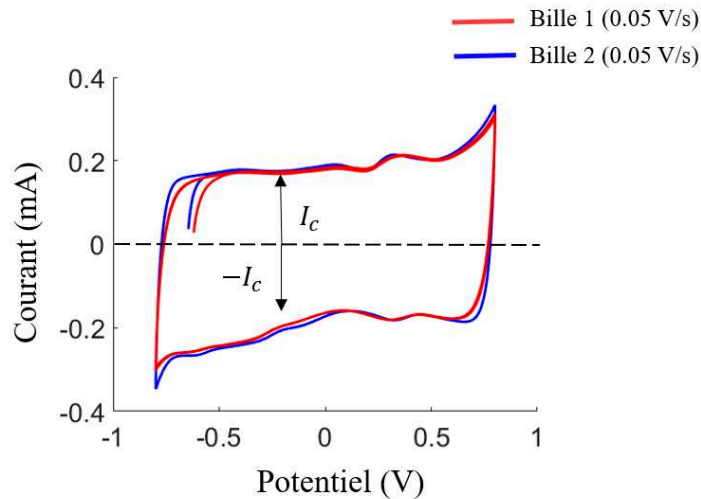


Figure 4.7 – Voltampérométrie cyclique réalisée sur deux billes alginate-MWNT sans particules d'intercalation du lithium. Le balayage en potentiel est réalisé à $0,05 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$. On observe l'établissement d'un courant capacitif i_c .

La figure 4.8-A est une mesure de voltampérométrie cyclique réalisée pour différentes valeurs de balayage d'une bille qui contient des particules de LFP. La figure 4.8-B compare

la CV d'une bille avec particules de LFP et d'une bille sans particules de LFP pour une vitesse de balayage de $0,05 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$.

Les billes qui contiennent les particules de LFP présentent un profil qui évoque une réaction red/ox à l'interface bille/électrolyte. Nous avons rappelé dans le chapitre 1 que le courant total lors d'une réaction faradique, est la somme d'un courant cathodique et d'un courant anodique. Pour un scan qui va des potentiels positifs vers des potentiels négatifs, on observe l'installation d'un courant anodique qui augmente jusqu'à l'apparition d'un pic de courant. Cette augmentation correspond à l'accélération du processus de réduction. La valeur de ce pic est modulée par la vitesse de balayage que l'on impose au système.

Sur le retour du cycle, on produit un courant cathodique. En revanche, on ne distingue pas de pic oxydatif comme c'est le cas pour le courant anodique. On peut donc supposer qu'il s'agit ici d'une transformation quasi-irréversible, c'est à dire que l'écart de potentiel δE_p entre les pics anodique et cathodique est grand. Le pic oxydatif de la réaction se confond avec celui de l'eau et on ne peut donc pas le distinguer. En revanche on peut déterminer graphiquement la valeur du potentiel d'équilibre qui correspond à un courant nul. Celle ci est d'environ $0,3 \text{ V}$ vs ECS. Cette valeur est proche du potentiel d'équilibre redox du couple $\text{FePO}_4/\text{LiFePO}_4$ qui est de $0,26 \text{ V}$ vs ECS.

La figure 4.8-B met en évidence l'électro-activité des particules de LFP dans une bille alginate-MWNT. La superposition de ces deux courbes indique l'installation d'un courant faradique dans le cas où la bille contient des particules de LFP. En revanche, on ne distingue qu'un courant capacitif dans le cas où la bille ne contient pas de particules d'intercalation du lithium. A $0,05 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ le courant capacitif i_c est de l'ordre de $0,2 \text{ mA}$ et le courant faradique correspondant au pic de réduction est de l'ordre de $5,5 \text{ mA}$. On peut donc en conclure que dans le cas où les billes contiennent des particules d'intercalation du lithium, le courant capacitif est négligeable devant le courant faradique.

La figure 4.9-A est une mesure de voltampérométrie cyclique pour différentes valeurs de vitesse de balayage pour une bille qui contient 10% en masse de MnO_2 . Contrairement aux billes qui contiennent les particules de LFP, le système se comporte comme un pseudo-capaciteur. Ce terme apparaît lorsque la quantité de charges q nécessaires à la progression du processus de l'électrode est une fonction linéaire du potentiel E . La dérivée dq/dE correspond alors à un comportement capacitif, bien qu'elle soit d'origine faradique. La réponse en courant que l'on obtient n'est donc pas due à une accumulation de charges électrostatiques à la surface comme c'est le cas pour une bille de nanotubes de carbone sans particules d'intercalation du lithium. C'est pour cela d'ailleurs qu'elle excède les valeurs de

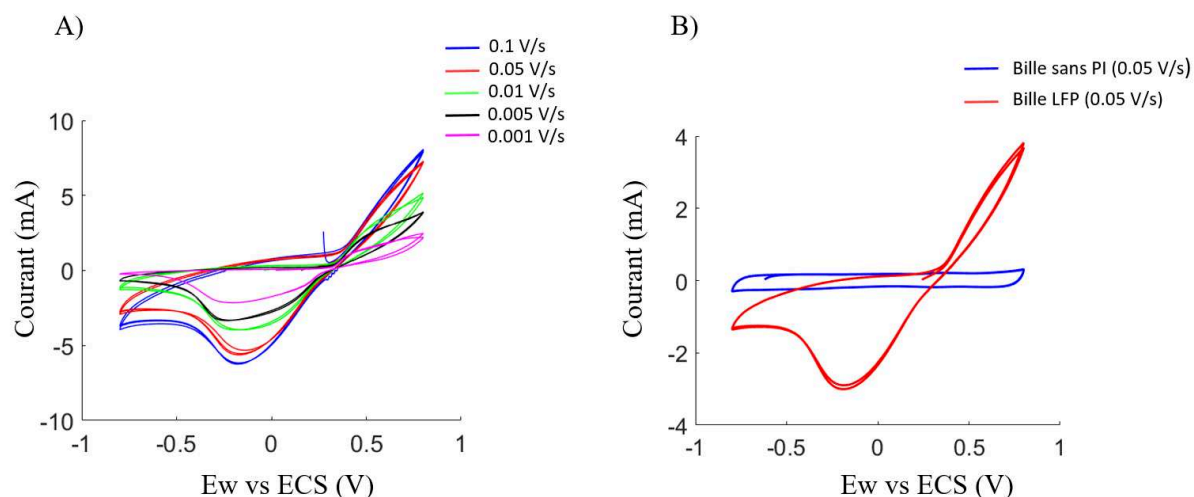


Figure 4.8 – A) Voltampérométrie cyclique à différentes vitesses de balayage pour une bille qui contient des particules de LFP. On observe un pic de réduction à -0,2 V vs ECS. La valeur de ce pic augmente pour des vitesses de balayage croissantes. A $0,05 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$, $i_{p,a}=5,5 \text{ mA}$. Le courant du système est nul pour un potentiel d'équilibre de 0,3 V vs ECS. B) Superposition de courbes de voltampérométrie pour une bille qui contient des particules de LFP et une bille sans LFP. La vitesse de balayage en potentiel est de $0,05 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$. En l'absence de LFP, on détecte uniquement un courant capacitif. En présence de LFP, le courant totale se compose d'un courant capacitif et d'un courant faradique. A $0,05 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$, le courant capacitif i_c est de l'ordre de 0,2 mA et le courant faradique correspondant au pic de réduction est de l'ordre de 5,5 mA.

capacité obtenues pour une bille alginate-MWNT comme nous pouvons le voir sur la figure 4.9-B

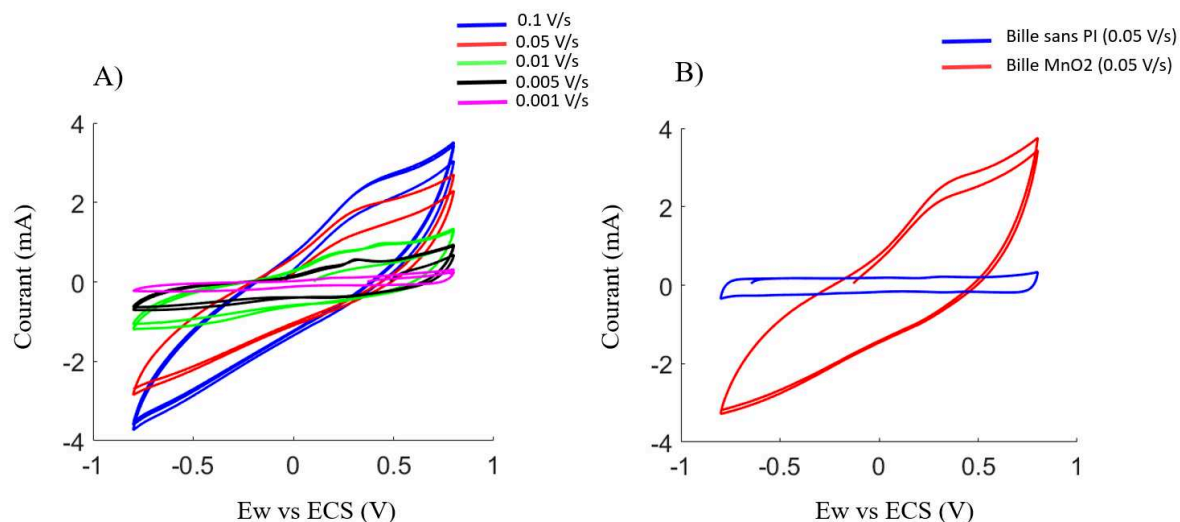


Figure 4.9 – A) Voltampérométrie cyclique pour différentes vitesses de balayage d'une bille alginate-MWNT qui contient des particules de MnO₂. B) Superposition de CV pour une bille alginate-MWNT et une bille alginate-MWNT avec 10% en masse de MnO₂. La bille alginate-MWNT a un comportement capacitif et la bille alginate-MWNT-MnO₂ a un comportement pseudo-capacitif.

Pour s'assurer de la bonne dispersion des particules d'intercalation du lithium dans nos

formulations, et de la reproductibilité des expériences, nous avons superposé des courbes de voltampérométrie cyclique qui ont été effectuées sur différentes billes qui contiennent respectivement des particules de LFP et de MnO_2 . La vitesse de balayage pour chacune de ces expériences est de 0,05 V/s et la superposition des courbes permet de rendre compte d'une bonne homogénéité des solutions. En particulier, il est possible de déterminer la valeur du pic de réduction pour les billes qui contiennent les particules de LFP. La valeur moyenne de ces pics est de 2,50 mA et l'écart type est de 0,33 mA. Cette valeur représente 13% de la valeur moyenne du pic de réduction. On estime ainsi que la solution est correctement dispersée.

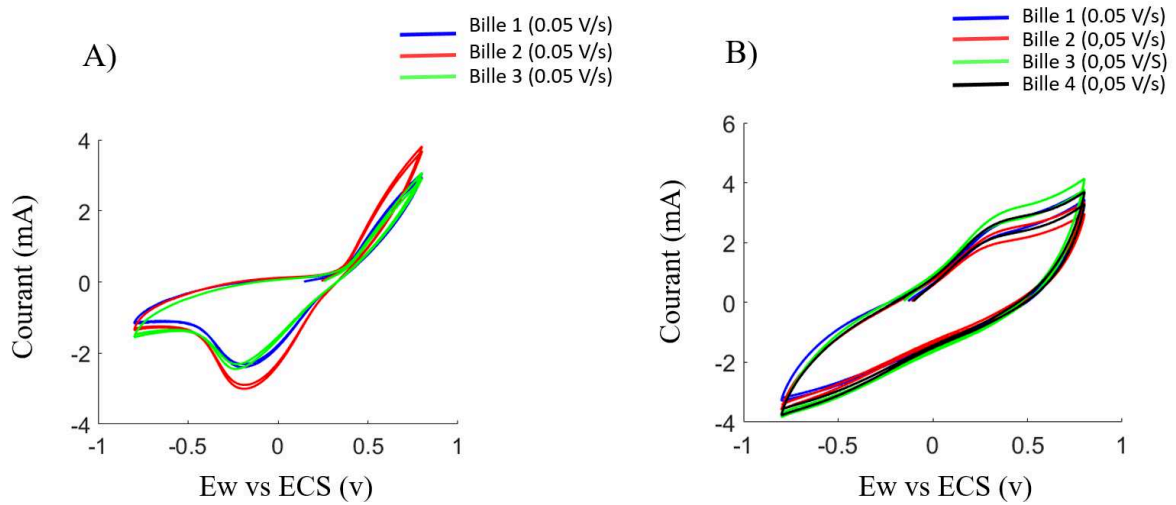


Figure 4.10 – A) Courbes de voltampérométrie cyclique sur 3 billes distinctes qui contiennent des particules de LFP. La valeur moyenne des pics de réduction est de 2,50 mA et l'écart type est de 0,33 mA B) Courbes de voltampérométrie cyclique sur 4 billes distinctes qui contiennent des particules de MnO_2

4.2.2 Réactions d'oxydo-réduction

Dans un montage à 3 électrodes comme représenté sur la figure 4.6, nous avons effectué des réactions d'oxydo-réduction sur des billes qui contiennent respectivement des particules de LFP et de MnO_2 . Nous souhaitons montrer à travers cette expérience que des échanges électroniques sont possibles à travers la libération ou l'incorporation d'un cation lithium dans la structure cristalline. Pour les billes qui contiennent les particules de LFP et de MnO_2 , il est possible d'estimer la masse active de ces particules à l'intérieur de celles-ci. Cette estimation nous permet de connaître la quantité d'électrons échangés lors d'une réaction d'oxydo-réduction.

a) Système contrôle

On souhaite mesurer le potentiel de travail (c'est à dire le potentiel d'une bille qui contient des particules d'intercalation du lithium) en fonction de la capacité du système lors de cycles d'oxydo-réduction.

Pour s'assurer que la réaction électro-chimique ne provient pas d'artefacts du système, on réalise en amont des cycles d'oxydation et de réduction sur une bille alginate-MWNT sans particules d'intercalation du lithium, et une bille alginate-MWNT qui contient des particules de LFP. Les conditions expérimentales sont inchangées pour les deux expériences. On observe que la bille qui ne contient pas de particules d'intercalation du lithium se polarise très rapidement aux potentiels limites établis par l'utilisateur lors des cycles d'oxydation et de réduction. En revanche, pour une bille qui contient des particules LFP, le potentiel de travail se polarise aux valeurs limites lorsque la capacité maximale du système est atteinte.

Cette expérience montre que la capacité mesurée pour des billes qui contiennent des particules d'intercalation provient bien de l'intercalation réversible du lithium lors des cycles d'oxydation et de réduction.

Sur la figure 4.11 on a représenté le premier cycle d'oxydation et de réduction pour une bille sans particules et une bille qui contient LFP.

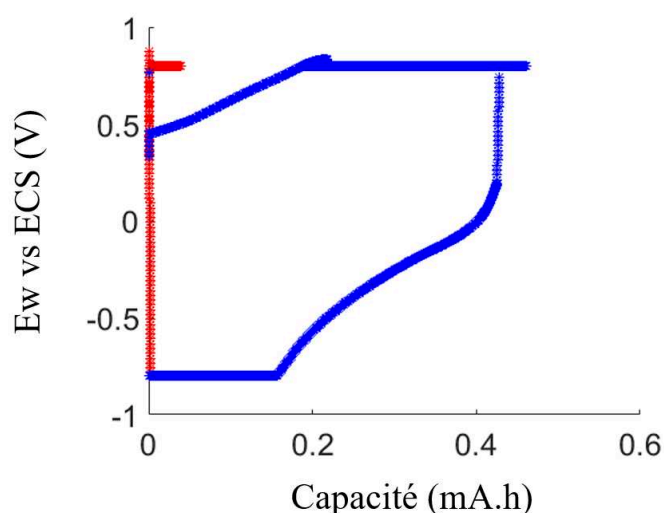


Figure 4.11 – Valeur du potentiel de travail en fonction de la capacité pour un cycle d'oxydo-réduction pour une bille qui ne contient pas de particules d'intercalation du lithium + et une bille qui contient du LFP +. Les conditions expérimentales entre les deux expériences sont inchangées.

b) Système LiFePO_4

La figure 4.12 montre les variations du potentiel de travail d'une bille qui contient des particules de LFP en fonction de la capacité pour différents régimes ($C/5$, $C/2$, $1,6C$, $4C$). On peut remarquer d'une part que pour chacune des expériences, la capacité maximale atteinte est inférieure à la capacité théorique du LFP ($170 \text{ mA} \cdot \text{h}$). Pour un régime à $C/5$, on atteint environ 50% de la capacité théorique et on remarque que le potentiel d'équilibre est d'environ 0,2 V. Cette valeur est similaire au potentiel d'équilibre redox du couple $\text{FePO}_4/\text{LiFePO}_4$ donné dans la littérature à 25°C par rapport à l'électrode normale à hydrogène. Les surtensions du système sont faibles en comparaison des régimes à $1,6C$ et $4C$.

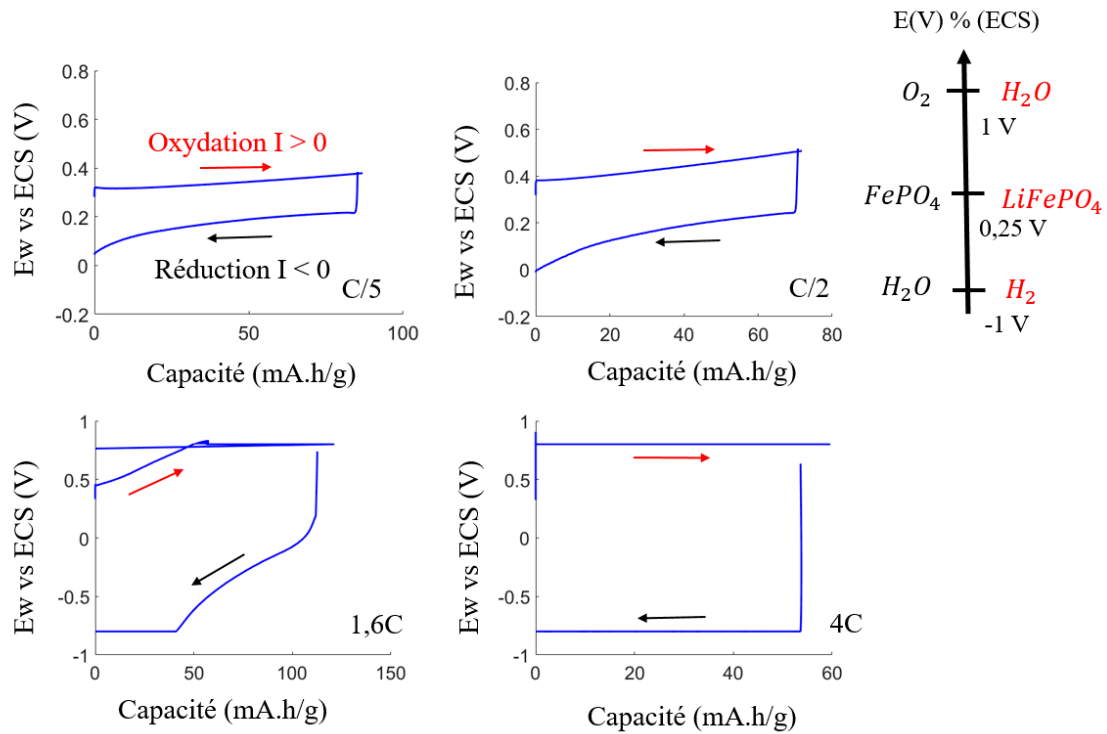


Figure 4.12 – Valeur du potentiel de travail en fonction de la capacité pour des cycles d'oxydation - et de réduction - à différents régimes de charge.

Pour de faibles courants, typiquement inférieurs à $0,2 \text{ mV}$, nous constatons que le galvanostat ne se stabilise pas. Une bille de LFP contient environ $3,8 \cdot 10^{-3} \text{ g}$ de matière active. Elle a donc une capacité théorique de $0,66 \text{ mA} \cdot \text{h}$. Pour un régime à $C/5$, le galvanostat doit imposer un courant de $0,13 \text{ mA}$. Comme cette valeur est inférieure au seuil de sensibilité du galvanostat, nous avons juxtaposé 3 billes de LFP sur un fil de platine afin d'augmenter la masse de matière active et par la même le courant que nous devons imposer à $C/5$. En procédant de cette manière, nous pouvons induire des changements sur le système qu'il sera nécessaire par la suite de caractériser.

Pour des régimes de l'ordre de $4C$, on impose au système un courant global qui est beaucoup plus important que le courant d'échange i_0 du système. Il faut donc amener le système à produire des charges à une vitesse donnée élevée ce qui nécessite l'application d'une forte surtension. C'est pourquoi à ce régime la tension de travail se polarise très rapidement aux tensions limites qui sont respectivement $-0,8V$ et $0,8V$. La capacité du système diminue à cause des pertes d'énergie sous forme d'énergie d'activation.

c) Système MnO_2

Nous procédons de la même manière pour des billes qui contiennent des particules de MnO_2 . La figure 4.13 montre les variations du potentiel de travail d'une bille qui contient 10% en masse de particules MnO_2 en fonction de la capacité pour différents régimes (C et $C/4$). Comme c'est le cas pour les particules de LFP, il n'est pas possible de descendre en dessous d'un certain régime puisque le système ne possède pas suffisamment de matière active pour appliquer un courant suffisamment grand. Nous pouvons tout de même constater une différence de comportement à un régime C et un régime $C/4$ lors du cycle de réduction. En revanche la limitation en potentiel imposée au système pour éviter les réactions avec l'eau ne permet pas de déterminer le comportement réel de celui-ci lors de l'oxydation. En admettant que le potentiel soit stable à $1V$ on note que le potentiel d'équilibre du couple est d'environ $0,75V$ vs ECS ce qui serait en accord avec le potentiel d'équilibre du couple $MnO_2/LiMn_2O_4$ que l'on retrouve dans la littérature.

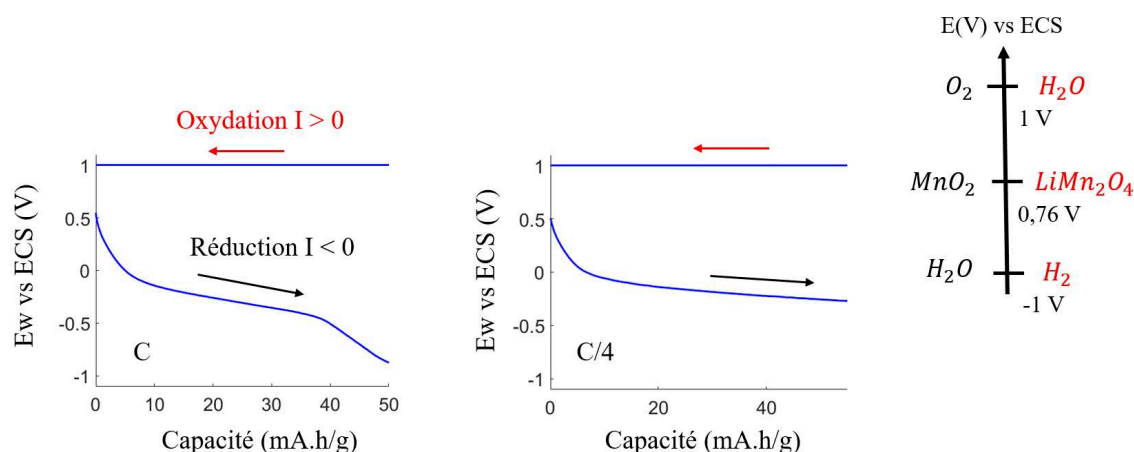
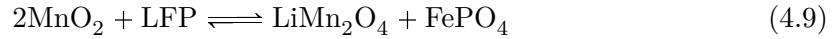


Figure 4.13 – Valeur du potentiel de travail en fonction de la capacité pour des cycles d'oxydation - et de réduction - à différents régimes de charge.

4.2.3 Batterie aqueuse LFP/ MnO_2

Nous venons de caractériser des billes d'hydrogel qui contiennent des particules de MnO_2 et de LFP. Nous avons montré en particulier que l'insertion et la désinsertion du lithium au niveau des particules d'intercalation contenues dans les billes est possible. On souhaite désormais étudier le comportement d'une batterie LFP/ MnO_2 statique. La réaction est la suivante :



et la force électromotrice de la batterie est de 0,65 V.

Le réactif limitant est le MnO_2 . La capacité maximale théorique d'une telle batterie est donc de $154\text{mA} \cdot \text{h/g}$. Le système est tel qu'une bille qui contient les particules de LFP constitue l'électrode de travail et une bille qui contient des particules de MnO_2 constitue la contre-électrode. Un courant positif est appliqué lors de la décharge du système et un courant négatif est appliqué lors de la charge du système. On mesure simultanément les potentiels à l'électrode de travail et à la contre-électrode. Les tests que nous avons effectués se font en statique pour des régimes capacitifs de C et C/6. A C/6, 6 billes contenant LFP constitue l'électrode de travail et 6 billes contenant MnO_2 constitue la contre électrode. La figure 4.14 montre l'évolution du potentiel de la batterie en fonction de la capacité. Nous pouvons voir qu'à un régime C de fortes surtensions apparaissent. En revanche en abaissant le régime imposé au système à C/6, les surtensions diminuent et la capacité de la batterie augmente. A un régime C/6 la batterie atteint 35% de sa capacité théorique.

4.3 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons montré les étapes permettant la formulation de billes composites alginate-MWNT qui contiennent des particules d'intercalation du lithium. Dans l'optique de réaliser une batterie statique aqueuse notre choix s'est porté sur les couples $\text{FePO}_4/\text{LiFePO}_4$ dont le potentiel standard est de 0,5 V % ESH et $\text{MnO}_2/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ qui a un potentiel standard de 1,1 V % ESH. Des mesures de voltampérométrie cyclique ont permis de mettre en évidence l'activité électrochimique de ces couples au sein d'une bille d'alginate, ainsi que la dispersion homogène des particules d'intercalation du lithium dans la matrice alginate-MWNT.

Par la suite, nous avons étudié chacun de ces couples par des réactions d'oxydation et de réduction pour différents régimes de charge. D'une part, nous montrons que sans particules d'intercalation du lithium, la capacité du système est nulle. Ensuite nous montrons que pour

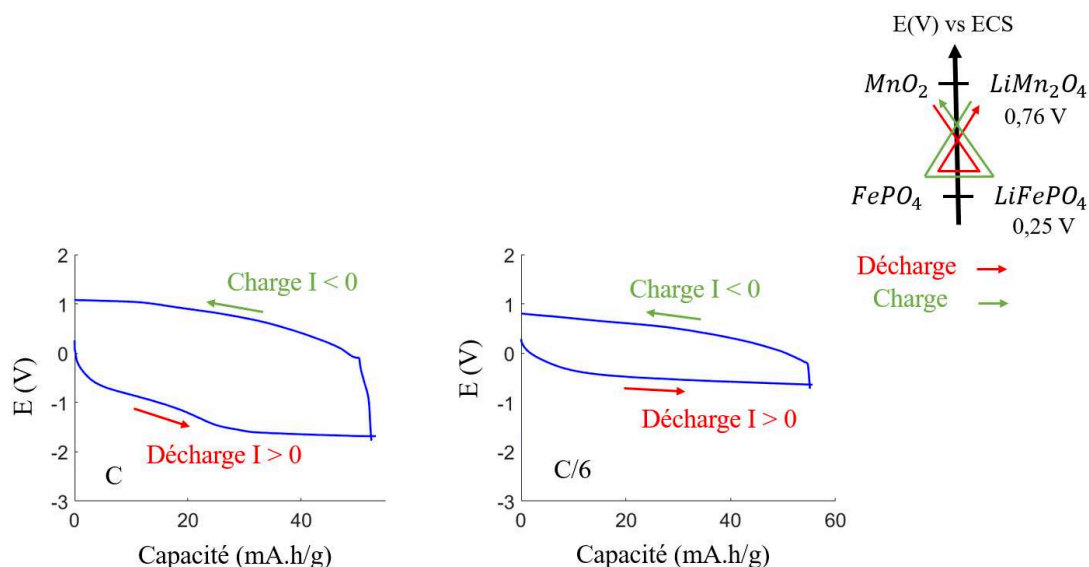


Figure 4.14 – Evolution du potentiel d’une batterie LFP/MnO₂ en fonction de la capacité à différents régimes de charge.

des régimes à C/5 pour le LFP nous pouvons atteindre environ 50% de la capacité maximale avec peu de surtension. Pour le MnO₂ les limites en potentiel établies par l’utilisateur ne permettent pas de déterminer réellement les surtensions lors du cycle d’oxydation. Il est nécessaire de diminuer le régime de charge mais on se retrouve limités par la masse de matière active qui se trouve à l’intérieur d’une bille.

Ces différentes expériences montrent toutefois la réversibilité de l’intercalant lithium dans des particules incorporées dans les billes alginate-MWNT.

Enfin nous avons réalisé un cycle de charge et de décharge sur une batterie statique aqueuse LFP/MnO₂ pour deux régimes capacitifs différents. Pour un régime à C, nous montrons de fortes surtensions. En abaissant le régime, la batterie permet d’atteindre 35% de sa capacité maximale avec une tension nominale de 0,6 V environ.

Les résultats obtenus ont ainsi permis de démontrer l’activité électro-chimique de particules d’intercalation dans des billes alginate-MWNT ainsi que le fonctionnement d’une batterie LFP/MnO₂ aqueuse. Ces résultats sont tout à fait encourageants pour l’intégration de billes composites alginate-MWNT dans des batteries en écoulement.

Conclusion

Au cours de ce siècle, l'énergie devra répondre aux défis du développement, du réchauffement climatique ainsi que de l'épuisement de certaines ressources. L'accent devra alors être mis sur le développement de nouveaux moyens de production et de stockage électrique.

Dans le premier chapitre de la thèse nous avons vu que le développement des matériaux d'électrodes constitue un des moyens mis en place pour engager cette transition. Les batteries, par exemple, forment actuellement un des systèmes de stockage électrique les plus utilisés. L'objectif des recherches tournées vers leur développement est triple puisqu'il s'agit d'augmenter la densité énergétique dans de bonnes conditions de sécurité, améliorer les cycles de charge et de décharge et de diminuer le coût de fabrication.

Les travaux de Goodenough sur les particules d'intercalation du lithium [134],[136] et le développement d'électrodes à base de matériaux d'intercalation, ont permis aux batteries ions lithium de connaître un essor considérable. Elles permettent en effet d'atteindre une tension nominale de l'ordre de 4V [38]. Cette particularité est due à la puissance réductrice du lithium. Moins répandues, les batteries en écoulement offrent cependant une solution non négligeable aux problématiques du stockage en découplant densité énergétique et capacité de stockage. Dans cette technologie le principe de conversion électrique est le même que pour des batteries traditionnelles sauf que les espèces redox ne sont plus contenues dans les électrodes mais dissoutes dans les électrolytes. De cette façon, la capacité peut être augmenté indéfiniment. Il suffit alors d'augmenter la taille des réservoirs dans lesquels sont stockés les électrolytes. Le premier prototype de batterie en flux a été réalisé par Maria Skyllas Kazacos dans les années 70. Par la suite des prototypes ont été construits au Japon et aux Etats Unis mais leur rendement énergétique faible et le coût important de cette technologie limite sa commercialisation[137]. Il faudra attendre les travaux innovants de

Y.M Chang du MIT sur le concept d' électrodes liquides de carbone pour apporter à cette technologie un regain d'intérêt[52].

Les observations de M.C Potter sur l'activité électrique des micro-organismes par dégradation de la matière organique et la découverte de la bactérie *Geobacter sulfurreducens* [138] ont permis l'émergence et l'amélioration des piles à combustible microbienne (PACM). Une perspective importante de leur utilisation repose sur le traitement des eaux usées mais leur faible rendement électrique remet en question leur viabilité économique et technologique[139]. L'amélioration des matériaux d'électrode est donc nécessaire. Elle devra en outre satisfaire deux points qui sont un environnement propice au développement et à la croissance de biofilms électroactifs et d'autre part un transfert électronique efficace entre la bactérie et l'électrode. C'est dans ce contexte que se sont inscrits ces travaux de thèse.

Le point de départ, provient de la formulation d'un hydrogel conducteur[18]. Ce matériau se compose de deux phases. L'alginate de sodium, polymère naturel utilisé pour le réseau d' hydrogel et des nanotubes de carbone, phase solide qui permet la conductivité du réseau. Les hydrogels sont des assemblages de chaînes de polymères dont l'arrangement, issu d'un processus de réticulation, permet de retenir dans leur structure une grande quantité d'eau. Ce sont donc des matériaux poreux et élastiques. Les nanotubes de carbones sont des formes allotropiques du carbone qui appartiennent à la famille des fullérenes. Leur structure unique et leur propriété électrique en font donc des matériaux très intéressants pour le développement d'électrodes [140]. Les propriétés intrinsèques des constituants de l'hydrogel conducteur ont alors permis de l'envisager comme matériau d'électrode.

Le deuxième chapitre de ce manuscrit détaille la formulation d'une bille d' hydrogel conductrice et rend compte de ses propriétés mécaniques et électriques. Les travaux de Haug sur l'alginate nous indiquent que sa composition en acides uroniques et les ions métalliques utilisés pour les processus de gélification sont autant d'éléments à prendre en compte dans les processus de réticulation et de stabilité de ces gels. A partir de trois ions métalliques différents, Ba^{2+} , Ca^{2+} et Cu^{2+} , nous formons des billes d'hydrogels et regardons leur stabilité en présence d'un contre-ion (Li^+). De cette étude, nous remarquons que le calcium dont l'affinité pour l'alginate est faible se déstabilise complètement pour de faibles concentrations en Li^+ (inférieur à 0,5M), le baryum en revanche conserve son intégrité. Ceci est due à une meilleure affinité de l'ion pour l'alginate. Dans le cas du cuivre nous constatons que lors de l'étape de gélification, seule la couche externe se gélifie. Ce phénomène résulte certainement d'une très grande affinité de l'ion pour l'alginate mais n'est encore pas très bien compris. Dans la suite de ces travaux nous choisissons d'utiliser

l'ion baryum pour les processus de gélification. Nous montrons par la suite qu'il est possible d'influer sur la conductivité du réseau en modifiant l'état de dispersion des nanotubes de carbone. Nous démontrons ce résultat à travers deux méthodes de caractérisation différentes. La première est une méthode de caractérisation électro-chimique, la seconde est une méthode de caractérisation électrique sous compression. Un compromis entre l'état de dispersion pour la formulation de billes d'hydrogel conductrices et la conductivité du réseau est alors déterminé. La mise au point d'une électrode sphérique poreuse permettra d'être envisagée pour deux applications différentes qui ont été l'objet des chapitres 3 et 4.

Dans le chapitre 3 nous utilisons le matériau décrit précédemment pour l'encapsulation de bactéries électroactives. Nous choisissons de travailler avec la bactérie *Geobacter sulfurreducens* qui permet le transfert direct des électrons, issus de l'oxydation de la matière organique, jusqu'à l'électrode. La mise sous potentiel de l'électrode de travail à 0,4V vs Ag/AgCl fournit l'énergie nécessaire à la bactérie pour effectuer ces transferts. Le suivi du courant dans le temps permet de confirmer les avantages offerts d'une telle électrode. Nous montrons en particulier que la porosité du système laisse diffuser les nutriments jusqu'à la colonie qui peut ainsi croître et se développer en formant un biofilm. Pour une température de 30°C le transfert de charge est total, et le renouvellement du milieu de culture permet de relancer leur activité métabolique. Cette électrode bio-compatible permet ainsi de constituer la pierre angulaire de futurs travaux.

En effet, les micro-organismes constituent le domaine du vivant ayant la biomasse la plus importante. Dans les sols par exemple, il est possible de trouver plus de 10^{10} organismes dans un gramme de terre et probablement des milliers d'espèces différentes[141]. Pourtant moins de 1 % de ces organismes sont étudiés en laboratoire. En parallèle, la mise en évidence d'une part, de différents moyens de transferts électriques entre la bactérie et l'accepteur final d'électron ainsi que l'interaction métabolique entre partenaires microbiens sont des pistes de recherche pour l'amélioration des piles microbiennes. Explorer cette diversité représente alors un formidable élan dans l'amélioration des PACM. La possibilité d'une culture compartimentée ouvre en effet la voie à la sélection d'organismes électroactifs et à la compréhension des interactions entre espèces. L'encapsulation pour des concentrations en bactérie contrôlées permettrait la croissance d'un nombre limité de bactéries par électrodes et potentiellement l'émergence de nouveaux micro-organismes performants qu'il sera alors possible d'isoler. Ensuite, la mise en co-culture des micro-organismes physiquement séparés permettra par exemple de déterminer quels organismes se situent au bout de la chaîne trophique ou encore quels sont les facteurs limitant la restitution des électrons à l'électrode.

Depuis les travaux de Chiang sur les électrodes de carbone liquides en milieu organique et ceux opérés par Hélène Parant pour des électrolytes aqueux, nous savons qu'il est possible

d'extraire plus d'énergie lors de réactions redox. La création de chemins conducteurs jusqu'aux électrodes est rendue possible par la percolation d'un réseau carboné. Toutefois, ce système est limité par la concentration en carbone qu'il est possible d'ajouter aux électrolytes puisqu'au delà d'une certaine concentration le système devient trop visqueux pour être utilisé dans un mode d'écoulement. L'utilisation dans ce système de billes d'hydrogel sphériques compactées qui contiennent des particules d'intercalation est une piste intéressante puisqu'elle associerait la haute surface spécifique des billes à leur habilité à flotter.

C'est pourquoi dans le chapitre 4, nous avons souhaité mettre en place une batterie statique ion-lithium en milieu aqueux. Les couples redox engagés dans la réaction électrochimique sont MnO_2 / LiMn_2O_4 dont le potentiel standard est de 1,1 V vs ESH et FePO_4 / LiFePO_4 avec un potentiel redox de 0,5 V vs ESH. La tension nominale de la batterie est de 0,6 V et elle peut ainsi être utilisée en milieu aqueux. Nous avons alors formulé un hydrogel conducteur composé à 20% de particules de LFP et un hydrogel conducteur composé à 10 % de MnO_2 . Nous avons montré l'activité électrochimique de l'hydrogel composite par voltampérométrie cyclique dans un électrolyte aqueux de LiCl à 2M. Ensuite, ces particules ont été caractérisées par des cycles d'oxydation et de réduction. Nous avons mis en évidence que pour des régimes à C/5, le LFP permet d'atteindre environ 50% de sa capacité maximale pour 1 cycle. Enfin nous avons réalisé une batterie ion lithium dont l'électrode qui renferme les particules de MnO_2 constitue la cathode et celle contenant les particules LFP l'anode. Pour un régime à C/6 nous avons obtenu 35% de la capacité maximale théorique attendue. Ces résultats sont intéressants mais nécessitent d'être complétés. Il serait par exemple intéressant de montrer les limitations en terme de cyclage d'un tel système. Par la suite, il sera nécessaire d'améliorer la synthèse des particules d'intercalation du lithium (notamment le MnO_2) de manière à pouvoir augmenter la concentration massique de ces particules au sein de la bille. Ensuite la réduction en taille des billes permettra d'augmenter leur surface spécifique et ainsi d'améliorer les conversions chimiques.

Finalement, au cours de cette thèse, nous avons montré un fort intérêt pour divers domaines de l'énergie. Notre démarche a débuté avec la mise au point d'un hydrogel conducteur comme matériau poreux d'électrode. Ensuite, l'intégration de ce matériau pour le développement de piles microbiennes et de batteries en écoulement à été envisagé. Les résultats obtenus permettront ainsi d'ouvrir de nouvelles pistes d'innovation pour l'amélioration des systèmes de production et de stockage électrique.

ANNEXE A

Cinétique des réactions chimiques aux électrodes

Considérons 2 composés A et B liés par des réactions simples :



k_f et k_b sont les constantes de vitesses de la réaction. Ce sont les inverse des temps de demi-vie de A et B. Le taux de conversion de A en B s'écrit alors :

$$k_f C_A - k_b C_B \quad (\text{A.2})$$

On définit respectivement les vitesses des réactions aller, retour et le taux de conversion de A en B par :

$$v_f = k_f C_A \quad (\text{A.3})$$

$$v_b = k_b C_B \quad (\text{A.4})$$

$$v = k_f C_A - k_b C_B \quad (\text{A.5})$$

à l'équilibre le taux de conversion est nul et on a :

$$\frac{k_f}{k_b} = K = \frac{C_B}{C_A} \quad (\text{A.6})$$

Pour une réaction à une électrode, l'équilibre est caractérisé par l'équation de Nerst qui relie le potentiel de l'électrode aux concentrations en solution des produits électroactifs.

Pour l'équilibre suivant :



l'équation de Nerst s'écrit :

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{ox}^*}{C_{red}^*} \quad (\text{A.8})$$

avec E^0 le potentiel normal et C_{ox}^* , C_{red}^* les concentrations au sein de la solution.

La réaction aller est une réduction, le courant est cathodique et l'on peut écrire la relation suivante :

$$v_f = k_f C_{ox}(0, t) = \frac{i_c}{nFA} \quad (\text{A.9})$$

De la même manière, la réaction retour est une oxydation, le courant est anodique :

$$v_b = k_b C_{red}(0, t) = \frac{i_a}{nFA} \quad (\text{A.10})$$

La vitesse globale de la réaction est :

$$v = v_f - v_b = k_f C_{ox}(0, t) - k_b C_{red}(0, t) = \frac{i}{nFA} \quad (\text{A.11})$$

avec

$$\boxed{i = i_c - i_a = nFA[k_f C_{ox}(0, t) - k_b C_{red}(0, t)]} \quad (\text{A.12})$$

Les vitesses de réactions s'expriment en $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ et les constantes de vitesse en $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$. F est la constante de faraday. Elle s'exprime en $\text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$ et A la surface d'échange en cm^{-2}

La loi d'Arrhénius est une loi empirique énoncée en 1889 et basée sur la constatation que la plupart des constantes de vitesse des réactions varient de la même manière avec la température. Elle s'écrit :

$$k = A e^{\frac{-E_A}{RT}} \quad (\text{A.13})$$

E_A a la dimension d'une énergie. De manière intuitive, il s'agit de l'énergie que l'on doit apporter à un système pour que la réaction ait lieu.

Considérons à nouveau le système exprimé par l'équation (1.20) et ΔG_{0a} , ΔG_{0c} les énergies d'activation des réactions anodiques et cathodique pour une électrode ayant un potentiel à 0 V. Si ce potentiel prend la valeur de E alors l'énergie des électrons dans

l'électrode varie de $-nFE$. On a les équations suivantes :

$$\frac{\Delta G_c}{\Delta G_{0c}} = \alpha nFE \quad (\text{A.14})$$

$$\frac{\Delta G_a}{\Delta G_{0a}} = -(1 - \alpha)nFE \quad (\text{A.15})$$

Le coefficient α est un nombre compris entre 0 et 1 et il est une mesure de la symétrie de la barrière d'énergie.

En appliquant la relation d'Arrhénius aux constantes k_f et k_b on a :

$$k_f = A_f e^{\frac{-\Delta G_c}{RT}} \quad (\text{A.16})$$

et

$$k_b = A_b e^{\frac{-\Delta G_a}{RT}} \quad (\text{A.17})$$

et en tenant compte des équations (A.14) et (A.15) on a :

$$k_f = k_f^0 e^{-\alpha n f E} \quad (\text{A.18})$$

$$k_b = k_b^0 e^{(1-\alpha)n f E} \quad (\text{A.19})$$

avec $f = \frac{F}{RT}$

Pour une solution à l'équilibre, on a $E = E^0$ et $C_{ox}^* = C_{red}^*$ ie $k_f = k_b$ soit :

$$k_f^0 e^{-\alpha n f E^0} = k_b^0 e^{(1-\alpha)n f E^0} = k^0 \quad (\text{A.20})$$

avec k_0 la constante intrinsèque du transfert de charge. En reportant l'égalité (A.20) dans les équations (A.18) et (A.19) on obtient :

$$k_f = k^0 e^{-\alpha n f (E - E^0)} \quad (\text{A.21})$$

$$k_b = k^0 e^{(1-\alpha)n f (E - E^0)} \quad (\text{A.22})$$

A partir de l'équation A, on peut ainsi obtenir les variations du courant en fonction du potentiel.

$$i = nFAk^0 [C_{ox}(0, t)^{-\alpha n f (E - E^0)} - C_{red}(0, t)^{(1-\alpha)n f (E - E^0)}] \quad (\text{A.23})$$

ANNEXE B

Cinétique des réactions pour des systèmes réversibles et irréversibles

Les notions de réversibilité et d'irréversibilité d'une étape au sens cinétique sont définies en considérant les vitesses de réaction. Dans un mécanisme réactionnel, une étape considérée comme se produisant dans les deux sens est dite réversible. En revanche, si la vitesse retour est négligeable devant la vitesse allée, on dit que la réaction est irréversible.

B.1 Système réversible sans transfert de masse

Dans le premier chapitre, nous avons donné une expression du courant d'échange i_0 , qui correspond au courant à l'équilibre et exprimé i en fonction de i_0 :

$$i_0 = nFAk^0 C_O^{*(1-\alpha)} C_R^{*\alpha} \quad (\text{B.1})$$

$$i = i_0 \left(\frac{C_O(0, t)}{C_O^*} e^{(-\alpha n f \eta)} - \frac{C_R(0, t)}{C_R^*} e^{(1-\alpha) n f \eta} \right) \quad (\text{B.2})$$

Lorsque le transfert de masse est sans effet, c'est à dire que les concentrations à l'électrode et au sein de la solution sont les mêmes, on peut écrire :

$$i = i_0 (e^{-\alpha n f \eta} - e^{(1-\alpha) n f \eta}) \quad (\text{B.3})$$

La surtension est l'énergie d'activation qui permet d'amener la vitesse de la réaction à la valeur que reflète l'intensité du courant i . Pour montrer l'influence du courant d'échange (i_0) sur la valeur de l'énergie d'activation nécessaire pour obtenir le courant global donné, on peut tracer la courbe correspondant à l'équation (A.3) pour différents courants d'échange Fig.(A.1). On montre ainsi qu'un courant d'échange faible (c), nécessite une valeur élevée en surtension pour permettre l'installation du courant global contrairement à un courant d'échange élevé (a). La réaction hétérogène ne se produit que lorsque le potentiel a atteint une valeur suffisante. Elle peut ensuite être accélérée jusqu'à ce qu'elle soit finalement limitée par le transfert de masse.

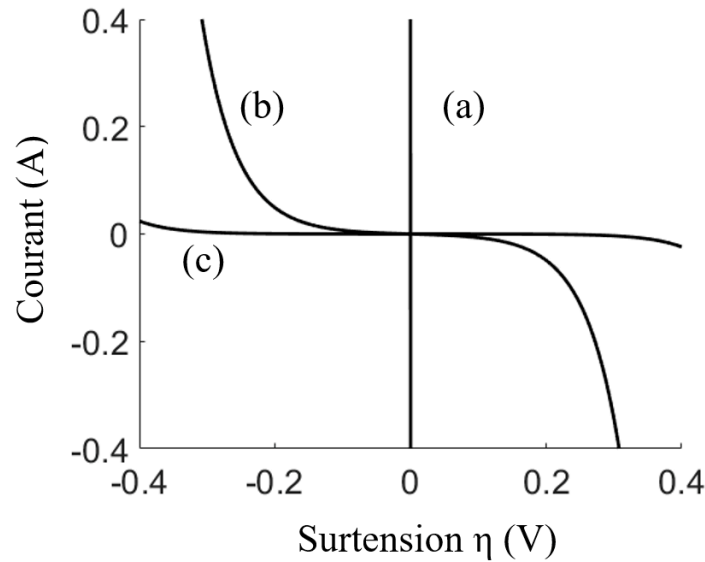


Figure B.1 – Influence du courant d'échange sur la surtension d'activation nécessaire pour obtenir un courant global. On choisit $\alpha=0.5$ et $T=298$ K. (a) $i_0=100$ A, (b) $i_0=10^{-3}$ A, (c) $i_0=10^{-5}$ A

Dans le cas où la surtension est nulle, le courant d'échange est très grand et $\frac{i}{i_0}$ tend vers 0. On a alors la relation suivante :

$$\frac{C_O(0,t)}{C_R(0,t)} = \frac{C_O^* e^{nf(E-E_{eq})}}{C_R^*} \quad (\text{B.4})$$

et comme

$$e^{nf(E_{eq}-E^{0'})} = \frac{C_O^*}{C_R^*} \quad (\text{B.5})$$

alors

$$\frac{C_O(0,t)}{C_R(0,t)} = e^{nf(E_{eq}-E^{0'})} e^{nf(E-E_{eq})} \quad (\text{B.6})$$

$$\frac{C_O(0, t)}{C_R(0, t)} = e^{nf(E-E^{0'})} \quad (\text{B.7})$$

$$E = E^{0'} + \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{C_O(0, t)}{C_R(0, t)}\right) \quad (\text{B.8})$$

Lorsque la cinétique de la réaction est très rapide, la concentration en oxydant et en réducteur sont liés quelque soit la valeur du courant par une équation de type Nerstienne. Le transfert de masse vers l'électrode se fait en continu de telle manière à ce que les concentrations en oxydant et en réducteur soient égales à la valeur imposée par le potentiel de l'électrode. Le système est dit à l'équilibre. C'est un système réversible ou Nerstien.

B.2 Système irréversible sans transfert de masse

Pour un courant d'échange très faible, nous venons de voir qu'il est nécessaire d'appliquer une forte surtension pour obtenir un courant global. Dans ce cas η est très grand et l'un des termes de l'équation (A.3) est négligeable. Par exemple pour η très négatif, $e^{-\alpha n f \eta} \gg e^{(1-\alpha)n f \eta}$ et l'équation (A.3) devient :

$$i = i_0 e^{-\alpha n f \eta} \quad (\text{B.9})$$

c'est à dire :

$$\eta = \frac{RT}{\alpha n F} \ln(i_0) - \frac{RT}{\alpha n F} \ln(i) \quad (\text{B.10})$$

Il s'agit de la relation de Tafel pour des valeurs importantes de η . Une cinétique totalement irréversible aura donc un comportement en accord avec la relation de Tafel. Cette relation signifie que les termes anodiques et cathodiques ne sont pas du même ordre de grandeur. Lorsqu'un courant anodique circule, le courant cathodique est alors négligeable et vis versa.

ANNEXE C

La voltampérométrie cyclique

C.1 Principe généraux de voltampérométrie cyclique

Des transferts électroniques entre deux espèces chimiques peuvent avoir lieu lorsque l'orbitale moléculaire LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) de la première est à une énergie plus faible que l'orbitale moléculaire HOMO (highest occupied molecular orbital) de la seconde.

Dans le cas d'une réaction à l'électrode, une source d'énergie externe permet de moduler l'énergie des électrons de l'électrode et ainsi provoquer des transferts électroniques entre l'électrode et l'espèce chimique.

Parmi les techniques de mesure employées en électrochimie, la voltampérométrie cyclique utilise ce principe afin d'enregistrer le courant des processus red/ox par variation continue du potentiel de l'électrode de travail. Le potentiel à un instant donné se note :

$$E(t) = E_i - vt \quad (\text{C.1})$$

où E_i est le potentiel initial et v est la vitesse de balayage.

Le terme cyclique provient du fait que le balayage en potentiel se fait par un aller-retour entre les deux bornes de potentiel définies au préalable par l'utilisateur. En général, une courbe de voltampérométrie cyclique arbore une forme comme représentée sur la figure C.1 et deux conventions sont utilisées pour décrire les phénomènes redox.

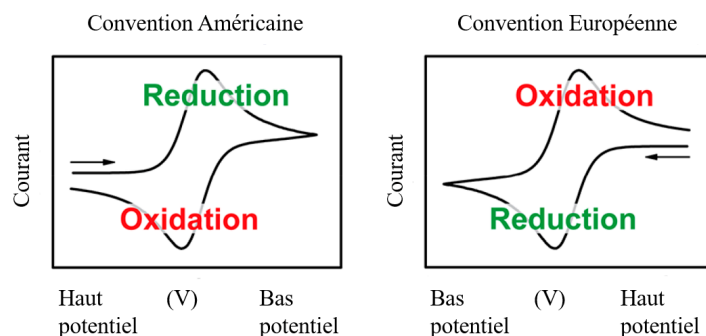


Figure C.1 – Courbe de voltampérométrie cyclique. On distingue un pic d’oxydation et un pic de réduction qui traduisent d’une réaction d’oxydo-réduction à l’électrode de travail. En convention américaine, le pic de réduction apparaît pour des courants positifs et celui d’oxydation pour des courants négatifs, à contrario, pour une convention européenne, le pic d’oxydation apparaît pour des courants positifs et celui de réduction pour des courants négatifs. Inspiré de [142]

Lors d’une réaction réversible, nous avons vu en annexe 1 que l’équation de Nerst permet de relier la valeur de l’électrode de travail aux concentrations des espèces dans la solution telle que :

$$E = E^{0'} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]}{[Red]} \quad (C.2)$$

avec $E^{0'}$ le potentiel apparent du couple red/ox de la réaction.

Il s’agit là d’un moyen efficace pour prédire la réponse du système à des changements en concentration des espèces en solution ou du potentiel de l’électrode.

Si par exemple $E=E^{0'}$, l’équation de Nerst indique que l’espèce oxydante sera réduite jusqu’à ce que $[Ox]=[Red]$ (dans le cas d’une réduction) ou bien que l’espèce réduite sera oxydée jusqu’à ce que $[Red]=[Ox]$ (dans le cas d’une oxydation).

Ainsi, lors d’un scan vers des potentiels négatifs (convention américaine) l’oxydant est réduit localement à l’électrode, et on peut mesurer la variation du courant cathodique i_c . L’électrode est le lieu d’une réduction. Si on inverse le scan, on mesure cette fois un courant anodique et le réducteur est oxydé. L’électrode est le lieu d’une oxydation. La figure C.2 permet d’illustrer l’évolution d’une réaction lors d’une voltampérométrie cyclique.

Lors d’une mesure de voltampérométrie, la vitesse de balayage permet de contrôler la rapidité à laquelle est balayé le potentiel de l’électrode. Des vitesses en balayage rapide permettront de diminuer la couche de diffusion introduite brièvement en annexe 1 et ainsi d’augmenter le courant lors de la réaction.

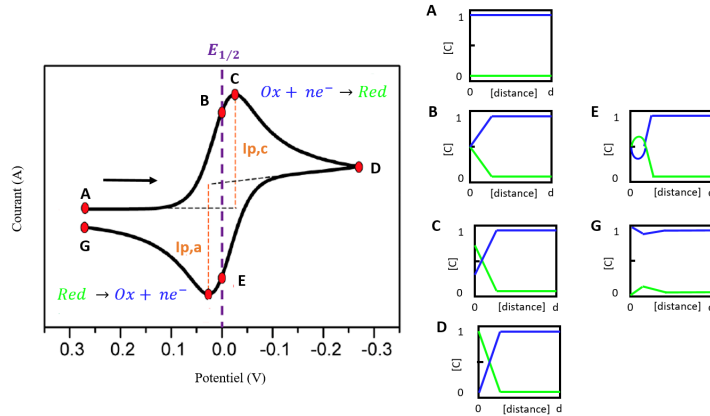


Figure C.2 – Evolution d’une réaction d’oxydo-réduction lors d’une voltampérométrie cyclique. Au point A, on note que la concentration d’espèce oxydante à l’électrode ($d=0$) et au sein de la solution est la même et vaut 1. Lors de la variation de potentiel vers des potentiels négatifs, la concentration en oxydant à l’électrode diminue et celle en réducteur augmente progressivement (B) jusqu’à ce que la réaction soit limitée par le transfert de masse (C-D). Lors du scan inverse, la concentration en réducteur augmente puis diminue (E). En parallèle, la concentration en oxydant diminue puis augmente (E) jusqu’à ce que tous les réactifs soient consommés (G). $E_{\frac{1}{2}}$ correspond au potentiel à mi-chemin de la réaction d’oxydo-réduction. Il permet d’estimer le potentiel $E^{0'}$ de la réaction pour un transfert réversible d’électrons. La différence de potentiel entre le pic d’oxydation et le pic de réduction se note ΔE_p et permet d’estimer la réversibilité chimique d’une réaction. Inspiré de [142]

C.2 Systèmes réversibles

Pour un système réversible, et dont la réaction électrochimique se note :



alors les concentrations de O et R à l’électrode sont données par la loi de Nerst et on peut écrire :

$$\frac{C_{O(0,t)}}{C_{R(0,t)}} = \exp\left(\frac{nF}{RT}(E_i - vt - E^{0'})\right) \quad (C.4)$$

Le traitement mathématique de cette équation a été abordé par Randles et Sevcik. Il ne sera en revanche pas discuté dans cette annexe mais on pourra se reporter à l’ouvrage de Bard and Faulkner pour une meilleure appréciation des étapes permettant la détermination de la valeur du pic de courant, i_p produit lors de la réaction.

ANNEXE D

Milieu de culture 826

Durant ces travaux de thèse, la culture de *G. sulfurreducens* a été effectuée dans un milieu spécifique. Nous décrivons dans cette annexe la composition et le protocole de fabrication **d'1L de milieu 826**. Ce milieu est modifié selon la présence ou non d'un accepteur soluble d'électron.

NH ₄ Cl	1,50g
Na ₂ HPO ₄	0,60g
KCl	0,10g
Acétate de sodium (1M)	20mL
Eau distillé	950mL
NaHCO ₃	2,50g
Minéraux(Trace Mineral Supplement ATCC MD-TMS)	10mL
Vitamines(Vitamin Supplement ATCC MD-VS)	10 mL

Protocole de fabrication : Dissoudre dans l'eau distillée le NH₄Cl, le Na₂HPO₄, le KCl et l'acétate de sodium. Porter l'ensemble à ébullition pendant 5 minutes. Refroidir la solution à température ambiante sous bullage de N₂+20% CO₂. Ajouter le bicarbonate de sodium. Par bullage de N₂+20% CO₂ équilibrer le milieu à pH 6,8. Autoclaver le milieu. Ajouter ensuite les minéraux et les vitamines à température ambiante. Vérifier le pH, il doit être de 8,6. Si l'expérience nécessite un accepteur d'électron soluble , ajouter le fumarate de sodium. Sans accepteur d'électrons ajouter 30mL d'acétate de sodium à la place des 10mL requis.

Bibliographie

- [1] N. Abas, A. Kalair, and N. Khan, "Review of fossil fuels and future energy technologies," *Futures*, vol. 69, no. 299, pp. 31–49, 2015.
- [2] M. Meinshausen, N. Meinshausen, W. Hare, S. C. Raper, K. Frieler, R. Knutti, D. J. Frame, and M. R. Allen, "Greenhouse-gas emission targets for limiting global warming to 2°C," *Nature*, vol. 458, no. 7242, pp. 1158–1162, 2009.
- [3] J. E. Szulejko, P. Kumar, A. Deep, and K. H. Kim, "Global warming projections to 2100 using simple CO₂ greenhouse gas modeling and comments on CO₂ climate sensitivity factor," *Atmospheric Pollution Research*, vol. 8, no. 1, pp. 136–140, 2017.
- [4] J. Cook, N. Oreskes, P. T. Doran, W. R. Anderegg, B. Verheggen, E. W. Maibach, J. S. Carlton, S. Lewandowsky, A. G. Skuce, S. A. Green, D. Nuccitelli, P. Jacobs, M. Richardson, B. Winkler, R. Painting, and K. Rice, "Consensus on consensus : A synthesis of consensus estimates on human-caused global warming," *Environmental Research Letters*, vol. 11, no. 4, 2016.
- [5] D. Larcher and J. M. Tarascon, "Towards greener and more sustainable batteries for electrical energy storage," *Nature Chemistry*, vol. 7, no. 1, pp. 19–29, 2015.
- [6] H. Moon, I. S. Chang, and B. H. Kim, "Continuous electricity production from artificial wastewater using a mediator-less microbial fuel cell," *Bioresource Technology*, vol. 97, no. 4, pp. 621–627, 2006.
- [7] J. Heilmann and B. E. Logan, "Production of Electricity from Proteins Using a Microbial Fuel Cell," *Water Environment Research*, vol. 78, no. 5, pp. 531–537, 2006.
- [8] H. Liu and R. Ramnarayanan, "Production of Electricity during Wastewater Treatment Using a Single Chamber Microbial Fuel Cell," *Environ.Sci.Technol.*, vol. 38, no. 7, pp. 2281–2285, 2004.
- [9] H. J. Kim, H. S. Park, M. S. Hyun, I. S. Chang, M. Kim, and B. H. Kim, "A mediator-less microbial fuel cell using a metal reducing bacterium, *Shewanella putrefaciens*," *Enzyme and Microbial Technology*, vol. 30, no. 2, pp. 145–152, 2002.
- [10] V. G. Gude, "Wastewater treatment in microbial fuel cells - An overview," *Journal of Cleaner Production*, vol. 122, no. December 2016, pp. 287–307, 2016.
- [11] J. R. Trapero, L. Horcajada, J. J. Linares, and J. Lobato, "Is microbial fuel cell technology ready? An economic answer towards industrial commercialization," *Applied Energy*, vol. 185, pp. 698–707, 2017.

- [12] O. Crowther and A. C. West, "Effect of Electrolyte Composition on Lithium Dendrite Growth," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 155, no. 11, p. A806, 2008.
- [13] V. Agubra and J. Fergus, "Lithium ion battery anode aging mechanisms," *Materials*, vol. 6, no. 4, pp. 1310–1325, 2013.
- [14] R. Koksang and D. Fauteux, "Rechargeable lithium battery anodes : alternatives to metallic lithium," *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 23, pp. 1–10, 1993.
- [15] K. Xie, K. Yuan, K. Zhang, C. Shen, W. Lv, X. Liu, J. G. Wang, and B. Wei, "Dual Functionalities of Carbon Nanotube Films for Dendrite-Free and High Energy-High Power Lithium-Sulfur Batteries," *ACS Applied Materials and Interfaces*, vol. 9, no. 5, pp. 4605–4613, 2017.
- [16] X. Xie, L. Hu, M. Pasta, G. F. Wells, D. Kong, C. S. Criddle, and Y. Cui, "Three-Dimensional Carbon Nanotube - Textile Anode for High-Performance Microbial Fuel Cells," *Nano Letters*.
- [17] P. G. Balakrishnan, R. Ramesh, and T. Prem Kumar, "Safety mechanisms in lithium-ion batteries," *Journal of Power Sources*, vol. 155, no. 2, pp. 401–414, 2006.
- [18] J. M. Noël, L. Mottet, N. Bremond, P. Poulin, C. Combella, J. Bibette, and F. Kanoufi, "Multiscale electrochemistry of hydrogels embedding conductive nanotubes," *Chemical Science*, vol. 6, no. 7, pp. 3900–3905, 2015.
- [19] L. Mottet, D. Le Cornec, J. M. Noël, F. Kanoufi, B. Delord, P. Poulin, J. Bibette, and N. Bremond, "A conductive hydrogel based on alginate and carbon nanotubes for probing microbial electroactivity," *Soft Matter*, vol. 14, no. 8, pp. 1434–1441, 2018.
- [20] H. Parant, G. Muller, T. Le Mercier, J. M. Tarascon, P. Poulin, and A. Colin, "Flowing suspensions of carbon black with high electronic conductivity for flow applications : Comparison between carbons black and exhibition of specific aggregation of carbon particles," *Carbon*, vol. 119, pp. 10–20, 2017.
- [21] B. Kang and G. Ceder, "Battery materials for ultrafast charging and discharging," *Nature*, vol. 458, no. 7235, pp. 190–193, 2009.
- [22] H. Liu, G. Wang, J. Liu, S. Qiao, and H. Ahn, "Highly ordered mesoporous NiO anode material for lithium ion batteries with an excellent electrochemical performance," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 21, no. 9, pp. 3046–3052, 2011.
- [23] A. Vu, Y. Qian, and A. Stein, "Porous electrode materials for lithium-ion batteries-how to prepare them and what makes them special," *Advanced Energy Materials*, vol. 2, no. 9, pp. 1056–1085, 2012.
- [24] C. Jiang, Y. Zhou, I. Honma, T. Kudo, and H. Zhou, "Preparation and rate capability of Li₄Ti₅O₁₂ hollow-sphere anode material," *Journal of Power Sources*, vol. 166, no. 2, pp. 514–518, 2007.
- [25] E. Frackowiak, "Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors," vol. 39, pp. 937–950, 2001.
- [26] M. Zhi, C. Xiang, J. Li, M. Li, and N. Wu, "Nanostructured carbon – metal oxide composite electrodes for supercapacitors : a review," *nanoscale*, pp. 72–88, 2013.

-
- [27] A. Yuan and Q. Zhang, "A novel hybrid manganese dioxide / activated carbon supercapacitor using lithium hydroxide electrolyte," *Electrochemistry Communications*, vol. 8, pp. 1173–1178, 2006.
 - [28] M. Zhi, C. Xiang, J. Li, M. Li, and N. Wu, "Nanostructured carbon – metal oxide composite electrodes for supercapacitors : a review," *nanoscale*, pp. 72–88, 2013.
 - [29] S. Liu and H. Ju, "Reagentless glucose biosensor based on direct electron transfer of glucose oxidase immobilized on colloidal gold modified carbon paste electrode," *Biosensors and Bioelectronic*, vol. 19, pp. 177–183, 2003.
 - [30] S. Palanisamy, S. K. Ramaraj, S.-m. Chen, T. C. K. Yang, P. Yi-fan, T.-w. Chen, V. Velusamy, and S. Selvam, "A novel Laccase Biosensor based on Laccase immobilized Graphene-Cellulose Microfiber Composite modified Screen-Printed Carbon Electrode for Sensitive Determination of Catechol," *Nature Publishing Group*, no. 1, pp. 1–12, 2017.
 - [31] L.-p. Mei, J.-j. Feng, L. Wu, J.-y. Zhou, J.-r. Chen, and A.-j. Wang, "Biosensors and Bioelectronics Novel phenol biosensor based on laccase immobilized on reduced graphene oxide supported palladium – copper alloyed nanocages," *Biosensors and Bioelectronic*, vol. 74, pp. 347–352, 2015.
 - [32] M. Guo, H. Wang, D. Huang, Z. Han, Q. Li, X. Wang, and J. Chen, "Amperometric catechol biosensor based on laccase immobilized on nitrogen-doped ordered mesoporous carbon (N-OMC)/ PVA matrix," *Science and Technology of Advanced Materials*, vol. 15, 2014.
 - [33] Y. M. Kim, J. H. Lee, S. J. Kim, and D. Favrat, "Potential and evolution of compressed air energy storage : Energy and exergy analyses," *Entropy*, vol. 14, no. 8, pp. 1501–1521, 2012.
 - [34] W. Xu, P. Northwest, F. Ding, X. Chen, E. Nasybulin, and B. Current, "Lithium metal anodes for rechargeable batteries," *Energy & Environmental Science*, no. October, 2013.
 - [35] Y. P. Wu, E. Rahm, and R. Holze, "Carbon anode materials for lithium ion batteries," *Journal of power sources*, vol. 114, pp. 228–236, 2003.
 - [36] M. Endo, C. Kim, K. Nishimura, T. Fujino, and K. Miyashita, "Recent development of carbon materials for Li ion batteries," *Carbon*, vol. 38, pp. 183–197, 2000.
 - [37] A. Tron, Y. N. Jo, S. H. Oh, Y. D. Park, and J. Mun, "Surface Modification of the LiFePO₄ Cathode for the Aqueous Rechargeable Lithium Ion Battery," *Applied materials and interfaces*, 2017.
 - [38] C. Yang, J. Chen, T. Qing, N. Eidson, C. Wang, K. Xu, C. Yang, J. Chen, T. Qing, X. Fan, W. Sun, A. V. Cresce, M. S. Ding, O. Borodin, J. Vatamanu, M. A. Schroeder, N. Eidson, and C. Wang, "4 . 0 V Aqueous Li-Ion Batteries 4 . 0 V Aqueous Li-Ion Batteries," pp. 122–132.
 - [39] C. Ponce de León, A. Frías-Ferrer, J. González-García, D. A. Szánto, and F. C. Walsh, "Redox flow cells for energy conversion," *Journal of Power Sources*, vol. 160, no. 1, pp. 716–732, 2006.

- [40] H. Prifti, A. Parasuraman, S. Winardi, T. M. Lim, and M. Skyllas-Kazacos, "Membranes for redox flow battery applications," *Membranes*, vol. 2, no. 2, pp. 275–306, 2012.
- [41] J. Giner, L. Swette, and K. Cahill, "Screening of Redox Couples," no. 03, 1976.
- [42] P. Leung, X. Li, P. D. Leo, L. Berlouis, C. T. John, and F. C. Walsh, "Progress in redox flow batteries , remaining challenges and their applications in energy storage," *RSC Advances*, 2012.
- [43] E. Sum and M. Skyllas-Kazacos, "A study of the v(ii)/v(iii) cell applications," *Journal of Power Sources*, vol. 15, pp. 179–190, 1985.
- [44] M. Rychcik and M. Skyllas-Kazacos, "- 61 59 Characteristics Battery," *Journal of Power Sources*, vol. 22, pp. 59–61, 1988.
- [45] P. Alotto, M. Guarnieri, and F. Moro, "Redox flow batteries for the storage of renewable energy : A review," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 29, pp. 325–335, 2014.
- [46] C. Zhang, L. Zhang, Y. Ding, S. Peng, X. Guo, Y. Zhao, G. He, and G. Yu, "Progress and prospects of next-generation redox flow batteries," *Energy Storage Materials*, vol. 15, no. June, pp. 324–350, 2018.
- [47] M. Lopez-Atalaya, G. Codina, J. R. Perez, J. L. Vazquez, and A. Aldaz, "Optimization studies on a Fe/Cr redox flow battery," *Journal of Power Sources*, vol. 39, no. 2, pp. 147–154, 1992.
- [48] X. Wei, W. Pan, W. Duan, A. Hollas, Z. Yang, B. Li, Z. Nie, J. Liu, D. Reed, W. Wang, and V. Sprenkle, "Materials and Systems for Organic Redox Flow Batteries : Status and Challenges," *ACS Energy Letters*, vol. 2, no. 9, pp. 2187–2204, 2017.
- [49] C. Wang, Q. Lai, P. Xu, D. Zheng, X. Li, and H. Zhang, "Cage-Like Porous Carbon with Superhigh Activity and Br₂-Complex-Entrapping Capability for Bromine-Based Flow Batteries," *Advanced Materials*, vol. 29, no. 22, pp. 2–7, 2017.
- [50] C. Xie, Y. Duan, W. Xu, H. Zhang, and X. Li, "A Low-Cost Neutral Zinc–Iron Flow Battery with High Energy Density for Stationary Energy Storage," *Angewandte Chemie - International Edition*, vol. 56, no. 47, pp. 14953–14957, 2017.
- [51] V. Singh, S. Kim, J. Kang, and H. R. Byon, "Aqueous organic redox flow batteries," *Nano Research*, vol. 12, no. 1, 2019.
- [52] M. Duduta, B. Ho, V. C. Wood, P. Limthongkul, V. E. Brunini, W. C. Carter, and Y. M. Chiang, "Semi-solid lithium rechargeable flow battery," *Advanced Energy Materials*, vol. 1, no. 4, pp. 511–516, 2011.
- [53] S. Hamelot, T. Tzedakis, J.-B. Leriche, S. Sailler, D. Larcher, P.-L. Taberna, P. Simon, and J.-M. Tarascon, "Non-Aqueous Li-Based Redox Flow Batteries," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 159, no. 8, pp. A1360–A1367, 2012.
- [54] Z. Li, K. C. Smith, Y. Dong, N. Baram, F. Y. Fan, J. Xie, P. Limthongkul, W. C. Carter, and Y. M. Chiang, "Aqueous semi-solid flow cell : Demonstration and analysis," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 15, no. 38, pp. 15833–15839, 2013.

-
- [55] A. Dicks, *Fuel Cell Systems Explained*.
 - [56] M. Warshay and P. R. Prokopius, "The Fuel Cell in Space : Today and Tomorrow Yesterday ,," 2019.
 - [57] N. Sulaiman, M. A. Hannan, A. Mohamed, E. H. Majlan, and W. R. W. Daud, "A review on energy management system for fuel cell hybrid electric vehicle : Issues and challenges," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 52, pp. 802–814, 2015.
 - [58] P. Sivasankar, S. Poongodi, and P. Seedeivi, "Bioremediation of wastewater through a quorum sensing triggered MFC : A sustainable measure for waste to energy concept," *Journal of Environmental Management*, vol. 237, no. January, pp. 84–93, 2019.
 - [59] P. Taylor, J. M. Morris, and S. Jin, "Journal of Environmental Science and Health , Part A : Toxic / Hazardous Substances and Environmental Feasibility of using microbial fuel cell technology for bioremediation of hydrocarbons in groundwater Feasibility of using microbial fuel cell technology," *Journal of Environmental Science and Health*, no. January 2015, pp. 37–41, 2007.
 - [60] Y. Zhang and I. Angelidaki, "Submersible Microbial Fuel Cell Sensor for Monitoring Microbial Activity and BOD in Groundwater : Focusing on Impact of Anodic Biofilm on Sensor Applicability," *Biotechnology and Bioengineering*, vol. 108, no. 10, pp. 2339–2347, 2011.
 - [61] D. Dávila, J. P. Esquivel, N. Sabaté, and J. Mas, "Silicon-based microfabricated microbial fuel cell toxicity sensor," *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 26, pp. 2426–2430, 2011.
 - [62] Potter, "Electrical Effects accompanying the Decomposition of Organic Compounds.," pp. 260–276, 1911.
 - [63] C. Santoro, C. Arbizzani, B. Erable, and I. Ieropoulos, "Microbial fuel cells : From fundamentals to applications . A review," *Journal of Power Sources*, vol. 356, pp. 225–244, 2017.
 - [64] G. Delaney, H. P. Bennetto, J. R. Mason, S. D. Roller, J. L. Stirling, and C. F. Thurston, "Electron-transfer Coupling in Microbial Fuel Cells . 2 . Performance of Fuel Cells Containing Selected Microorganism-Mediator-Substrate Combinations," *J.Chem. Tech. Biotechnol.*, pp. 13–21, 1984.
 - [65] Uwe Schröder, "Anodic electron transfer mechanisms in microbial fuel cells and their energy efficien," *Physical Chemistry Chemical Physics*.
 - [66] Z. Du, H. Li, and T. Gu, "A state of the art review on microbial fuel cells : A promising technology for wastewater treatment and bioenergy," *Biotechnology Advanced*, vol. 25, pp. 464–482, 2007.
 - [67] D. H. Park and J. G. Zeikus, "Improved Fuel Cell and Electrode Designs for Producing Electricity from Microbial Degradation," 2003.
 - [68] B. H. Kim and D. H. Park, "Direct electrode reaction of Fe (III) -reducing bacterium , *Shewanella putrefaciens*," *J.Microbiol. Biotechnol.*, vol. 1514, no. April, 1999.

- [69] D. H. P. J. G. Zeikus, "Impact of electrode composition on electricity generation in a single-compartment fuel cell using *Shewanella putrefaciens*," *Applied Microbiology and Biotechnology*, pp. 58–61, 2002.
- [70] D. R. Bond and D. R. Lovley, "Electricity Production by *Geobacter sulfurreducens* Attached to Electrodes," *Applied and Environmental Microbiology*, vol. 69, no. 3, pp. 1548–1555, 2003.
- [71] B. Min, S. Cheng, and B. E. Logan, "Electricity generation using membrane and salt bridge microbial fuel cells," *Water Environment Research*, vol. 39, pp. 1675–1686, 2005.
- [72] S. K. Chaudhuri and D. R. Lovley, "Electricity generation by direct oxidation of glucose in mediatorless microbial fuel cells," *Nature Biotechnology*, vol. 21, no. 10, pp. 1229–1232, 2003.
- [73] Y. Cao, H. Mu, W. Liu, R. Zhang, J. Guo, M. Xian, and H. Liu, "Electricigens in the anode of microbial fuel cells : pure cultures versus mixed communities," *Microbial Cell Factories*, pp. 1–14, 2019.
- [74] J. Lobato, R. Paz, and J. J. Linares, "Production of electricity from the treatment of urban waste water using a microbial fuel cell ," *Journal of Power Sources*, vol. 169, pp. 198–204, 2007.
- [75] J. Jiang, Q. Zhao, J. Zhang, G. Zhang, and D. J. Lee, "Electricity generation from bio-treatment of sewage sludge with microbial fuel cell," *Bioresource Technology*, vol. 100, no. 23, pp. 5808–5812, 2009.
- [76] Z. Wang, J. Ma, Y. Xu, H. Yu, and Z. Wu, "Power production from different types of sewage sludge using microbial fuel cells : A comparative study with energetic and microbiological perspectives," *Journal of Power Sources*, vol. 235, pp. 280–288, 2013.
- [77] B. E. Morris, R. Henneberger, H. Huber, and C. Moissl-Eichinger, "Microbial syntrophy : Interaction for the common good," *FEMS Microbiology Reviews*, vol. 37, no. 3, pp. 384–406, 2013.
- [78] Y. Qu, Y. Feng, X. Wang, and B. E. Logan, "Use of a Coculture To Enable Current Production by *Geobacter sulfurreducens*," *Applied and Environmental Microbiology*, pp. 3484–3487, 2012.
- [79] S. Schmitz and M. A. Rosenbaum, "Boosting mediated electron transfer in bioelectrochemical systems with tailored defined microbial cocultures," *Biotechnology and Bioengineering*, vol. 115, no. 9, pp. 2183–2193, 2018.
- [80] M. Zhou, M. Chi, J. Luo, H. He, and T. Jin, "An overview of electrode materials in microbial fuel cells," *Journal of Power Sources*, vol. 196, no. 10, pp. 4427–4435, 2011.
- [81] Y. Zhao, K. Watanabe, R. Nakamura, S. Mori, and H. Liu, "Three-Dimensional Conductive Nanowire Networks for Maximizing Anode Performance in Microbial Fuel Cells," *chemistry a european journal*, pp. 4982–4985, 2010.
- [82] X. Xie, M. Ye, L. Hu, N. Liu, J. R. McDonough, W. Chen, and H. N. Alshareef, "Environmental Science Carbon nanotube-coated macroporous sponge for microbial fuel cell electrodes," *Energy & Environmental Science*, 2011.

-
- [83] B. Bian, D. Shi, X. Cai, M. Hu, Q. Guo, C. Zhang, Q. Wang, A. Xueliang, and J. Yang, "Nano Energy 3D printed porous carbon anode for enhanced power generation in microbial fuel cell," *Nano Energy*, vol. 44, no. November 2017, pp. 174–180, 2018.
- [84] H. O. I. L. Park and D. Sanchez, "Bacterial Communities on Electrodes in a Mediator-Less Microbial Fuel Cell," *Environ.Sci.Technol.*, vol. 42, no. 16, pp. 6243–6249, 2008.
- [85] K. S. Anseth, C. N. Bowman, and L. Brannon-peppas, "Mechanical properties of hydrogels and their experimental determination, volume = 17, year = 1996," *Biomaterials*, no. 17, pp. 1647–1657.
- [86] P. Eiselt, J. Yeh, R. K. Latvala, L. D. Shea, and D. J. Mooney, "Porous carriers for biomedical applications based on alginate hydrogels," *Biomaterials*, vol. 21, pp. 1921–1927, 2000.
- [87] C.-c. Lin and K. S. Anseth, "PEG Hydrogels for the Controlled Release of Biomolecules in Regenerative Medicine Expert Review PEG Hydrogels for the Controlled Release of Biomolecules in Regenerative Medicine," *Pharmaceutical Research*, no. March, 2009.
- [88] B. Kim and N. A. Peppas, "Polyethylene glycol-containing Hydrogels for Oral Protein Delivery Applications," *Biomedical Microdevices*, pp. 333–341, 2003.
- [89] M. Kokabi and Z. M. Hassan, "POLYMER PVA – clay nanocomposite hydrogels for wound dressing," *European Polymer Journal*, vol. 43, pp. 773–781, 2007.
- [90] X. Xu, A. K. Jha, D. A. Harrington, M. C. Farach-Carson, and X. Jia, "Hyaluronic Acid-Based Hydrogels : from a Natural Polysaccharide to Complex Networks," *Soft Matter*, vol. 8, no. 12, pp. 3280–3294, 2012.
- [91] A. Haug, "Dependence upon uronic acid composition of some ion-exchange properties of alginates," *Acta Chemica Scandinavica*.
- [92] I. Braccini and S. Pérez, "Molecular basis of Ca^{2+} -induced gelation in alginates and pectins : The egg-box model revisited," *Biomacromolecules*, vol. 2, no. 4, pp. 1089–1096, 2001.
- [93] A. Haug, J. Bjerrum, O. Buchardt, G. E. Olsen, C. Pedersen, and J. Toft, "The Affinity of Some Divalent Metals for Different Types of Alginates.," 2008.
- [94] Arne Haug and and Ole Smidsrod, "the effect of divalent metals on the properties of alginate solutions.pdf," *Acta Chemica Scandinavica*, 1965.
- [95] M. Mestdagh, "Physico-Chemical Properties of Alginate Gel Beads," *Polymer Gels and Networks*, vol. 3, 1995.
- [96] Å. A. Mørch, I. Donati, B. L. Strand, and G. Skja, "Effect of Ca^{2+} , Ba^{2+} , and Sr^{2+} on Alginate Microbeads," *BioMacromolecules*, pp. 1471–1480, 2006.
- [97] R. G. Schweiger, "Acetylation of Alginic Acid. II. Reaction of Algin Acetates with Calcium and Other Divalent Ions," *Journal of Organic Chemistry*, vol. 27, no. 5, pp. 1789–1791, 1962.
- [98] Sumlo Iijima, "Helical microtubules of graphitic carbon," *Nature*, vol. 354, no. 354, pp. 56–58, 1991.

- [99] S. Iijima, “single shell carbon nanotubes of 1 nm diameter,” *letters to nature*, vol. 29, no. 8, pp. 183–184, 1971.
- [100] Treacy MMJ, Ebbesen TW, and Gibson JM, “Exceptionally high Young’s modulus observed for individual carbon nanotubes,” *Nature*, vol. 381, no. June, pp. 678–680, 1996.
- [101] B. Demczyk, Y. Wang, J. Cumings, M. Hetman, W. Han, A. Zettl, and R. Ritchie, “Direct mechanical measurement of the tensile strength and elastic.pdf,” *Materials Science and Engineering A*, vol. 334, pp. 173–178, 2002.
- [102] E. Kim, T. Gordonov, W. E. Bentley, and G. F. Payne, “Amplified and in Situ Detection of Redox-Active Metabolite Using a Biobased Redox Capacitor,” *Analytical Chemistry*, 2013.
- [103] J. Hur, K. Im, S. W. Kim, J. Kim, D.-y. Chung, T.-h. Kim, K. H. Jo, J. H. Hahn, Z. Bao, S. Hwang, and N. Park, “Polypyrrole / Agarose-Based Electronically Conductive and Reversibly Restorable Hydrogel,” *AcNano*, no. 10, pp. 10066–10076, 2014.
- [104] D. W. Litchfield, D. G. Baird, D. W. Litchfield, and D. G. Baird, “the Rheology of High Aspect Ratio Nano-Particle Filled Liquids,” *Rheology Reviews*, no. January 2006, pp. 1–60, 2006.
- [105] C. Ouwerx, N. Velings, M. M. Mestdagh, and M. A. V. Axelos, “Physico-chemical properties and rheology of alginate gel beads formed with various divalent cations,” *Polymer Gels and Networks*, vol. 6, 1998.
- [106] E. C. Ehman, G. B. Johnson, J. E. Villanueva-meyer, S. Cha, A. P. Leynes, P. Eric, Z. Larson, and T. A. Hope, “HHS Public Access,” *Nat Rev Microbiol*, vol. 46, no. 5, pp. 1247–1262, 2017.
- [107] L. V. Hooper, “Commensal Host-Bacterial Relationships in the Gut,” *Science*, vol. 292, no. 5519, pp. 1115–1118, 2002.
- [108] S. E. Lindgren and W. J. Dobrogosz, “Antagonistic activities of lactic acid bacteria in food and feed fermentations,” *FEMS Microbiology Letters*, vol. 87, no. 1-2, pp. 149–163, 1991.
- [109] N. Das and P. Chandran, “Microbial degradation of petroleum hydrocarbon contaminants : an overview.,” *Biotechnology research international*, vol. 2011, p. 941810, 2011.
- [110] F. Science, “Modeling of the Bacterial Growth Curve,” *Applied and Environmental Microbiology*, vol. 56, no. 6, pp. 1875–1881, 1990.
- [111] J.-m. Noe, B. Delord, and P. Poulin, “Soft Matter PAPER A conductive hydrogel based on alginate and carbon nanotubes for probing microbial,” *Soft Matter*, pp. 1434–1441, 2018.
- [112] C. E. Zobell, “The effect of solid surfaces upon bacterial activity,” *Journal of bacteriology*, vol. 46, no. 1, pp. 39–56, 1943.
- [113] P. Watnick and R. Kolter, “Biofilm, City of Microbes,” *Journal of Bacteriology*, vol. 182, no. 10, pp. 2675–2679, 2000.

- [114] B. Delord, W. Neri, K. Bertaux, A. Derre, I. Ly, N. Mano, and P. Poulin, "Carbon nanotube fiber mats for microbial fuel cell electrodes," *Bioresource Technology*, vol. 243, pp. 1227–1231, 2017.
- [115] S. Sun Yoon, R. F. Hennigan, G. M. Hilliard, U. A. Ochsner, K. Parvatiyar, M. C. Kamani, H. L. Allen, T. R. DeKievit, P. R. Gardner, U. Schwab, J. J. Rowe, B. H. Iglewski, T. R. McDermott, R. P. Mason, D. J. Wozniak, R. E. Hancock, M. R. Parsek, T. L. Noah, R. C. Boucher, and D. J. Hassett, "Pseudomonas aeruginosa Anaerobic Respiration in Biofilms : Relationships to Cystic Fibrosis Pathogenesis of toxic NO, a byproduct of anaerobic respiration. Proteomic analyses identified an outer membrane protein," *Developmental Cell*, vol. 3, pp. 593–603, 2002.
- [116] J. Babauta, R. Renslow, Z. Lewandowski, and H. Beyenal, "Electrochemically active biofilms : facts and fiction. A review," *Biofouling*, vol. 28, no. 8, pp. 789–812, 2012.
- [117] S. Choi and J. Chae, "Sensors and Actuators A : Physical Optimal biofilm formation and power generation in a micro-sized microbial fuel cell (MFC)," *Sensors & Actuators : A. Physical*, vol. 195, pp. 206–212, 2013.
- [118] Y. Sung, K. E. Fletcher, K. M. Ritalahti, R. P. Apkarian, R. A. Sanford, N. M. Mesbah, and F. E. Lo, "Geobacter lovleyi sp . nov . Strain SZ , a Novel Metal-Reducing and Tetrachloroethene-Dechlorinating Bacterium †," *Applied and Environmental Microbiology*, vol. 72, no. 4, pp. 2775–2782, 2006.
- [119] E. Marsili, D. B. Baron, I. D. Shikhare, D. Coursolle, J. a. Gralnick, and D. R. Bond, "Shewanella secretes flavins that mediate extracellular electron transfer.," *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, vol. 105, no. 10, pp. 3968–3973, 2008.
- [120] F. Caccavo, D. J. Lonergan, D. R. Lovley, M. Davis, J. F. Stolz, and M. J. McInerney, "Geobacter sulfurreducens sp. nov., a hydrogen- and acetate-oxidizing dissimilatory metal-reducing microorganism," *Applied and Environmental Microbiology*, vol. 60, no. 10, pp. 3752–3759, 1994.
- [121] K. B. Gregory, D. R. Bond, and D. R. Lovley, "Graphite electrodes as electron donors for anaerobic respiration," *Environmental Microbiology*, vol. 6, pp. 596–604, 2004.
- [122] M. V. Coppi, C. Leang, S. J. Sandler, and D. R. Lovley, "Development of a Genetic System for Geobacter sulfurreducens," *Applied and Environmental Microbiology*, vol. 67, no. 7, pp. 3180–3187, 2001.
- [123] H. Yi, K. P. Nevin, B. C. Kim, A. E. Franks, A. Klimes, L. M. Tender, and D. R. Lovley, "Selection of a variant of Geobacter sulfurreducens with enhanced capacity for current production in microbial fuel cells," *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 24, no. 12, pp. 3498–3503, 2009.
- [124] M. Vargas, N. S. Malvankar, P.-l. Tremblay, A. Amino, A. Required, P. Conductivity, L.-r. E. E. Transport, S. This, R. S. S. Feeds, and A. S. M. Journal, "Aromatic Amino Acids Required for Pili Conductivity and Long-," vol. 4, no. 2, pp. 1–7, 2013.
- [125] R. Mahadevan, B. Palsson, and D. R. Lovley, "In situ to in silico and back : Elucidating the physiology and ecology of Geobacter spp. using genome-scale modelling," *Nature Reviews Microbiology*, vol. 9, no. 1, pp. 39–50, 2011.

- [126] R. Mahadevan, D. R. Bond, M. V. Coppi, B. O. Palsson, C. H. Schilling, and D. R. Lovley, "Characterization of Metabolism in the Fe(III)-Reducing Organism," *Applied and Environmental Microbiology*, vol. 72, no. 2, pp. 1558–1568, 2006.
- [127] S. E. Childers, S. Ciufu, and D. R. Lovley, "Geobacter metallireducens accesses insoluble Fe(III) oxide by chemotaxis," *Nature*, vol. 416, no. 6882, pp. 767–769, 2002.
- [128] G. Reguera, K. D. McCarthy, T. Mehta, J. S. Nicoll, M. T. Tuominen, and D. R. Lovley, "Extracellular electron transfer via microbial nanowires.," *Nature*, vol. 435, no. 7045, pp. 1098–1101, 2005.
- [129] T. Mehta, M. V. Coppi, S. E. Childers, and D. R. Lovley, "Outer Membrane c-Type Cytochromes Required for Fe (III) and Mn (IV) Oxide Reduction in Geobacter sulfurreducens," *Applied and Environmental Microbiology*, vol. 71, no. 12, pp. 8634–8641, 2005.
- [130] D. E. Holmes, S. K. Chaudhuri, K. P. Nevin, T. Mehta, B. A. Meth  , A. Liu, J. E. Ward, T. L. Woodard, J. Webster, and D. R. Lovley, "Microarray and genetic analysis of electron transfer to electrodes in Geobacter sulfurreducens," *Environmental Microbiology*, vol. 8, no. 10, pp. 1805–1815, 2006.
- [131] C. Leang, M. V. Coppi, and D. R. Lovley, "OmcB, a c-Type Polyheme Cytochrome, Involved in Fe(III) Reduction in Geobacter sulfurreducens," *Journal of Bacteriology*, vol. 185, no. 7, pp. 2096–2103, 2003.
- [132] A. Esteve-Núñez, J. Sosnik, P. Visconti, and D. R. Lovley, "Fluorescent properties of c-type cytochromes reveal their potential role as an extracytoplasmic electron sink in Geobacter sulfurreducens," *Environmental Microbiology*, vol. 10, no. 2, pp. 497–505, 2008.
- [133] N. T. Trinh, J. H. Park, and B. W. Kim, "Increased generation of electricity in a microbial fuel cell using Geobacter sulfurreducens," *Korean Journal of Chemical Engineering*, vol. 26, no. 3, pp. 748–753, 2009.
- [134] A. K. Padhi, K. 5. Nanjundaswamy and J. B. Goodenough, "Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 144, no. 4, pp. 1–7, 1997.
- [135] C. Delmas, M. Maccario, L. Croguennec, F. Le Cras, and F. Weill, "Lithium deintercalation in LiFePO 4 nanoparticles via a domino-cascade model," *Nature Materials*, vol. 7, no. 8, pp. 665–671, 2008.
- [136] J. T. Han, D. Q. Liu, S. H. Song, Y. Kim, and J. B. Goodenough, "Lithium ion intercalation performance of niobium oxides : KNb 5 O 13 and K 6 Nb 10.8 O 30," *Chemistry of Materials*, vol. 21, no. 20, pp. 4753–4755, 2009.
- [137] M. H. Chakrabarti, S. A. Hajimolana, F. S. Mjalli, M. Saleem, and I. Mustafa, "Redox Flow Battery for Energy Storage," *Arabian Journal for Science and Engineering*, vol. 38, no. 4, pp. 723–739, 2013.
- [138] F. Caccavo, D. J. Lonergan, D. R. Lovley, M. Davis, J. F. Stolz, and M. J. Mcinerneyl, "Oxidizing dissimilatory metal-reducing microorganism," *Applied and environmental microbiology*, vol. 60, no. 10, pp. 3752–3759, 1994.

- [139] W. W. Li, H. Q. Yu, and Z. He, "Towards sustainable wastewater treatment by using microbial fuel cells-centered technologies," *Energy and Environmental Science*, vol. 7, no. 3, pp. 911–924, 2014.
- [140] J. J. Gooding, "Nanostructuring electrodes with carbon nanotubes : A review on electrochemistry and applications for sensing," *Electrochimica Acta*, vol. 50, no. 15, pp. 3049–3060, 2005.
- [141] T. Vigdis and Ø. Lise, "Microbial diversity and function in soil : from genes to ecosystems," *Current Opinion in Microbiology*, vol. 5, no. 3, pp. 240–245, 2002.
- [142] N. Elgrishi, K. J. Rountree, B. D. McCarthy, E. S. Rountree, T. T. Eisenhart, and J. L. Dempsey, "A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry," *Journal of Chemical Education*, vol. 95, no. 2, pp. 197–206, 2018.

RÉSUMÉ

Les hydrogels sont des matériaux poreux visco-élastique formés d'un réseau tridimensionnel généralement de polymères capables d'absorber une grande quantité d'eau. Du fait de leurs propriétés, on les utilise principalement dans l'industrie pharmaceutique, agroalimentaire et dans le domaine des biotechnologies. Au cours de cette thèse, nous proposons d'ouvrir une voie encore peu exploitée qui est l'intégration des hydrogels pour le stockage et la production d'énergie. Dans un premier temps, les étapes qui ont conduit à la formulation ainsi qu'à la caractérisation physico-chimique d'une électrode poreuse à base d'alginate, un polyelectrolyte naturel, et de nanotubes de carbone sont décrites. Une première application consiste à encapsuler des bactéries électro-actives dans la matrice composite de carbone pour la production d'énergie. Le métabolisme particulier de la bactérie anaérobie *Geobacter sulfurreducens* permet des transferts d'électrons avec le milieu extérieur grâce à des réactions d'oxydo-réduction. Le suivi du courant dans le temps permet ainsi de montrer la prolifération et la viabilité des bactéries dans l'hydrogel jusqu'à déplétion du milieu en nutriments. Une seconde application est l'incorporation de particules d'intercalation du lithium dans cet hydrogel hybride, un matériau potentiellement utilisé dans des batteries en écoulement aqueuse. La caractérisation électro-chimique des couples redox $\lambda\text{-MnO}_2/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ et $\text{FePO}_4/\text{LiFePO}_4$ au sein de l'hydrogel, montrera qu'il est possible de développer une batterie ion-lithium aqueuse d'une tension nominale de 0.65 V. Ce travail aura donc permis de mettre en avant l'intérêt et les perspectives de cet hydrogel conducteur pour le domaine énergétique.

MOTS CLÉS

hydrogel, matériaux, électrochimie, batterie, bio-réacteur

ABSTRACT

Hydrogels are highly water-absorbent three dimensional viscoelastic networks, mainly based on polymers used in numerous fields such as biotechnology, food and pharmaceutical industry. However, the potential use of these materials in the energy domain has not yet been fully investigated. To bring new insights and perspectives, we have developed during this PhD thesis a spherical macroporous electrode made of a conductive hydrogel. It is composed of sodium alginate, a polyelectrolyte that can form a biocompatible hydrogel when mixed with water in presence of divalent cations. The addition of carbon nanotubes in the solution before gelation leads to the formation of an electronically conductive network. The formulation and the physicochemical characterization are first discussed. Then two direct applications will be detailed. The first one consists in encapsulating electroactive bacteria inside the composite hydrogel. The peculiar metabolism of *Geobacter sulfurreducens* allows electron transfer with the external medium through oxydo-reduction reactions. Current monitoring allows us to show proliferation and viability of the cells until depletion of nutrients in the medium. The second one is the incorporation of intercalation lithium particles in the same matrix for semi-solid redox flow battery domain. Characterization of the redox couple $\lambda\text{-MnO}_2/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ and $\text{FePO}_4/\text{LiFePO}_4$ inside the hydrogel, will enable us to develop a Li-ion battery with a 0.65 V nominal tension.

KEYWORDS

hydrogel, materials, electrochemistry, battery, bio-reactor