



HAL
open science

Nouveau concept pour améliorer l'extraction d'énergie bleue par des couches capacitives

Youcef Brahmi

► **To cite this version:**

Youcef Brahmi. Nouveau concept pour améliorer l'extraction d'énergie bleue par des couches capacitives. Ingénierie de l'environnement. Université Paris sciences et lettres, 2021. Français. NNT : 2021UPSL099 . tel-04048818

HAL Id: tel-04048818

<https://theses.hal.science/tel-04048818v1>

Submitted on 28 Mar 2023

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE DE DOCTORAT
DE L'UNIVERSITÉ PSL

Préparée à l'Ecole Supérieure de Physique et de Chimie
Industrielles de la ville de Paris

**Nouveau concept pour améliorer l'extraction d'énergie
bleue par des couches capacitives**

Soutenue par

Youcef BRAHMI

Le 09/12/2021

Ecole doctorale n° 397

**Physique et chimie des
matériaux**

Spécialité

**Physico-chimie,
Electrochimie**

Composition du jury :

Phillipe, BARBOUX
Professeur des universités
Chimie ParisTech

Président du jury

Annie Colin
Professeure des universités
ESPCI Paris PSL

Directrice de thèse

Anne-Laure, BIANCE
Directrice de Recherche
Université de Lyon 1

Rapporteuse

Yann, BULTEL
Professeur des universités
Institut polytechnique de Grenoble

Rapporteur

Véronique, BALLAND
Maitre de conférences
Université Paris Diderot Paris 7

Examinatrice

A mes parents

A ma famille

A la mémoire de mes grands parents

Remerciement

Cette thèse réalisée à l'ESPCI a été pour moi une expérience de vie très enrichissante. J'ai eu la chance, au cours de ces trois dernières années, de rencontrer des personnes formidables auxquelles je tiens à exprimer mes sentiments et les remercier.

Tout d'abord, je voudrais remercier la Professeure Annie COLIN, Directrice de l'IPGG pour m'avoir donné l'opportunité de travailler avec elle, via le stage puis tout au long de cette thèse. Il me faudrait plus que quelques lignes pour lui exprimer ma reconnaissance et ma profonde admiration. Tu t'es toujours montrée disponible malgré tes nombreuses responsabilités pour me conseiller et m'orienter. J'en suis sûr que j'ai plus appris durant la thèse qu'au cours de mes années d'études rassemblées tant au niveau scientifique que sur le plan humain. J'ai eu un grand plaisir de travailler avec toi sur un sujet qui n'était pas très évident au début et je suis très content que notre collaboration ne s'arrête pas là. Je t'en remercie très sincèrement.

Je remercie également, Anne-Laure BIANCE et Yann BULTEL pour avoir accepté de rapporter mon travail, ainsi que Véronique BALLAND, Thierry LE-MERCIER et Philippe BARBOUX pour avoir accepté d'être membre de mon jury de thèse. Ce fut un grand plaisir d'échanger scientifiquement avec vous.

Je tiens à remercier Monsieur Jérôme BIBETTE directeur de l'UMR 8231 Chimie, Biologie Innovation de l'ESPCI de m'avoir accueilli dans son laboratoire pour préparer ma thèse dans de très bonnes conditions.

Je tiens à remercier également le personnel des différents services de l'ESPCI pour m'avoir apporté un jour ou l'autre le soutien nécessaire que ce soit d'ordre technique ou administratif pour le bon déroulement de ma thèse.

Pendant ces trois années de thèse, j'ai eu la chance de travailler et de rencontrer plusieurs personnes qui m'ont beaucoup aidé afin de répondre aux objectifs de ma thèse. Je commence par l'équipe Micromégas :

Lucie Ries, Nicolas Chapuis, Mohamed Hamidou, Javier Pérez Carvajal et Lyderic Bocquet. Je continue avec la startup Sweetch Energy : Mohammed KECHADI, Benoît Laborie et Bruno MOTTET.

Je tiens à remercier les Alumni de l'équipe MIE, Mickael Pruvost, Anaïs Gauthier, Wilbert Smit, Christophe Kusina, Soufiane Abdelghani Idrissi (poto, on a commencé ensemble ce monde de l'électrochimie, participer aux conférences, voyager et galérer et bien sûr, Massi, mon frère, t'était toujours là pour moi, dès le premier jour, partager des superbes moments, je te souhaite une bonne continuation.

J'aimerais bien remercier l'équipe MIE, Marion qui sera prochainement Docteur, Ahn, j'espère que tu trouves ce que tu cherches. Edwige et Nan, qui viennent de commencer, Adrien et Corentin, pour tous vos conseils et finalement Mathieu, bienvenue à l'équipe et au domaine de la recherche.

Sans oublier mes amis, Akram, laamer, d'être toujours disponible surtout pendant ma rédaction, Zaki, frerot, pour tout ce que tu as fait, pour tes déplacements, Youcef, notre chef, je te souhaite une bonne continuation (félicitation pour le petit Srir), Adnan, frerot, tu étais toujours là à l'écoute et Mohand, notre prochain docteur, notre voyage avant ma soutenance était inoubliable, merci pour tous ces moments et bon courage pour ta fin de thèse.

Pour finir, je remercie tous mes proches. Tout d'abord, mes parents qui m'ont toujours soutenu dans tout ce que j'ai pu entreprendre depuis ma plus tendre enfance et qui m'ont toujours encouragé à faire ce que je voulais et ce qui me passionne peu importe les barrières auxquels on peut faire face, sans eux je ne serais jamais arrivé à ce stade. Merci à mes sœurs et frères pour leur tendresse, leur complicité et leur présence malgré la distance qui nous sépare. Mes deux cousines Fatima et Aicha d'avoir été toujours là pour moi.

Sommaire

Introduction générale	1
------------------------------------	----------

Chapitre 1

1. Etude bibliographique autour de l'énergie bleue	4
1.1 La consommation mondiale d'énergie	5
1.2 L'énergie de Gradient de sel état de l'art, potentiel et classification	6
1.2.1 Le potentiel mondial d'énergie bleue.....	8
1.2.2 La classification des techniques de l'énergie bleue	10
1.2.2.1 La conversion directe :	10
1.2.2.2 Les technologies par conversion indirecte	11
1.2.3 Les différentes techniques de l'extraction de l'énergie de gradient de sel	12
1.2.3.1 La pression osmotique retardée :.....	12
1.2.3.2 L'électrolyse inverse (Reverse electrolyse).....	17
1.2.3.3 Les accumulateurs mixing.....	31
1.2.3.4 Diffusion-osmose.	38
1.2.3.5 Comparaison l'électrolyse inverse et la diffusion osmotique :.....	43
1.3 Synthèse et conclusion	44

Chapitre 2

2. Partie expérimentale et mode opératoire.....	47
2.1 La cellule pour l'extraction de l'énergie du mélange :	48
2.1.1 Description et choix des composants :.....	48
2.1.1.1 Cellule :	48
2.1.1.2 Les composants de la cellule.....	49
2.2. Cellule aux électrodes faradiques.....	57
2.2.1 La préparation de la cellule.....	57
2.2.2 Les électrodes.....	58
2.3 Le dispositif expérimental.....	59
2.4 Synthèse et conclusion	61

Chapitre 3

3. Méthodes expérimentales pour la caractérisation du système	63
--	-----------

3.1 Les techniques électrochimiques	64
3.1.1 La spectroscopie d'impédance électrochimique.....	64
3.1.2 Voltampérimétrie cyclique :.....	70
3.1.3 La chronopotentiométrie	72
3.2 Technique d'observation :.....	74
3.2.1 La microscopie électronique à balayage MEB	74
3.2.2 La spectrométrie photoélectronique X, (XPS).....	75
3.3 Synthèse et conclusion	76

Chapitre 4

4. La Caractérisation et la modélisation de la cellule	78
Caractérisation électrochimique pour une membrane (Nafion 211)	79
4.1 Le potentiel de circuit ouvert	79
4.1.1 La mesure de la différence de potentiel créée par les membranes et par les couches capacitives	79
4.1.2 Méthodes de mesure	80
4.1.3 Résultats sur différents gradients de sel.....	82
4.1.4 Modélisation de la différence de potentiel créée par les couches capacitives	84
4.1.5 L'effet des différents paramètres sur le potentiel de la cellule	86
4.1.5.1 Effet du débit.....	86
4.1.5.2 Effet de la composition des solutions.....	87
4.1.5.3 L'effet du type des membranes :	89
4.1.5.4 Effet de température :	90
4.2 L'impédance de la cellule :	91
4.2.1 La spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS).	91
4.2.2 Modélisation de l'impédance :	93
4.2.3 Effets des paramètres de fabrication sur la valeur de l'impédance de la cellule ...	96
4.2.3.1 Epaisseur de la couche adsorbante	96
4.2.3.2 Rôle du débit :	98
4.2.3.3 Rôle de la température.....	99
4.2.4 La chronopotentiométrie	99
4.2.5 La voltamétrie cyclique.....	100
4.3 Cellule à plusieurs membranes	101
4.3.1 Caractérisation globale de la cellule à trois membranes	101
4.3.2 Cellule capacitive à plusieurs membranes	104

Chapitre 5

5. L'extraction d'énergie du gradient de sel	108
5.1 Estimation des puissances maximales possiblement extraites :	109
5.2 Efficacité du processus d'extraction d'énergie par une méthode capacitive.	110
5.2.1 Processus d'extraction d'énergie par une méthode capacitive.....	110
5.2.2 En fonction de la concentration	113
5.3 Modélisation de la puissance brute produite.....	114
5.4 Les pertes de charge	117
5.5 L'influence des différents composants sur la puissance	118
5.5.1 Effet de l'épaisseur de feutre	118
5.5.2 L'effet de la surface de la membrane :	119
5.5.3 Effet du débit.....	121
5.5.4 Effet de la température	124
5.6 Synthèse et conclusion	125

Chapitre 6

6. Conclusion et Perspectives	127
6.1 Conclusion Générale	128
6.2 Perspectives.....	128
6.2.1 La modification de la charge de surface de la couche	128
6.2.1.1 Le plasma	129
6.2.1.2 Méthode électrochimique	131
6.2.1.3 La méthode chimique	131
6.2.2 Amélioration du potentiel de la cellule à plusieurs membranes	136
6.2.3 Modification des canaux de circulation des solutions	138
Annexe 1	140
Annexe 2	142
La nomenclature	144
Bibliographie	148

Introduction générale

Depuis son existence sur la terre, l'homme a besoin d'énergie pour s'éclairer, manger, se chauffer, se déplacer, produire du travail. L'énergie est une nécessité absolue. Au cours des siècles les formes d'énergie utilisées ont varié. La première forme d'énergie utilisée par l'homme est l'énergie musculaire de l'homme lui-même et celle des animaux. Cette énergie n'étant pas suffisante pour subvenir à tous ses besoins, l'homme a cherché d'autres formes d'énergie. Les énergies fossiles (Pétrole, Gaz naturel et Charbon) se sont rapidement imposées dans tous les domaines à partir de la révolution industrielle. Ce sont des ressources énergétiques épuisables non renouvelables car leur formation nécessite des millions d'années.

De nos jours encore, la consommation d'énergie se base principalement sur des ressources fossiles, (gaz, le pétrole et charbon). Le nucléaire et les énergies renouvelables ne représentent que 15 % de notre consommation. Ces ressources sont un enjeu économique, environnemental et géopolitique, car elles sont réparties de façon très disparate sur notre planète.

Le pétrole et les hydrocarbures interviennent de plus dans la fabrication des lubrifiants, des bitumes, des fibres synthétiques, des matières plastiques, des solvants et détergents pour ne citer que quelques exemples. Ceci contribue à l'épuisement des ressources et il est donc nécessaire de trouver d'autres formes d'énergie.

Au-delà de ce problème, la combustion des hydrocarbures produit du CO₂ ce qui augmente la concentration des gaz à effet de serre dans l'air. Les experts recommandent de réduire de moitié les rejets atmosphériques de CO₂ d'ici 2050 afin d'éviter une catastrophe environnementale d'ordre mondial due à une augmentation de la température de 2°C.

La transition énergétique, vers d'autres sources d'énergie, qui sont renouvelables et ont peu d'empreinte sur l'environnement est urgente.

Le déploiement des énergies à faible empreinte carbone s'accélère ces dernières années. En 2018, les énergies renouvelables représentent 15% du parc énergétique français. Les énergies solaires et éoliennes constituent 40% des énergies renouvelables. L'énergie nucléaire et l'énergie hydraulique complètent ce panel. Rappelons que le nucléaire est certes vert mais présente un problème important non résolu celui des déchets.

Ces énergies avec l'énergie hydraulique sont des technologies matures. L'augmentation de la production d'énergie en dehors des hydrocarbures nécessite l'utilisation de sources d'énergie peu ou pas exploitées. L'hydrogène et l'hydrogène vert sont en voie de développement et vont être massivement développés en France. Toutefois il est nécessaire d'aller encore plus loin.

Dans ce contexte, l'énergie osmotique libérée lors du mélange de solutions contenant différentes quantités de sel est une piste à explorer. Cette source moins connue présente un potentiel gigantesque. Le mélange de 1 m³ d'eau de mer d'eau de mer et de 1 m³ d'eau douce produit 1,4 MJ d'énergie [1]. L'énergie produite à partir des fleuves qui se déchargent dans les océans est énorme. La puissance potentiellement générée dans le monde correspond à 2,4 TerraWatt [2], ce qui est comparable à la puissance électrique mondiale [3].

Pour exploiter cette énergie, plusieurs techniques ont été développées en se basant sur des méthodes mécaniques telles que la pression osmotique retardée, des méthodes ioniques comme l'électrodialyse inverse et enfin des méthodes biologiques comme l'électrodialyse inverse microbienne. La plupart de ces techniques sont encore à l'échelle du laboratoire car la puissance

électrique qu'elles délivrent est insuffisante. L'électrolyse inverse et la pression osmotique retardée sont plus prometteuses et sont déjà présentes à des échelles semi-industrielles. Cependant, leur rentabilité économique est un frein pour leur déploiement à l'échelle industrielle. En effet, l'électricité extraite par ces techniques est très chère par rapport au prix de la production. Ceci est essentiellement dû aux performances des membranes utilisées.

La pression osmotique retardée (PRO) se base sur des membranes semi perméables permettant le passage de l'eau entre les solutions salines créant ainsi une différence de pression osmotique qui va faire tourner une turbine pour produire l'électricité. Cette méthode permet de générer beaucoup de puissance, cependant, le coût du pompage, de la turbine et des membranes reste très élevé.

L'électrodialyse inverse (RED) utilise des membranes sélectives (ions positifs ou négatifs) qui donnent lieu à une différence de potentiel électrique lorsqu'elles sont placées dans un gradient de concentration en sel. Cette méthode n'est pas rentable non plus à cause des frais de prétraitements et des membranes. Des études récentes sur des nanotubes uniques ou sur des membranes avec peu de pores semblent montrer qu'il n'est pas nécessaire que les membranes soient sélectives pour créer un gradient de potentiel et un courant ionique. Il suffirait que les membranes aient une grande charge de surface pour générer des puissances supérieures au kiloWatt par m² si les résultats précédents sur nanotube unique sont extrapolés. La bibliographie récente semble toutefois montrer que cette technique basée sur le phénomène de diffusio-osmose trouver une limite lorsque les membranes présentent un nombre de pores élevé. Des effets collectifs et la résistance interne des compartiments qui contiennent les saumures semblent empêcher d'atteindre les puissances estimées sur les tubes uniques. D'autres techniques plus récentes telles que le capmixing (Les accumulateurs de mélanges) sont peu coûteuses, mais la puissance qu'elles produisent reste très faible.

Après cette étude bibliographique, nous avons décidé d'utiliser une technique qui mélange l'électrolyse inverse et les accumulateurs de mélange, afin de pouvoir augmenter la puissance extraite.

Nous présentons ainsi dans ce document, les travaux réalisés durant les 3 années de thèse qui ont eu pour objectif de trouver des nouvelles solutions afin d'augmenter le potentiel des membranes en les dopant par des couches capacitives chargées qui adsorbent les ions.

Les travaux de thèse présentés dans ce mémoire s'articulent autour de 6 chapitres.

Dans le premier chapitre, nous présentons le contexte global des énergies et le potentiel de l'énergie bleue. Nous détaillons les trois principales techniques : la PRO, la RED et le capmixing et enfin, discutons des nanomembranes basées sur le principe de la diffusio-osmose. Les insuffisances de ces techniques sont révélées.

Dans le deuxième chapitre, nous présentons les dispositifs expérimentaux permettant de répondre à la problématique posée. Ces dispositifs sont séparés en deux types, le premier dispositif est la cellule principale qui permet l'augmentation du potentiel global par l'ajout de couches adsorbantes qui captent les ions positifs. Le deuxième dispositif permet la caractérisation des membranes et utilise de façon classique des électrodes de type Ag/Ag Cl. La méthode de préparation, ainsi que le choix des produits sont décrits.

Les méthodes employées pour la caractérisation électrochimique des différentes parties du dispositif expérimental sont présentées dans le troisième chapitre. Les résultats expérimentaux

de la caractérisation électrochimique, chimique et physique du procédé sont détaillés un quatrième chapitre.

Cette caractérisation montre l'utilité des couches capacitives qui rajoute un potentiel à celui des membranes dû aux charges au niveau de la surface du charbon actif. Des modèles, un pour l'impédance du dispositif et l'autre pour la charge des couches sont proposés. Cette cellule après la caractérisation est utilisée pour produire l'énergie électrique en utilisant un système de résistance, ce qui permet à récolter une puissance nette, après la soustraction de l'énergie fournie au pompage, qui dépasse les 2 W/m^2 . Une comparaison avec les résultats expérimentaux actuels est présentée et montre l'efficacité de notre approche.

Le dernier chapitre est consacré aux perspectives. Des résultats expérimentaux préliminaires concernant la modification de la charge de surface des couches adsorbantes seront présentés. Une proposition de géométrie de cellule est aussi faite.

Chapitre 1

1. Etude bibliographique autour de l'énergie bleue

L'état de l'art présenté dans ce chapitre est focalisé sur les techniques de récupération de l'énergie produite lors du mélange de solutions salines. Tout d'abord, nous allons étudier le contexte énergétique mondial et la problématique de la transition énergétique. Cette transition nécessite le développement d'autres ressources renouvelables. L'énergie de mélange des solutions salines dites énergie bleue est une piste possible. Nous passerons en revue les différentes technologies utilisées pour l'extraction de cette énergie. Nous allons détailler les quatre techniques les plus développées qui permettent de récupérer l'énergie de mélange et qui donnent les plus grandes puissances : la pression osmotique retardée, l'électrolyse inverse, les accumulateurs types capacité de mélange et les nouvelles membranes de la diffusio-osmose. Nous comparerons les différents procédés.

Cette étude permet de fixer les objectifs des travaux de cette thèse afin d'améliorer la puissance réellement exploitable.

1.1 La consommation mondiale d'énergie

La consommation mondiale d'énergie ne cesse d'augmenter. Ceci est lié à la croissance de la population mondiale. Il y avait 7,7 milliards d'humains en 2019 et des études statistiques prévoient une population mondiale de 9,7 milliards d'humains en 2050. Ceci entraîne une augmentation de la consommation d'énergie primaire. Le taux d'augmentation est supérieur à 1.8% annuel depuis 20 ans.

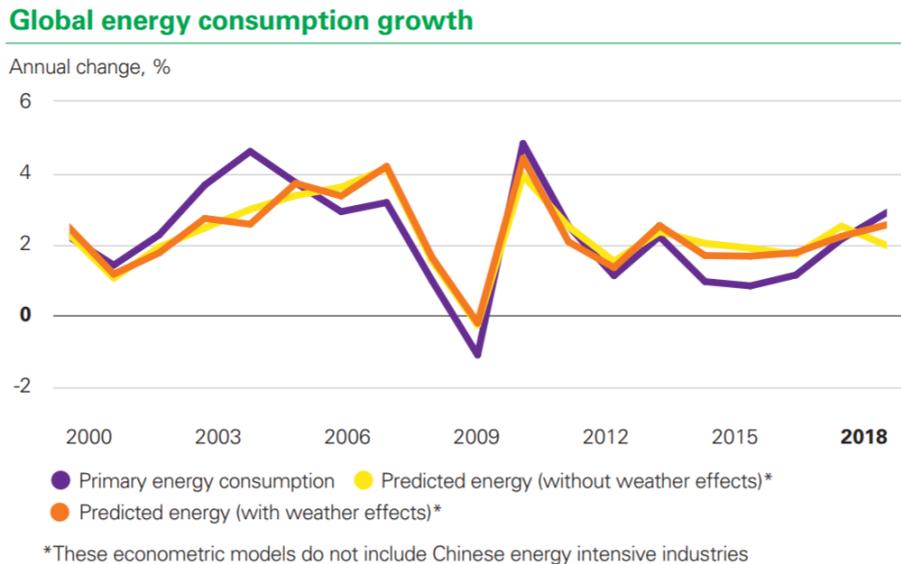


Figure 1. 1 : La variation de la consommation énergétique mondiale[4].

Pour répondre à cette demande, l'exploitation massive des ressources fossiles reste la solution la plus économique et la plus facile. Les hydrocarbures sont la source la plus exploitée depuis les années 70. Le pétrole et le gaz naturel correspondent à plus de 50% de la consommation globale dans le monde. La consommation du charbon, une matière fossile très utilisée depuis plus de deux siècles décroît.

Les énergies dites propres représentent actuellement moins de 15% de la consommation mondiale. Parmi ces énergies, les énergies renouvelables (en dehors de l'énergie hydraulique) correspondent à moins de 5% de la consommation mondiale.

Du fait de cette consommation énergétique de plus en plus forte, les émissions de carbone ont augmenté de plus de 2% en 2018, une augmentation rapide, qui éloigne le monde des objectifs fixés par la COP Paris, qui avait pour but de réduire l'échauffement climatique en réduisant les gaz à effet de serre [4].

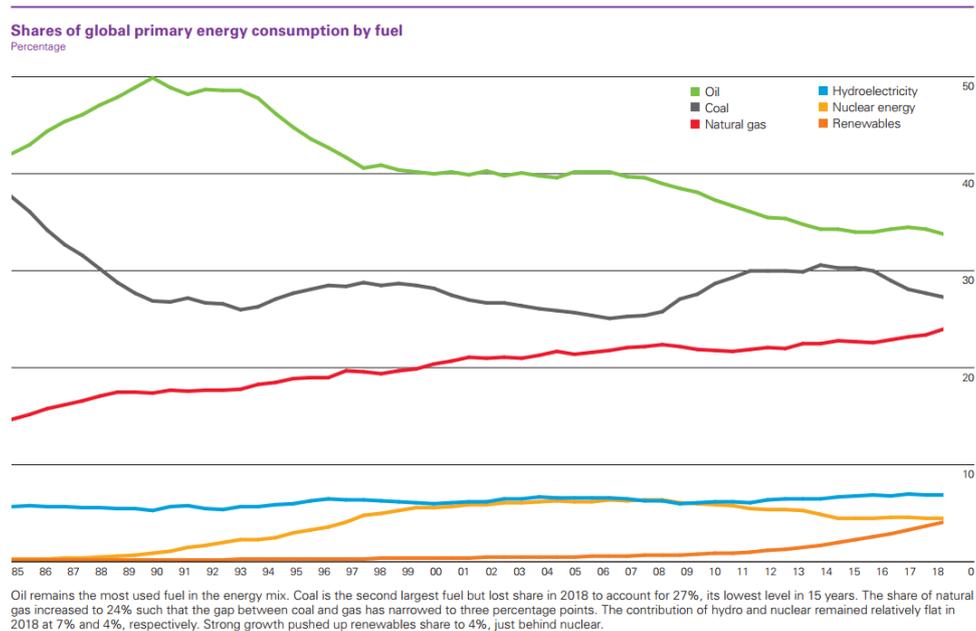


Figure 1. 2: La variation de la consommation énergétique par source[4].

1.2 L'énergie de Gradient de sel état de l'art, potentiel et classification

Le monde se trouve confronté, d'une part, à l'épuisement des ressources fossiles, et d'autre part à une pollution importante. Ce constat négatif sur le marché de l'énergie ne se limite pas à ces deux points. La croissance de la population fait qu'en 2018, malgré l'augmentation gigantesque de la production d'électricité et les promesses de sa disponibilité pour tous, plus d'un milliard d'habitants restent sans électricité [5]. Il est urgent de répondre à ces 3 problèmes.

La réponse à ces problèmes demande de mettre en place une stratégie qui s'appuie sur un compromis entre une consommation raisonnée et raisonnable de l'énergie et une politique de production d'énergie centrée sur le développement d'une énergie propre et durable. Rappelons que l'énergie la plus propre est celle que nous ne consommons pas. Nous devons penser aux générations futures.

La production d'énergie propre est un choix impératif. Lorsqu'on pense à la production d'énergie propre, les types d'énergie qui viennent à l'esprit sont l'énergie solaire, l'éolien, la géomasse et l'hydraulique. L'hydrogène vert est un vecteur propre mais dépend de la production d'électricité. Il existe toutefois une autre source énergétique moins connue avec un potentiel gigantesque. Cette énergie est l'énergie dégagée lors du mélange de solutions salines de concentrations différentes par exemple lorsque l'eau des rivières vient se décharger dans les mers et les océans. Cette énergie est aussi appelée énergie bleue.

Pattle[6] était le premier à décrire ce type d'énergie en donnant des méthodes pour l'extraire. Dans son dispositif, il fait circuler d'une façon alternée dans l'espace de l'eau douce et l'eau salée. Ces écoulements sont séparés par des membranes échangeuses d'ions cationiques et anioniques. Ces membranes sélectives créent un courant ionique, qui est converti par une pile

(circuit externe) avec des électrodes redox en courant électronique. Ce dispositif était la première illustration de l'électrodialyse inverse (RED).

Ce travail n'a pas été valorisé dans les années 50 car à cette époque la production d'énergie provenait essentiellement du charbon, du pétrole et du gaz naturel. Il a fallu attendre jusqu'aux années 70 où l'une des plus grandes crises pétrolières est survenue pour que de nouvelles études sur cette thématique apparaissent.

Tirant profit du développement dans les différents secteurs de la science et de l'ingénierie, notamment dans le domaine des membranes, Norman[7], [8], crée un dispositif dans lequel il utilise des membranes qui ne laissent passer que de l'eau. La différence de potentiel osmotique crée un écoulement d'eau à travers la membrane de la zone la plus concentrée en sel vers la zone la plus diluée. Cet écoulement alimente une turbine et produit de l'énergie électrique (fig 1.3). Les rendements de cette technique onéreuse (Pressure Retarded Osmosis) sont faibles.

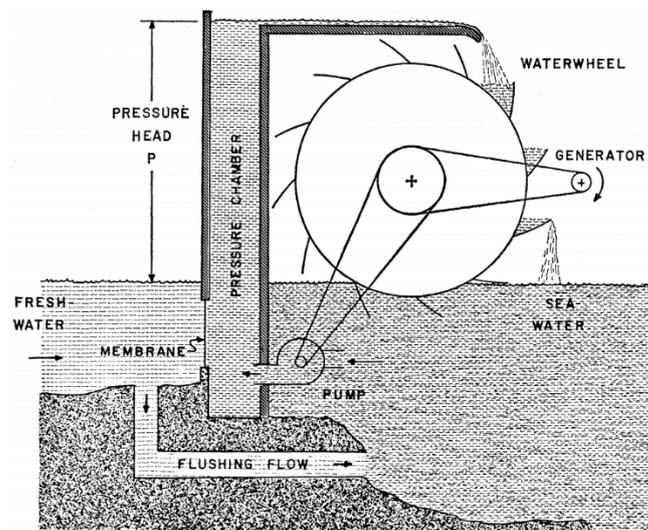


Figure 1.3 : Le schéma de l'extraction de l'énergie SGP par la PRO proposé par Norman[7].

Après cette invention, plusieurs chercheurs ont travaillé sur cette source d'énergie en utilisant les différents types de membranes et les différentes méthodes de désalinisation d'eau, tout en développant des modèles (cf Fig1.4) pour s'approcher des valeurs théoriques d'énergie disponible par l'énergie du gradient de sel (SGP)[9]–[11]. De nouvelles stratégies sont apparues telles le cap mixing introduit par en 2009 par Brogioli [12]. Cette technologie utilise un système capacitif et tire parti des variations de potentiel des électrodes en fonction des variations de saumure (cf La Mantia [13]).

La figure 1.4 montre l'augmentation du nombre d'articles scientifiques dans les quatre continents, entre 1970 et 2015. Comme on peut le remarquer, le nombre a commencé à augmenter qu'à partir de l'année 1975 et depuis les années 2000 il est en train de croître d'une façon exponentielle ce qui montre l'intérêt des scientifiques pour cette source d'énergie.

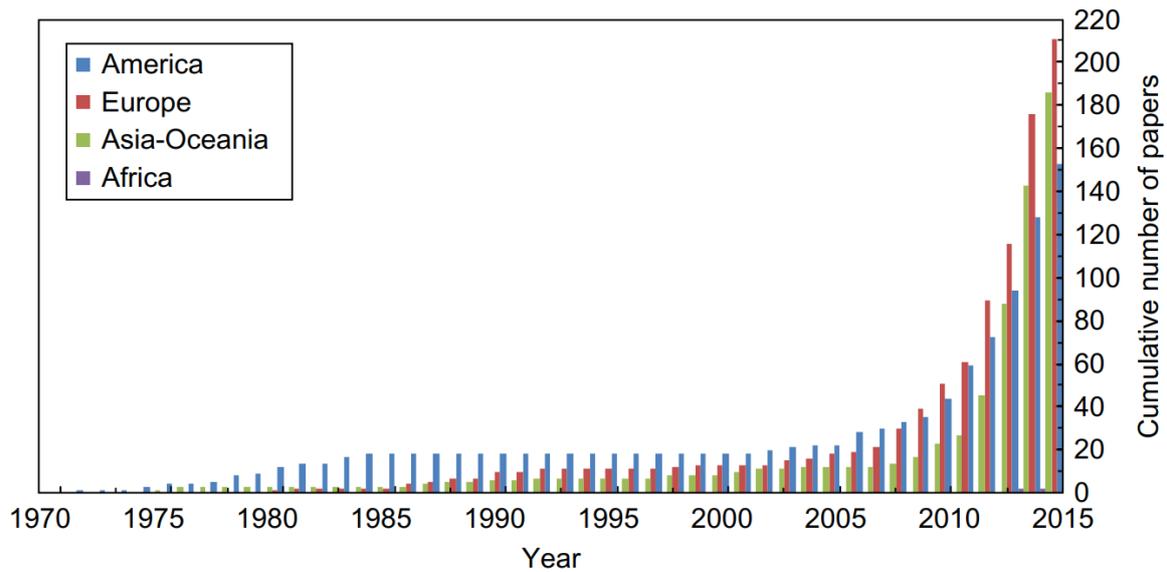


Figure 1. 4 : Le nombre des articles sur l'énergie bleue au cours des années[14].

Tous ces travaux ont été réalisés à l'échelle de laboratoire. En 1997 une entreprise norvégienne Statkraft s'est engagée dans le développement d'une technologie de type PRO (pressure retarded osmosis) à grande échelle. En 2009, l'entreprise a commencé à être opérationnelle avec un plan de production de 10 kW d'électricité [15]. Toutefois, Statkraft a été obligé d'arrêter son projet à cause d'une production d'énergie trop basse qui n'atteignait pas son minimum de rentabilité estimé à 20 W/m² pour la PRO [16][17].

En Europe toujours, la RED a connu un avancement très significatif qui s'est traduit par le lancement d'un projet aux Pays-Bas en 2014, REDSTACK, qui s'est fixé comme objectif d'atteindre les 50 kW [18]. Le minimum de puissance produite pour atteindre la rentabilité du procédé est estimé à 5 W/m² de membranes pour la RED [16][17]. La membrane est dans les faits la partie la plus onéreuse du procédé.

Dans le monde plusieurs projets ont été lancés afin de limiter la consommation d'énergie en couplant les techniques de désalinisation comme l'osmose inverse avec les techniques d'énergie de gradient de sel le RED et le PRO [19]–[22]. Au Japon, un projet Mega-ton Water a intégré le système de PRO dans des procédés de désalinisation d'eau dans le but de réduire la consommation énergétique de la technique (osmose inverse) et les impacts environnementaux [23]. En Corée de sud, le projet Global Membrane distillation, Valuable resource recovery, and Pressure retarded osmosis' project (GMVP) utilise un système hybride (osmose inverse-désalinisation par des membrane-pression osmotique retardées) pour produire de l'électricité tout en produisant de l'eau potable[20].

1.2.1 Le potentiel mondial d'énergie bleue

L'énergie transférable au milieu extérieur et libérée par le mélange de deux solutions de différente concentration est la variation du mélange est la variation d'enthalpie libre ΔG_{mix} qui s'écrit :

$$\Delta G_{mix} = G_{mix} - (G_L + G_H) \quad (1.1)$$

Où G_L , G_H et G_{mix} représentent respectivement l'enthalpie libre de la solution diluée, l'enthalpie libre de la solution concentrée et l'enthalpie libre de la solution du mélange respectivement. Par définition l'enthalpie libre est donnée par :

$$G = \sum_i^N \mu_i n_i \quad (1.2)$$

Où μ_i le potentiel chimique de la $i^{\text{ème}}$ espèce et n_i est le nombre de moles de la $i^{\text{ème}}$ espèce pour un système avec un nombre total de N espèces.

Pour un système donné à une pression P et à une température T, le potentiel chimique d'une espèce i est donné par :

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln(a_i) \quad (1.3)$$

Avec $a_i = \gamma_i x_i$

Où μ_i^* est le potentiel chimique standard, R la constante des gaz parfaits, a_i , γ_i et x_i représentent respectivement l'activité, le coefficient d'activité et la fraction molaire de l'espèce i ;

En utilisant les équations 1.2 et 1.3 l'équation 1.1 devient :

$$\Delta G_{mix} = \sum_i^N G_{i,m} - (\sum_i^N G_{i,L} + \sum_i^N G_{i,H}) \quad (1.4)$$

$$= \sum_i^N ((n_{i,L} + n_{i,H}) RT \ln(\gamma_{i,mix} x_{i,mix}) - (n_{i,L} \ln(\gamma_{i,L} x_{i,L}) + n_{i,H} \ln(\gamma_{i,H} x_{i,H}))) \quad (1.5)$$

Pour chaque nombre de mole n_i , de la $i^{\text{ème}}$ espèce, la concentration molaire est donnée par :

$$n_i = c_i V \quad (1.6)$$

où V est le volume total du système avec un nombre total d'espèces N.

L'équation 1.1 devient :

$$\Delta G_{mix} = \sum_i^N ((c_{i,mix} V_{mix}) RT \ln(\gamma_{i,mix} x_{i,mix}) - (c_{i,L} V_L \ln(\gamma_{i,L} x_{i,L}) + c_{i,H} V_H \ln(\gamma_{i,H} x_{i,H}))) \quad (1.7)$$

Afin de calculer l'énergie maximale théorique exploitable par unité de volume d'eau de rivière, qui est le réactif limitant dans ce processus, on considère que la quantité d'eau douce est infiniment plus petite que celle de l'eau de mer. Sous cette hypothèse l'énergie libérée lorsqu'1 m³ d'eau de rivière de concentration de 1,5 mM en NaCl est jeté dans de l'eau salée à 600 mM est approximativement égale 0.76 kWh [16]. Ceci correspondant à l'énergie hydraulique d'un barrage d'une hauteur supérieure à 250 m [24].

Pour illustrer les ordres de grandeur de puissances récupérables notons que le transfert d'eau du fleuve Amazone seul dans la mer Atlantique se traduit par une puissance théorique d'environ 1 TW. Cela est équivalent à 1000 réacteurs nucléaires. Cette énergie n'est pas exploitée [17]. Au total, environ 2 TW sont disponibles dans le monde à partir des rivières se déchargent dans la mer, dont peut-être 980 GW pourraient être exploités [25]. De plus, les eaux usées et saumures, comme celles extraites des forages pétroliers ou générées par les usines de dessalement, pourraient fournir 18 GW de puissance de gradient de salinité lorsqu'elles sont rejetées dans l'océan[25]. Pour conclure rappelons que ces chiffres sont les puissances maximales récupérables et qu'ils ne tiennent pas compte de l'efficacité de la conversion.

1.2.2 La classification des techniques de l'énergie bleue

Il existe plusieurs classifications pour les technologies d'extraction d'énergie à partir de la différence de salinité, comme par exemple la classification selon le type de transfert d'eau, le type de procédé utilisé et finalement le type de conversion. Nous avons détaillé dans ce paragraphe la classification selon le type de conversion de cette énergie, qui se divise en deux grands groupes : le premier où la conversion est directe, c'est-à-dire que l'énergie bleue se transforme directement en énergie électrique sans l'aide d'un autre procédé de transformation mécanique ou autre via un circuit externe. Pour le deuxième groupe, la transformation se fait par l'intermédiaire d'un circuit externe qui transforme l'énergie de gradient de sel en un autre type essentiellement mécanique avant d'avoir l'énergie électrique. Chacune des deux catégories, directe ou indirecte, présente deux sous-classes suivant l'utilisation ou non de membranes (figure 1.5).

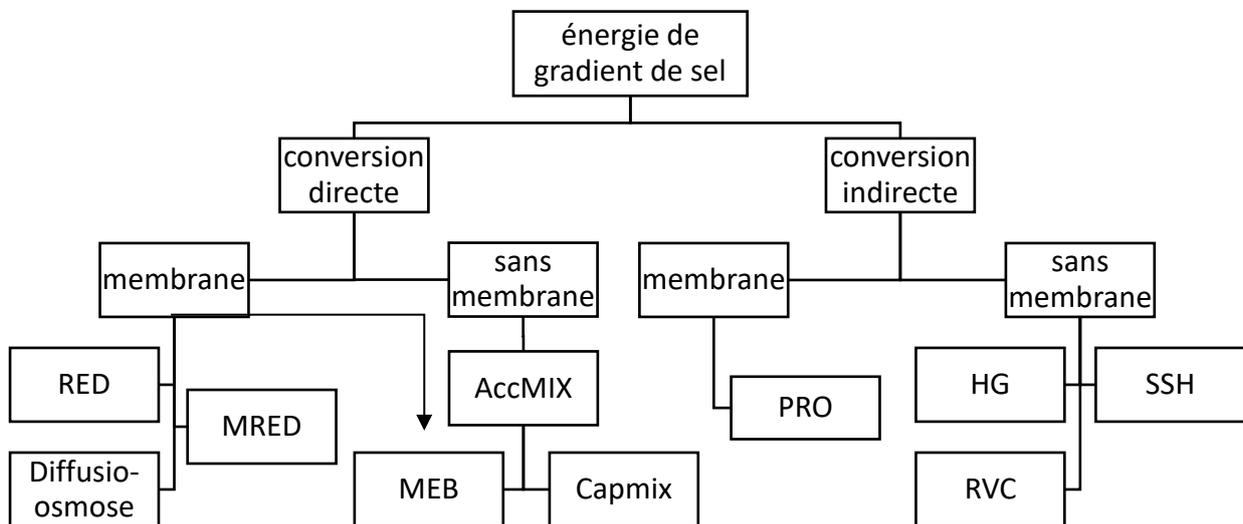


Figure 1.5 : Illustration de classement des types de méthode utilisée pour l'extraction de l'énergie de mélange.

1.2.2.1 La conversion directe :

Dans cette catégorie, la conversion se fait directement vers une énergie électrique via le circuit sans ajout d'autres procédés qui vont engendrer des coûts et des pertes énergétiques supplémentaires. Dans cette catégorie on trouve :

➤ Électrodialyse inverse :

C'est la méthode inverse de la technique de dessalement d'eau de mer - l'électrodialyse- ED. Cette technique, introduite en 1954[6], est basée sur l'utilisation des membranes sélectives séparatrices d'ions (membranes échangeuses d'ion IEM). La conversion de l'énergie chimique contenue dans les mélanges de saumure en un travail utile est réalisée en utilisant la différence de potentiel électrochimique entre les solutions [9] [21]. Lorsque des membranes poreuses fortement chargées et non sélectives sont utilisées, la technique est appelée Diffusio osmose [27].

➤ **L'électrodialyse inverse microbienne (MRED):**

C'est un nouveau système bio-électrochimique qui combine les batteries à bactérie MFC et l'électrodialyse inverse afin d'augmenter la densité d'énergie extraite par les deux techniques en réduisant les coûts et les pertes dans la RED et en limitant les problèmes d'oxydation des matières organiques dans la MFC[28]. Cette technique utilise le gradient de sel comme énergie motrice et l'oxydation bactériale des matières organiques avec la réduction d'oxygène comme des réactions électrochimiques[29].

➤ **Les accumulateurs mixing**

Dans cette technique, introduite la première fois en 2009 par Brigioli et al. [30] la conversion d'énergie se fait directement au niveau des électrodes. Les auteurs utilisent des électrodes capacitives qui permettent de stocker les ions en formant des doubles couches électriques dans l'eau salée et en les extrayant dans l'eau douce. En 2010, Sales et al. [24] ont introduit des membranes échangeuse d'ions dans le système de Capmixing, pour augmenter la densité d'énergie extraite et pour avoir un système similaire à la RED sans avoir besoin de faire des réactions Redox au niveau des électrodes.

En 2011, La Mantia et al.[13] ont remplacé les électrodes capacitives par un système d'électrodes pseudo capacitives qui captent les ions de Na^+ et de Cl^- . Un des avantages de cette technique est la limitation d'autodécharge des électrodes qui se produisait dans le système de Brigioli [31].

La plupart des travaux sur ce type utilisent un système à quatre étapes pour extraire l'électricité à partir des gradients salins, plus de détails sont donnés dans le paragraphe 1.2.3.2.

1.2.2.2 Les technologies par conversion indirecte

Dans cette catégorie, la technologie d'extraction est formée de plusieurs unités. La transformation se fait à l'aide d'un intermédiaire par lequel l'énergie de mélange est convertie en énergie mécanique ou en énergie potentielle avant d'être récupérée sous forme d'électricité. On trouve les techniques suivantes :

➤ **La pression osmotique retardée :**

La pression osmotique retardée PRO peut être décrite comme étant une méthode de désalinisation à contre-courant. Dans la désalinisation, on utilise le procédé osmose inverse qui opère contre la force osmotique. La PRO tire parti de la force osmotique pour produire de l'énergie à partir du mélange d'eau douce et d'eau salée [32]. La différence de potentiel osmotique crée un écoulement d'eau à travers la membrane de la zone la moins concentrée en sel vers la zone la plus concentrée. Cet écoulement alimente une turbine et produit de l'énergie électrique [32].

➤ **Le générateur hydrocratique**

Cette technologie est composée de plusieurs unités : une unité d'injection d'eau douce sur la côte, un tube vertical dans la mer, et un système de conversion d'énergie mécanique en énergie électrique (turbine) [33]. L'eau douce est injectée par le fond du tube sous-marin, et entre en contact avec l'eau salée qui rentre par les ouvertures dans le tube vertical. Le mélange de l'eau

et la montée du niveau d'eau fait tourner une turbine en haut du tube. Finley et al [34] ont montré que le débit total est augmenté grâce à l'énergie de mélange.

➤ **Compression de vapeur inversée**

Cette technique utilise en sens inverse une méthode de désalinisation : la méthode thermique de compression de vapeur. Pour exploiter cette énergie, la méthode se base sur la différence de pression de vapeur des deux solutions d'eau douce et d'eau salée. Les deux solutions sont évaporées dans deux chambres séparées. La pression de vapeur de l'eau salée pousse la vapeur de l'eau diluée qui va passer via une chambre d'évacuation vers une deuxième chambre. Si l'on place une turbine dans le flux de vapeur entre les deux solutions, l'électricité peut être extraite [35].

➤ **Le gonflement et rétrécissement des hydrogels :**

C'est une nouvelle approche pour capturer l'énergie du gradient de salinité, basée sur les propriétés d'expansion et de contraction des hydrogels. Ces hydrogels ont la possibilité d'absorber des quantités très grandes d'eau et de se gonfler. En présence d'eau douce, les hydrogels absorbent de l'eau. Les groupes carboxyliques du polymère forment des liaisons hydrogènes avec les molécules d'eau et provoquent cette adsorption. Ce gonflement va être transformé en énergie potentielle par le biais d'un poids placé en haut des hydrogels [36].

Les polymères gonflés sont ensuite déshydratés en les immergeant dans de l'eau salée. Le changement de pression osmotique et de la neutralisation de la charge de la chaîne de polymère font que l'hydrogel se contracte et que le poids baisse de position. Ces propriétés des hydrogels permettent donc de créer un processus cyclique permettant d'extraire de l'énergie des gradients salins par gonflement et rétrécissement.

1.2.3 Les différentes techniques de l'extraction de l'énergie de gradient de sel

Dans ce paragraphe, nous allons détailler les techniques les plus avancées pour l'extraction d'énergie bleue, qui ont l'efficacité la plus élevée.

1.2.3.1 La pression osmotique retardée :

La première chose à définir avant d'entamer l'explication de cette technique est le concept de pression osmotique.

a. Définition de l'osmose

Lorsque deux solutions de différentes concentrations (différents potentiels chimiques μ) sont séparées par une membrane semi-perméable, le solvant passe d'une façon naturelle de la solution la moins concentrée vers la solution la plus concentrée. La pression osmotique est définie comme étant la pression minimale qu'il faut exercer pour empêcher le passage du solvant de la solution moins concentrée vers la solution la plus concentrée, elle est calculée pour une solution idéale, avec l'équation de Van't Hoff :

$$\pi = i c_j R T \quad (1.8)$$

Avec π La pression osmotique, c_j la concentration molaire du soluté, R la constante des gaz parfaits, T la température et i le facteur de Van't Hoff (le nombre des particules osmotiquement actives dans la solution), qui est exprimé par :

$$i = 1 + \alpha(v - 1) \quad (1.9)$$

Avec α, v sont respectivement le degré de dissociation du soluté et le coefficient stœchiométrique de l'équation de dissociation. Dans le cas de NaCl, $\alpha = 1$ et $v = 2$ donc $i = 2$.

Généralement, l'eau de mer a une concentration de 3 à 4 %, soit approximativement 30 à 40 g/L en NaCl, ce qui correspond à une pression osmotique de 26 à 33 bar à une température de 25°C.

Les saumures, artificielles comme les eaux issues des unités de dessalement ou naturelles comme la mer morte au Proche-Orient et le Grand Lac Salé aux États-Unis, ont des concentrations de NaCl plus élevées (6 à 7 % pour l'eau des unités de dessalement et 24 à 34% pour l'eau des saumures naturelles), et donc une pression osmotique très importante, qui peut atteindre les 290 bar pour la mer morte [8].

Pour expliquer le phénomène d'osmose et de pression osmotique, on prend un tube sous forme de U dans lequel on met deux solutions de concentrations différentes séparées par une membrane semi-perméable ; on pose J_x le flux d'eau traversé la membrane et A_x la perméabilité de la membrane et qui est exprimée par :

$$J_x = A_x(\Delta\pi - \Delta P) \quad (1.8)$$

Quatre cas de figure sont possibles.

$$\Delta P = 0 ; 0 < \Delta P < \Delta\pi ; \Delta\pi = \Delta P ; \Delta P > \Delta\pi$$

Discutons chacun des cas :

- **$\Delta P = 0$:**

Ce cas correspond à la situation où la différence de la pression osmotique est la seule force qui induit le passage du solvant (eau) de la solution la moins concentrée vers la solution la plus concentrée. La pression hydrostatique est de même valeur ou/et nulle pour les deux solutions et la différence de pression osmotique conduit au déplacement de l'eau. On parle en anglais de « Forward Osmosis » (FO). Une différence de pression hydrostatique s'établit.

- **$0 < \Delta P < \Delta\pi$**

L'eau continue à passer vers le côté le plus concentré en augmentant la pression hydrostatique. Le volume de l'eau salée augmente en créant une pression hydrostatique sur ce côté du tube ce qui réduit le flux d'eau. Cette augmentation de volume peut être exploitée pour générer

l'électricité en gardant la pression hydrostatique et la concentration du côté de l'eau de mer constante, c'est le principe de la pression osmotique retardée (PRO).

- $\Delta\pi = \Delta P$

Ce phénomène s'arrête lorsque les deux différences de pression sont égales (osmotique et hydrostatique), par conséquent, le flux d'eau est nul $J_x = A(\Delta\pi - \Delta P) = 0$.

- $\Delta P > \Delta\pi$

Le dernier cas de figure correspond au cas où la pression appliquée du côté d'eau salée est plus grande à la différence des pressions osmotiques) $\Delta P > \Delta\pi$, ce qui implique un flux négatif $J_x < 0$, le phénomène inverse apparaît et l'eau passe du côté le plus concentré vers le moins concentré d'où le nom de l'osmose inverse (RO). L'osmose inverse est utilisée lors de la désalinisation d'eau de mer.

b. L'énergie théorique à extraire par la PRO

Bien que la PRO ait été créée en 1974, il n'y a pas eu de progression significative de cette technologie dans les années récentes. Cela est dû aux faibles valeurs de puissances électriques extraites, au coût de cette technique et au faible développement des membranes étanches aux ions [7].

Dans une unité de PRO, l'eau salée d'une concentration C_H , une pression osmotique π_H est pompée à un débit volumique V_H après un passage dans un échangeur de pression pour avoir une grande pression P_H . Cet écoulement est mis au contact à travers une membrane semi-perméable avec de l'eau peu salée placée avec une faible pression hydraulique P_L . La différence entre la pression osmotique et la pression hydraulique $0 < \Delta P < \Delta\pi$ entraîne un phénomène d'osmose retardée qui crée un flux d'eau avec un débit volumique ΔV . L'eau de la solution la moins concentrée passe vers la solution la plus concentrée. Le débit volumique de cette dernière augmente. La concentration en sel change avec cette augmentation du débit volumique ($\Delta V + V_H$). Une nouvelle solution avec une pression osmotique plus faible que la solution initiale, une concentration plus petite que C_H et une pression hydraulique P_H . Cette nouvelle solution rentre dans une hydroturbine pour générer une énergie mécanique, qui sera transformée par la suite en une énergie électrique par l'intermédiaire d'un générateur comme montre la figure 1.6 [37].

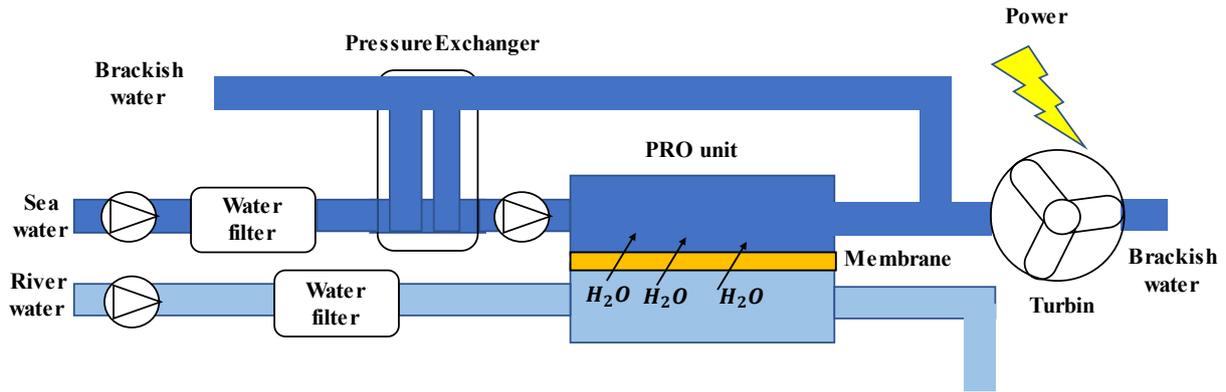


Figure 1. 6: Schéma de fonctionnement d'une unité de PRO.

Expérimentalement, l'énergie produite par l'hydroturbine est égale au produit de la pression de la solution de mélange et son débit volumique.

$$P_{gross} = (\Delta V + V_H) \Delta P \quad (1.9)$$

Avec $\Delta P = (P_H - P_L) \approx P_H$ car $P_H \gg P_L$

Théoriquement, Lee et al [38] ont développé en 1981 un modèle pour estimer l'énergie maximale produite par l'hydroturbine, en se basant sur le flux d'eau qui traverse la membrane et qui est exprimée par l'équation :

$$P_{gross} = J_x \Delta P = A_x (\Delta \pi - \Delta P) \Delta P \quad (1.10)$$

J_x le flux d'eau, A_x la perméabilité de la membrane et $\Delta \pi$, ΔP sont respectivement la différence de la pression osmotique et de la pression hydrostatique au travers de la membrane, P_{gross} la puissance par unité de surface ;

Par un simple dérivée de l'équation (1.10), on trouve que la puissance maximale est atteinte lorsque $\Delta P = \frac{\Delta \pi}{2}$. En remplaçant cette valeur dans l'équation, on trouve :

$$(P_{gross})_{max} = A_x \frac{\Delta \pi^2}{4} \quad (1.11)$$

Pour calculer l'énergie nette, il faut soustraire l'énergie délivrée par l'échangeur de pression :

$$P_{net} = \Delta V P_H$$

La puissance prédite par Lee corrigée de la puissance dépensée pour faire tourner la turbine est atteinte dans le cas où tout le procédé fonctionne avec une efficacité de 100%.

Cependant, plusieurs facteurs influencent l'efficacité d'une telle unité, parmi eux, on peut citer :

- La perte de charge par frottement sur le côté eau salée du perméateur PRO ;
- La perte de charge par frottement du côté eau douce du perméateur PRO ;
- Les inefficacités de tous les composants de pompage et de rotation (hydroturbine-générateur, moteur de la pompe à eau douce, moteur de la pompe à eau de mer et moteur de la pompe de la solution de rinçage) ;

- Tous les apports d'énergie dans le système, y compris ceux destinés à la pressurisation de l'eau douce et de l'eau de mer entrantes et au prétraitement
- Le fait que les membranes actuelles ne sont pas parfaitement semi-perméables.

c. Les membranes dans la PRO

Comme déjà expliqué, la PRO est une technique basée sur des membranes poreuses sélectives qui bloquent les molécules de sel et qui laissent passer que l'eau, avec une taille de pore inférieure à 1nm [17]. Ces membranes ont un rôle déterminant dans l'extraction de l'énergie de mélange des saumures.

Les premières membranes utilisées dans la technique de la pression osmotique retardée ont été créées initialement pour les utilisations dans la RO (osmose inverse). Elles sont composées d'une couche active fine sélective et une autre couche épaisse qui est le support mécanique. Le support mécanique épais est important dans l'osmose inverse car l'apport d'eau se fait perpendiculairement à la membrane et la pression pourrait casser la membrane. Lors du fonctionnement de la membrane en mode PRO, un profil de concentration en sel moins marqué s'établit entre la solution diluée et la solution concentrée. Une partie du gradient se porte dans le support épais ce qui réduit la force de la pression osmotique. On parle de phénomène interfaciaux de polarisation même s'il n'apparaît pas vraiment de charge nette. Ces membranes ont donc été peu à peu abandonnées ou modifiées pour la PRO. Les membranes d'osmose directe (sans support épais) sont aussi utilisées dans l'application PRO. Leur résistance mécanique répond toutefois souvent mal aux exigences de la PRO [39]–[41] même si celles-ci sont plus faibles que celle de la RO.

De façon plus détaillée, on peut citer les membranes TFC (Thin-film composite membranes : Membranes composites à couches minces) qui sont généralement préparées en deux étapes, en faisant d'abord un substrat de membrane poreuse asymétrique, puis en enduisant une fine couche sélective supérieure d'où leur nom de thin film composite (Membranes composites à couches minces). Elles sont largement utilisées dans l'osmose directe et l'osmose retardé sous forme des feuilles plates TFC–PRO flat-sheet membranes [1], [42]. Elles présentent un problème de fragilité contre les pressions utilisées, d'où la nécessité d'utiliser des espaces (spacers en anglais), qui rajoutent des pertes de charge énormes et augmentent les phénomènes interfaciaux de polarisation [39]. Il existe une deuxième famille, qui est la TFC-Hollow fibre membrane (membranes en fibres creuses), qui sont autosupportées et n'ont pas besoin d'un spacer et qui présentent une grande surface [43].

Il existe aussi les membranes de Cellulose triacétate, qui ont été largement étudiées par plusieurs chercheurs pour les applications de FO (osmose directe) puis pour la PRO [44].

Dans le tableau suivant, quelques résultats de PRO au niveau laboratoire sont présentés pour ces types de membranes. L'eau de rivière a une concentration en sel inférieure à 0,06 et l'eau de mer une concentration de 3% [8]. Ces chiffres sont très loin de seuil de rentabilité fixé à 25 W/m² pour la PRO.

Type de la membrane	Pression (Bar)	Puissance (W/m ²)	Reference
RO Aromatic Polyamide hollow membrane	12	0,35	[45]
Modified cellulose acetate membrane	N/A	1,3	[32]
Thin Germany -film composite membrane	12	2,7	[46]
Modified thin-film composite membrane	N/A	5	[32]
Customized TFC hollow fiber membrane for PRO	5	5,7	[43]

Tableau 1. 1 : les puissances obtenues en utilisant différents types de membrane.

1.2.3.2 L'électrodialyse inverse (Reverse electrodyalyse)

C'est la première méthode proposée pour l'extraction de l'énergie bleue en exploitant le potentiel électrochimique en 1954, par Pattle [6], Il s'agit de la technique inverse de l'électrodialyse, qui est utilisée pour l'extraction des ions et des sels d'une solution, notamment dans le dessalement d'eau de mer [47] . Dans l'électrodialyse, deux solutions de concentrations différentes sont injectées d'une façon alternée entre une série de membranes, ces membranes dites échangeuses d'ions ont la possibilité de séparer les ions positifs et les ions négatifs, et l'exploitation de cette séparation se fait au niveau des électrodes où des réactions redox auront lieu.

Pour mieux comprendre comment le procédé d'électrodialyse inverse marche, il faut expliquer quelques notions.

a. Les membranes,

La RED utilise des membranes échangeuses d'ions.

Ces membranes sont classées selon le groupement fonctionnel attaché à la membrane en deux types, les membranes échangeuses d'ions anioniques (AEM) et les membranes échangeuses d'ions cationiques (CEM).

Dans les membranes échangeuses d'ions cationiques, les ions positifs peuvent traverser la membrane, et les ions négatifs sont rejetés grâce aux groupements fonctionnels négatifs attachés au squelette de la membrane de type $-\text{SO}_3^-$, $-\text{COO}^-$, $-\text{PO}_3^-$, $-\text{PO}_3\text{H}^-$ et $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}^-$. A l'inverse dans les membranes échangeuses d'ions anioniques, les ions négatifs peuvent traverser la membrane, et les ions positifs sont rejetés grâce aux groupements fonctionnels positifs attachés au squelette de la membrane de type $-\text{NH}^+$, $-\text{NRH}_2^+$, $-\text{NR}_2\text{H}^+$, $-\text{NR}_3^+$, $-\text{PR}_3^+$ et $-\text{SR}_3^+$ [48]. De plus, selon le type de liaison entre ces groupements avec les membranes, on peut distinguer deux types de membranes, les membranes homogènes où la liaison est chimique et les membranes hétérogènes où la liaison est physique comme il est illustré dans la figure 1.7[49].

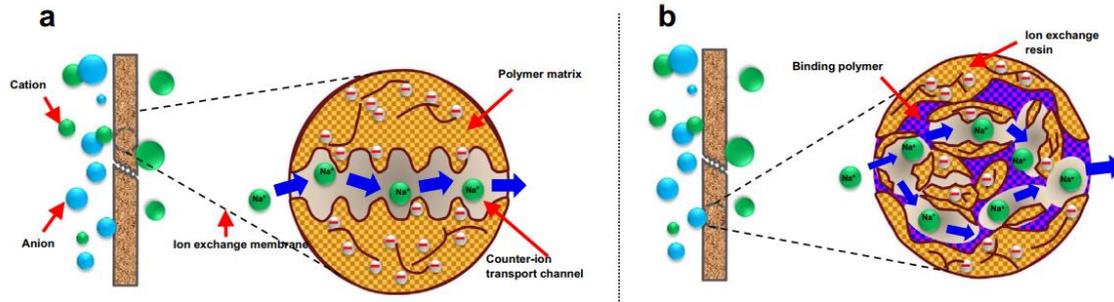


Figure 1. 7 : Schéma de la structure interne d'une membrane échangeuse cationique a)homogène b) hétérogène [49].

Les membranes homogènes sont fabriquées par copolymérisation d'un monomère qui a un groupement d'échange ionique avec des groupes de polymères non fonctionnels ou par un film polymère fonctionnalisé [48]. Ces membranes ont de bonnes propriétés électrochimiques avec une faible résistance ionique ce qui est un critère important pour la RED [50].

Contrairement aux membranes homogènes, les IEM hétérogènes contiennent une résine mélangée au polymère fonctionnel et un liant (polymère support) pour obtenir des membranes renforcées. Elles sont connues pour leurs propriétés mécaniques et stabilités dans les solutions. En revanche, leurs propriétés électrochimiques sont faibles [51].

Chaque membrane échangeuse d'ion est caractérisée par plusieurs paramètres qui déterminent son efficacité dans la RED.

➤ **Le degré de gonflement (SD)**

Le degré de gonflement indique la teneur en eau des membranes. Il est calculé à partir de la différence de poids d'une membrane humide et d'une membrane séchée. Il est calculé avec la formule suivante [52] :

$$SD = \frac{m_{wet} - m_{dry}}{m_{dry}} \times 100\% \quad (1.12)$$

SD est Le degré de gonflement, m_{wet} et m_{dry} sont respectivement la masse de la membrane humide et sèche.

➤ **La capacité d'échange d'ions (IEC)**

La capacité d'échange d'ion IEC est définie comme étant le nombre de charges fixes par unité de masse de la membrane sèche (en équivalent milli par gramme, meq / g). C'est un facteur crucial, qui affecte presque toutes les autres propriétés de la membrane [52]. La capacité d'échange d'ions est déterminée par un titrage dont la méthode est décrite en [52] .

➤ **La densité de charge fixe**

La densité de charge fixe (CD) représente la quantité de groupes de charges fixes par gramme d'eau dans la membrane. La formule suivante exprime la densité de charge fixes (mmol / g H₂O)[52]:

$$CD = \frac{IEC}{SD} \quad (1.13)$$

➤ **Potentiel de Donnan**

L'interaction électrostatique entre les ions et les charges à la surface de la membrane est l'un des mécanismes des membranes échangeuses d'ions retenant les ions. La répulsion des ions en surface est connue par le nom de l'exclusion de Donnan. Si une membrane chargée est mise en contact avec une solution ionique, les ions qui ont la même charge que ceux de la membrane (les co-ions) sont exclus et ne peuvent pas traverser la membrane. On parle d'exclusion de Donnan. Les ions de signe de charge opposée à celle de la membrane (contre-ions) sont capables de traverser la membrane [53].

Lorsqu'une membrane échangeuse d'ions est placée entre deux compartiments qui contiennent des solutions différentes, des flux d'ions et d'eau vont avoir lieu pour mettre en place un équilibre. A l'équilibre, les potentiels chimiques de l'eau est le même de part et d'autre de la membrane, tout comme le potentiel des différentes espèces. Ceci équilibre induit la création d'un potentiel électrique, le potentiel de Donnan, E_{Don} , qui vient compenser le potentiel osmotique.

➤ **La permselectivité :**

La permselectivité représente le pouvoir de sélectivité d'une membrane échangeuse d'ions. C'est une mesure de la capacité de la membrane à repousser les co-ions et à permettre aux contre-ions de passer [52].

La permselectivité (α) a été calculée à partir du rapport du potentiel expérimental ($\Delta V_{mesuré}$) sous un gradient de sel, et le potentiel théorique ($\Delta V_{théorique}$) pour une membrane permselective à 100% [52].

$$\alpha = \frac{\Delta V_{mesuré}}{\Delta V_{théorique}} \times 100\% \quad (1.14)$$

La permselectivité de la membrane diminue généralement lorsque la concentration de la solution saline augmente. Elle est attribuée aux effets interactifs de l'augmentation de la densité de charge fixe (c.-à-d. la teneur en eau diminue en raison du dessalement par osmose) et affaiblit l'exclusion électrostatique en solution concentrée. Ces observations suggèrent que la permselectivité de la membrane doit être influencée à la fois par les propriétés de la membrane (par exemple, capacité d'échange d'ions, charge fixe et degré de gonflement) et par les circonstances environnantes, qui pourraient avoir un impact sur les propriétés de la membrane en retour [49].

➤ **La résistance de la membrane**

La résistance surfacique (R_{mem}) est la résistance de la membrane par unité de surface. Elle dépend généralement de la capacité d'échange ionique et de la mobilité des ions au sein de la matrice membranaire [52].

Cette résistance peut être mesurée par deux méthodes électrochimiques :

- Par chronopotentiométrie : soit en mode courant direct (DC) soit en mode courant alternatif (AC). La méthode en DC est largement utilisée pour la résistance des membranes. La cellule est dans les deux cas équipée d'électrodes faradiques parfaites

qui assurent la conversion ionique-électronique. Ce résultat inclut également la résistance au transport ionique dans les couches aqueuses adjacentes à la surface de la membrane (c'est-à-dire la couche de diffusion et la double couche électrique). Un courant est appliqué à la cellule, le potentiel est mesuré. La résistance de la membrane représente la pente entre le potentiel et la densité de courant. [53] [54].

- Par spectroscopie d'impédance électrochimique : cette méthode utilise une série de fréquences pour évaluer la contribution de chaque composant dans la cellule. La résistance de la membrane peut être extraite de la mesure de la résistance haute fréquence [56].

b. Le procédé de l'électrodialyse inverse :

Une unité de RED typique est présentée sur la figure 1.8 [57]. Elle se compose d'une membrane cationique CEM, d'une membrane anionique AEM séparées par deux compartiments où de l'eau salée et l'eau douce s'écoulent. Dans ces compartiments un espaceur est placé (spacer en anglais) pour contrôler la distance entre les membranes. Plusieurs unités de RED sont mises en série dans une cellule. Le courant ionique est converti en un courant électronique par des réactions d'oxydations et de réductions sur les électrodes qui ferment la cellule.

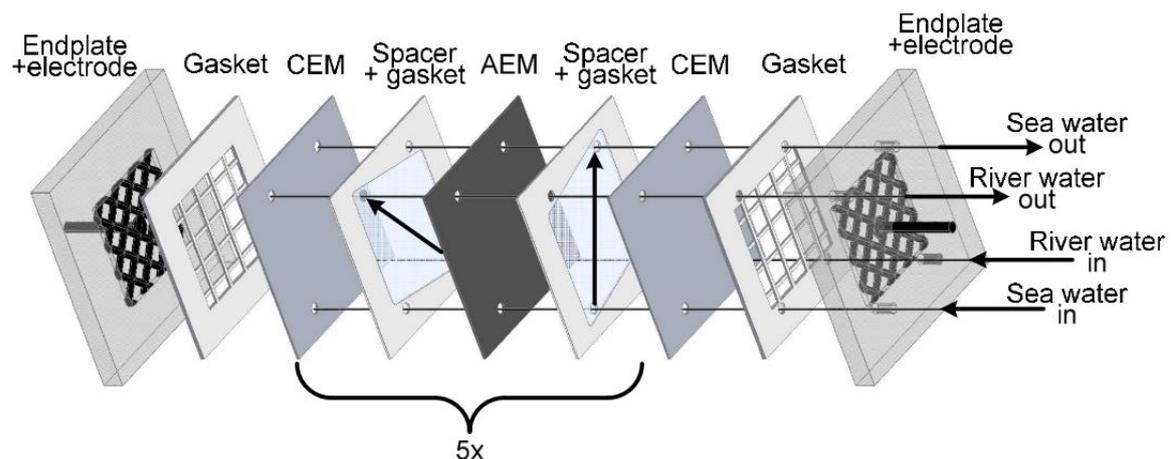


Figure 1. 8 : Schéma représentatif d'une cellule typique utilisée dans la RED[57].

Le procédé d'électrodialyse inverse fonctionne par séparation d'ions. L'eau salée et l'eau douce sont injectées d'une façon alternée entre deux membranes échangeuses d'ions AEM et CEM. Du fait du gradient de sel, les contre-ions peuvent pénétrer sélectivement les membranes échangeuses d'ions chargées (IEM), c'est-à-dire les anions pour AEM et les cations pour CEM, mais les co-ions sont exclus du fait de l'exclusion de Donnan.

Par conséquent, la différence de concentration ionique à travers les IEMs crée des flux d'ions et établit un potentiel électrochimique. La neutralité de la charge est maintenue par le transport simultané de cations et d'anions vers les compartiment adjacents (figure 1.9). Le flux dans les compartiments assure que le gradient est constamment renouvelé. Aux électrodes d'extrémité, un couple redox réversible dans des solutions dite solutions d'électrolyte de rinçage (ERS) convertit la différence de potentiel créée en courant électrique, et un travail utile est produit au niveau de la charge externe [58]. Les contre-ions (Na^+ dans la figure 1.9) qui traversent les dernières membranes ne sont pas impliqués dans ces réactions faradiques.

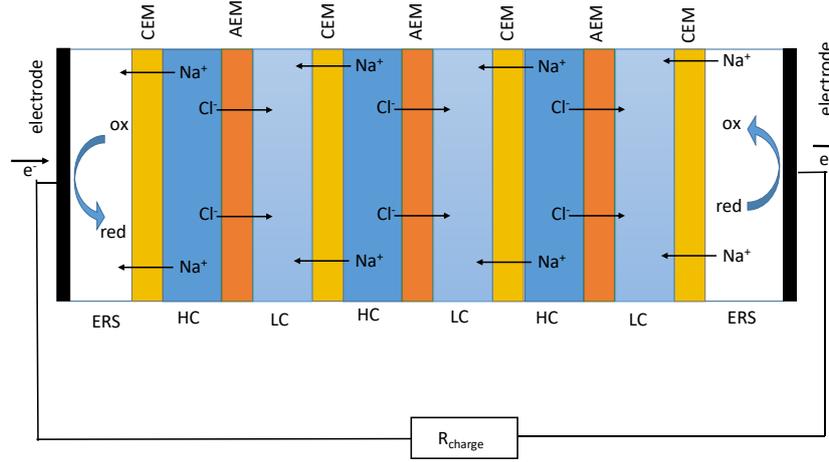


Figure 1. 9 : Schéma représentatif de mode de fonctionnement d'une cellule RED.

La force motrice théorique générée par les membranes peut être calculée sur la base de l'égalité des potentiels chimiques [52] :

$$E_{emf} = \frac{2N\alpha}{zF} \ln \left(\frac{a_H}{a_{LC}} \right) \quad (1.15)$$

Où α est la permselectivité moyenne de la membrane d'une paire de membrane échangeuse anionique et cationique (sans dimension), N est le nombre de paires de membranes (sans dimension), R est la constante de gaz ($8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T est la température (K), F la constante de Faraday (965485 C/mol), z la valence des ions (1 pour Na^+ et Cl^-), a_{HC} et a_{LC} sont les activités des solutions concentrée et diluée respectivement mol/L).

Le courant électrique est calculé selon les lois d'Ohm:

$$I = \frac{E_{emf}}{R_{Cell} + R_{Load}} \quad (1.16)$$

Où I le courant en (A), et R_{Load} la résistance externe, et R_{Cell} la résistance interne de la cellule.

Donc, la puissance extraite dans la charge externe est exprimée par la formule :

$$P = I^2 \cdot R_{Load} \quad (1.17)$$

$$P = \left(\frac{E_{emf}}{R_{Cell} + R_{Load}} \right)^2 R_{Load} \quad (1.18)$$

E_{emf} est la force électromotrice en (V), R_{cell} et R_{Load} en (Ω) et P en (W),

Dans la pratique, on cherche à mesurer la puissance P_{gross} par unité de la surface A de membrane en W/m^2 .

$$P_{gross} = \frac{P}{2AN} \quad (1.19)$$

La puissance maximale peut être atteinte lorsque la résistance de la charge est égale à la résistance interne de la cellule[52].

$$(P_{gross})_{max} = \frac{E_{emf}^2}{4R_{cell}} \quad (1.20)$$

L'efficacité représente la totalité d'énergie capturée par rapport à l'énergie théorique de Gibbs libérée durant le mélange des deux solutions [49]:

$$\eta = \frac{P}{Q\Delta G_{mix}} \quad (1.21)$$

Avec Q le débit volumique (m^3/s) de la solution diluée.

Dans le cas d'une RED réelle, plusieurs facteurs entrent en jeu et diminuent la puissance extraite. Ces pertes très significatives sont généralement dues aux interfaces membrane-solution et aux pertes hydrauliques.

La force motrice E_{emf} n'est pas directement mesurable : on peut seulement mesurer la différence de potentiel en mode circuit ouvert E_{OCV} au niveau des électrodes.

$$E_{emf} = E_{OCV} - (R_{cell})I \quad (1.22)$$

La résistance interne de la cellule comprend une partie ohmique et une partie non ohmique.

La partie ohmique s'écrit [59] :

$$R_{ohmique} = \frac{N}{A} \left(\frac{R_{CEM}}{(1-\beta)} + \frac{R_{AEM}}{(1-\beta)} + \frac{R_H}{p^2} + \frac{R_L}{p^2} \right) + R_{elec} \quad (1.23)$$

p représente la porosité du spacer et β est le facteur qui représente l'aire masquée par le spacer. N le nombre de paires de membranes, A la surface effective de la membrane (m^2), R_{AEM} , R_{CEM} , R_H et R_L , sont les résistances de la membrane échangeuse anionique, cationique, la solution salée et la solution diluée en ($\Omega.m^2$) respectivement, R_{elec} la résistance des électrodes (Ω).

L'autre résistance dite non ohmique représente la contribution du comportement non-uniforme des ions dans la solution et la membrane. Elle comprend la résistance R_{BL} due au changement de la concentration en ions dans la couche de polarisation proche des membranes [60]. Au voisinage d'une membrane échangeuse d'ion cationique, la concentration en ions Na^+ au voisinage de la membrane est plus grande que celle du volume adjacent si le volume contient une solution concentrée. Cette résistance dépend de la géométrie de la surface de la membrane et de la vitesse d'écoulement.

Elle est principalement présente dans les membranes sélectives, au niveau de la couche limite de diffusion à l'interface membrane-solution.

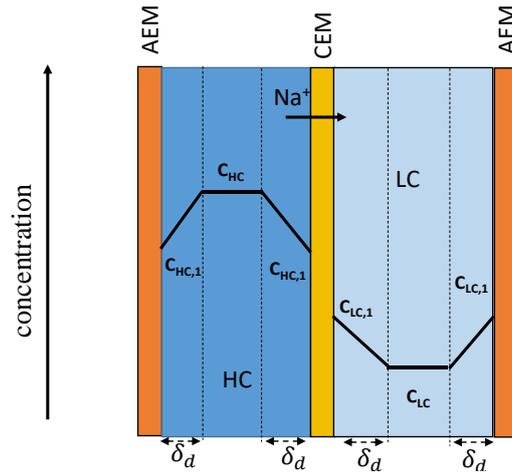


Figure 1. 10 : Illustration du gradient de sel au niveau de la couche limite qui cause la résistance non ohmique R_{BL} .

Ce phénomène est connu sous le nom de la concentration de polarisation, expliqué et modélisé par Lacey [9].

La résistance non ohmique comprend aussi la résistance $R_{\Delta C}$ due au changement de la concentration de la solution entre l'entrée et la sortie [26]. La concentration en sel au niveau de l'entrée pour l'eau douce est plus faible que la concentration au niveau de la sortie en raison du transfert des ions de la solution concentrée vers la solution diluée. La solution concentrée a du fait du même mécanisme une concentration plus grande à l'entrée qu'à la sortie.

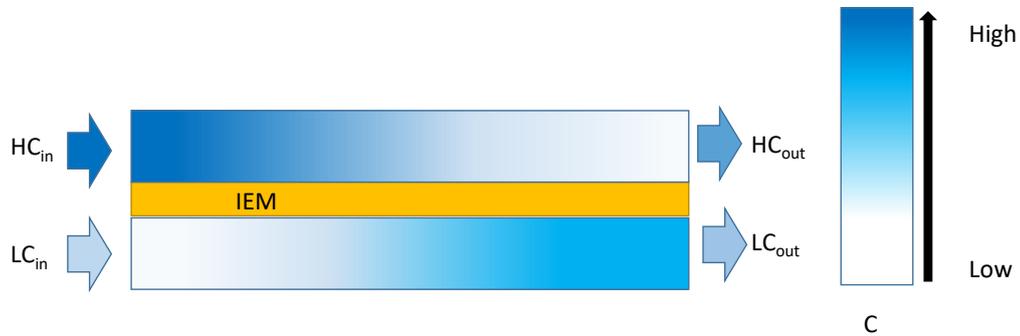


Figure 1. 11 : Illustration du gradient de sel le long des compartiments de l'eau salée et l'eau douce qui cause la résistance non ohmique $R_{\Delta C}$.

Ce gradient de sel qui est parallèle à l'écoulement est dû principalement à la non homogénéité du mélange à l'intérieur des compartiments, il dépend de la géométrie du compartiment, du débit et de l'espace inter membranaire et de l'importance des flux latéraux.

La contribution de $R_{\Delta C}$ (Ω) peut être estimée à partir de l'estimation de la concentration de la sortie et de la moyenne entre le potentiel à l'entrée et le potentiel à la sortie.

Les concentrations aux sorties sont exprimées par Vermaas et al. [26].

$$C_{L,s} = C_{L,in} + \frac{J.L}{F.Q_L} \quad (1.24)$$

$$C_{H,s} = C_{H,in} - \frac{J.L}{F.Q_H} \quad (1.25)$$

La résistance $R_{\Delta c}$ est exprimée par le rapport entre le potentiel moyen entre l'entrée et la sortie et le courant [57]:

$$R_{\Delta c} = \frac{N\alpha RT}{2I.F} \ln \left(\frac{\Delta y_L}{\Delta y_H} \right) \quad (1.26)$$

$$\text{Avec } \Delta y_L = 1 - \frac{J.L}{F.Q_L.C_L} \text{ et } \Delta y_H = 1 - \frac{J.L}{F.Q_H.C_H} \quad (1.27)$$

α est la permselectivité apparente, R est la constante de gaz universelle (8,314 J/ mol/ K), T est la température absolue (K), F est la constante de Faraday (96485 C/mol), J le courant par unité de surface (A/m²), Q est le débit de l'eau d'alimentation par compartiment et par unité de longueur L (m) en (m² /s), C_i , est la concentration d'entrée des eaux d'alimentation (mol/m³) avec les indices L et H se réfèrent respectivement à l'eau de rivière et à l'eau de mer et les indices in et s représentent respectivement l'entrée et la sortie.

Un autre phénomène très important qui limite l'efficacité de la technologie est les pertes visqueuses. Il faut prendre en compte les pressions hydrostatiques lors du pompage au travers des canaux et les pertes dans la pression au travers du compartiment des alimentations, qui sont très significatives et qui dépendent très fortement de la géométrie de la cellule et du matériau qui remplit l'espace entre les compartiments [57]. La puissance perdue s'exprime en fonction de la chute de pression ΔP et du débit volumique Q_i :

$$P_{loss} = \Delta P_L Q_L + \Delta P_H Q_H \quad (1.28)$$

En soustrayant ces pertes, l'équation de la puissance devient :

$$P_{net} = P - P_{loss} = \left(\frac{E_{OCV}}{R_{cell} + R_{charge}} \right)^2 R_{charge} - P_{loss} \quad (1.29)$$

c. Les composantes de la RED et leurs influences

➤ Le spacer : (l'espaceur en français)

Le spacer est le composant qui contrôle la distance entre les membranes échangeuses d'ions, et l'écoulement, il est fait de matériaux polymériques tissés ou extrudés, tels que le polypropylène, le polyamide et autres (figure 1.13.B [61]). Les spacers spéciaux sont faits d'un matériau conducteur d'ions afin de diminuer sa résistance électronique et augmenter la puissance électrique [55]. La distance intermembranaire (l'épaisseur du « spacer ») a été étudiée par Vermaas et al.[26]. Ils montrent qu'un bon compromis entre pertes visqueuses et résistance interne est obtenu pour des épaisseurs de « spacers » de l'ordre de 100 microns. Cette distance est assez critique. Si des épaisseurs de 300 microns d'épais sont utilisées la puissance chute d'un facteur 2 du fait de l'augmentation de la résistance interne. Si des « spacers » de 50 microns sont utilisés la puissance chute d'un facteur 2 du fait des pertes hydrodynamiques. La figure 1.12 représente les valeurs des puissances théoriques estimées en utilisant l'équation 1.20.

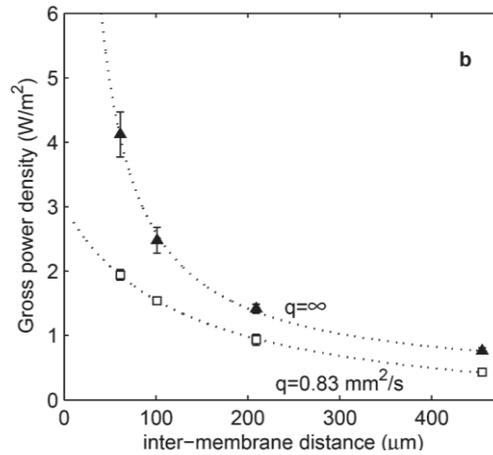


Figure 1. 12 : L'effet de l'épaisseur du spacer sur la puissance extraite globale pour des débits par unité de la largeur du compartiment[26].

Pour diminuer l'influence du « spacer », Vermaas et al [57] ont proposé récemment d'utiliser des membranes échangeuses d'ions profilées et ont créé des membranes hétérogènes avec des micro-canaux déjà dessinés dans les membranes échangeuses d'ions (fig 1.13 C, 1.13.D);

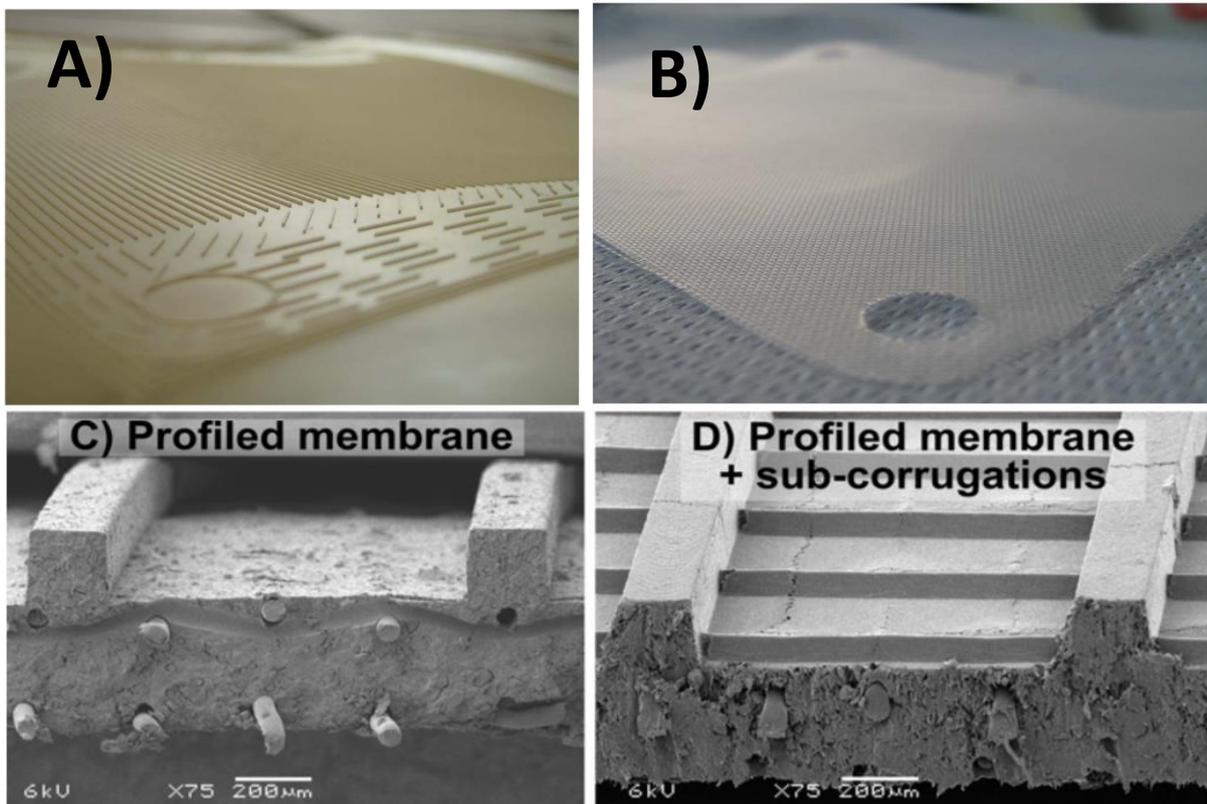


Figure 1. 13 : Photo de :A) membrane profilée B) spacer. Photo par microscope électronique à balayage C) d'une membrane profilée D) d'une membrane profilée avec des ondulations. A partir de [57], [61], [62].

Ces membranes permettent de diminuer la résistance ohmique d'environ 30% et ainsi de diminuer les pertes hydrauliques. Toutefois l'effet de la couche limite est plus important et les performances ne sont pas modifiées de façon très significative (cf fig 1.14 b) [57].

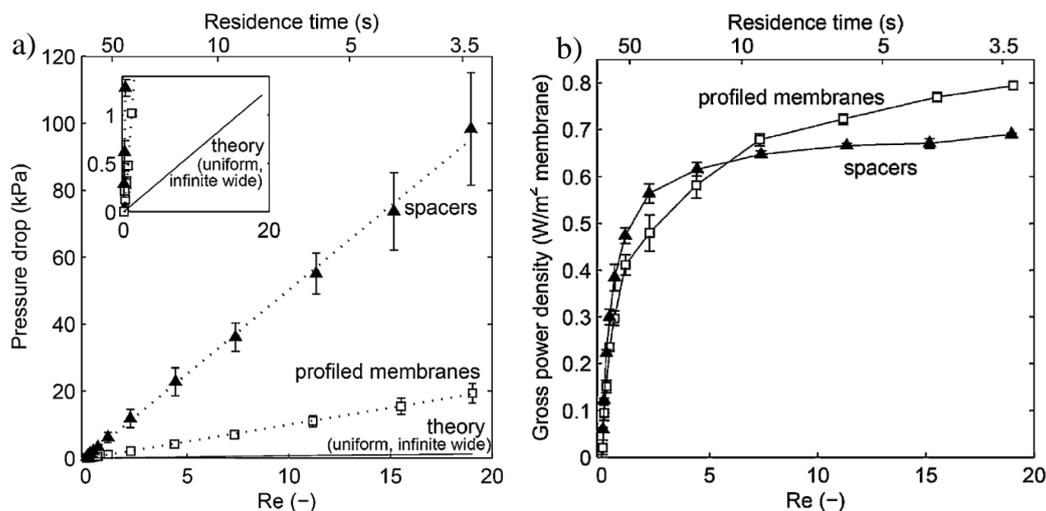


Figure 1. 14 : l'effet de la membrane profilée par rapport la cellule avec un spacer sur a) la perte de pression b) la puissance globale[57]. Ces graphes reportent une puissance nette extraite . **Ils reportent des chiffres faibles mais dans les faits ces chiffres sont parmi les plus important de la littérature qui cache souvent une grande partie des pertes.**

Le problème de la résistance non-ohmique est diminué en ajoutant des micro-ondulations telles que des structures à chevrons, sur la surface de la membrane (figure 1.13), qui assurent plus de mélange au niveau de l'interface et aussi rendent les pertes hydrauliques moins importantes dans les compartiments de l'alimentation [62].

➤ Les membranes

Les membranes ont été déjà décrites précédemment, elles sont le cœur de la RED, leurs épaisseurs, résistances ou permselectivités sont les éléments principaux pour la quantité d'électricité extraite et pour l'efficacité d'une cellule de RED,

Le tableau 1.3 suivant présente quelques membranes avec leurs propriétés, et la figure 1.15 montre la puissance prédite sur base des données expérimentales. On peut remarquer qu'il faut trouver un compromis entre les différents paramètres des membranes et les autres composantes, avec une résistance faible et une grande permselectivité pour des spacers de faible épaisseur, une densité de puissance de 5 W/m² peut être atteinte [63]. **Ces puissances ne sont pas les puissances extraites mais des puissances maximales théoriques. Elles ne prennent pas en compte les résistances non ohmiques, les pertes visqueuses ni la réalisation de la cellule. Ce chiffre est donc très exagéré.**

	Membrane	IEC (meq/g)	α (%)	R ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	SD (%)	Epaisseur (μm)	
CEM	Fumasep	FKE	1,36	98.6	2.46	12	34
		FKD	1,14	89.5	2.14	29	113
	Neosepta	CM-1	2,30	97.2	1.67	20	133
		CMX	1,62	99	2.91	18	164
	Selemion	CMV	2.01	98.8	2.29	20	101

	Ralex (heterogene)	CMH- PES	2.34	94.7	11.33	31	764
AEM	Fumasep	FAD	0.13	86.0	0.89	34	74
	Neosepta	AM-1	1.77	91.8	1.84	19	126
		AND	3.02	88.9	0.70	43	163
		AFX	1.25	90.7	2.35	16	134
	Selemion	DSV	1.89	89.9	1.03	28	121
APS		0.29	88.4	0.68	147	138	
	Ralex (hétérogène)	AMH- PES	1.97	89.3	7.66	56	714

Tableau 1. 2 : Les propriétés de quelques membranes IEM utilisées dans la RED[63].

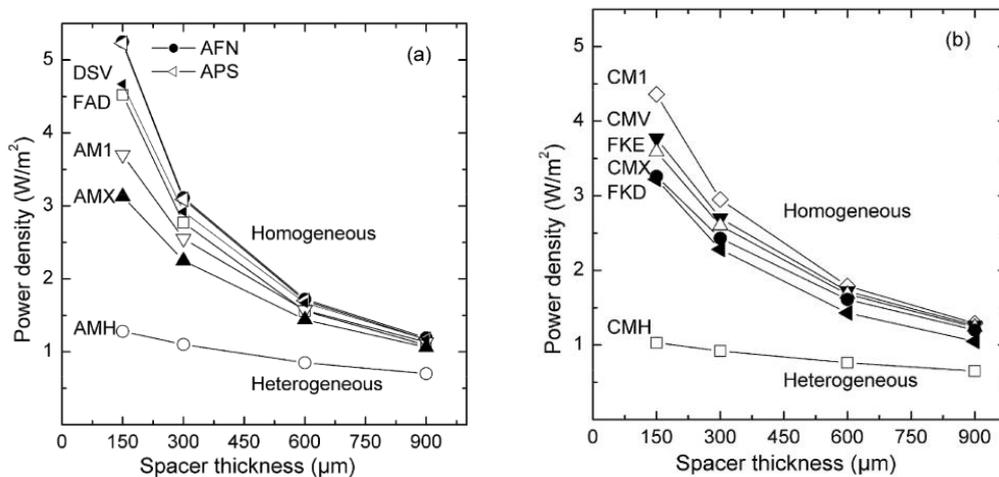


Figure 1. 15 : L'effet de type de membrane et de l'épaisseur du spacer sur la puissance extraite globale dans le cas de a) les membranes anioniques b) les membranes cationiques[63]. Ces valeurs sont obtenues pour une solution concentrée de 29.2 g.L⁻¹ et une solution diluée de 2.92 g.L⁻¹. Les résistances non ohmiques ne sont pas prises en compte dans le calcul de puissance. La résistance des compartiments où circulent les saumures est prise en compte.

L'augmentation du nombre des paires de IEMs augmente le potentiel mesuré aux électrodes en mode circuit ouvert E_{OCV} , mais cette variation n'est pas linéaire. Augmenter le nombre de membranes ne permet donc pas d'augmenter l'efficacité énergétique. Rappelons que les pertes hydrauliques varient elles linéairement avec le nombre de membranes [64], [65].

➤ Les alimentations :

Les propriétés de l'alimentation jouent un rôle très important dans la puissance extraite. En effet, la concentration, la température et le débit d'écoulement peuvent augmenter ou diminuer l'efficacité d'une cellule d'électrolyse inverse.

Le débit d'alimentation influence le profil de concentration au niveau des compartiments, il affecte le gradient de sel et la résistance liée au changement de la concentration le long de la direction de l'écoulement. Vermaas et al.[26] ont étudié cet effet, en jouant sur le débit par unité de longueur de la cellule (figure 1.16), et ils ont trouvé qu'à faible débit, la résistance non-ohmique est dominante. Lorsque le débit est augmenté, cette résistance diminue car il y a plus

de mélange et moins de variation de la concentration en saumure entre le haut et le bas de la cellule. Rappelons qu'une augmentation de débit implique une augmentation des pertes visqueuses et donc une perte dans la puissance nette [26]. Un compromis est donc nécessaire.

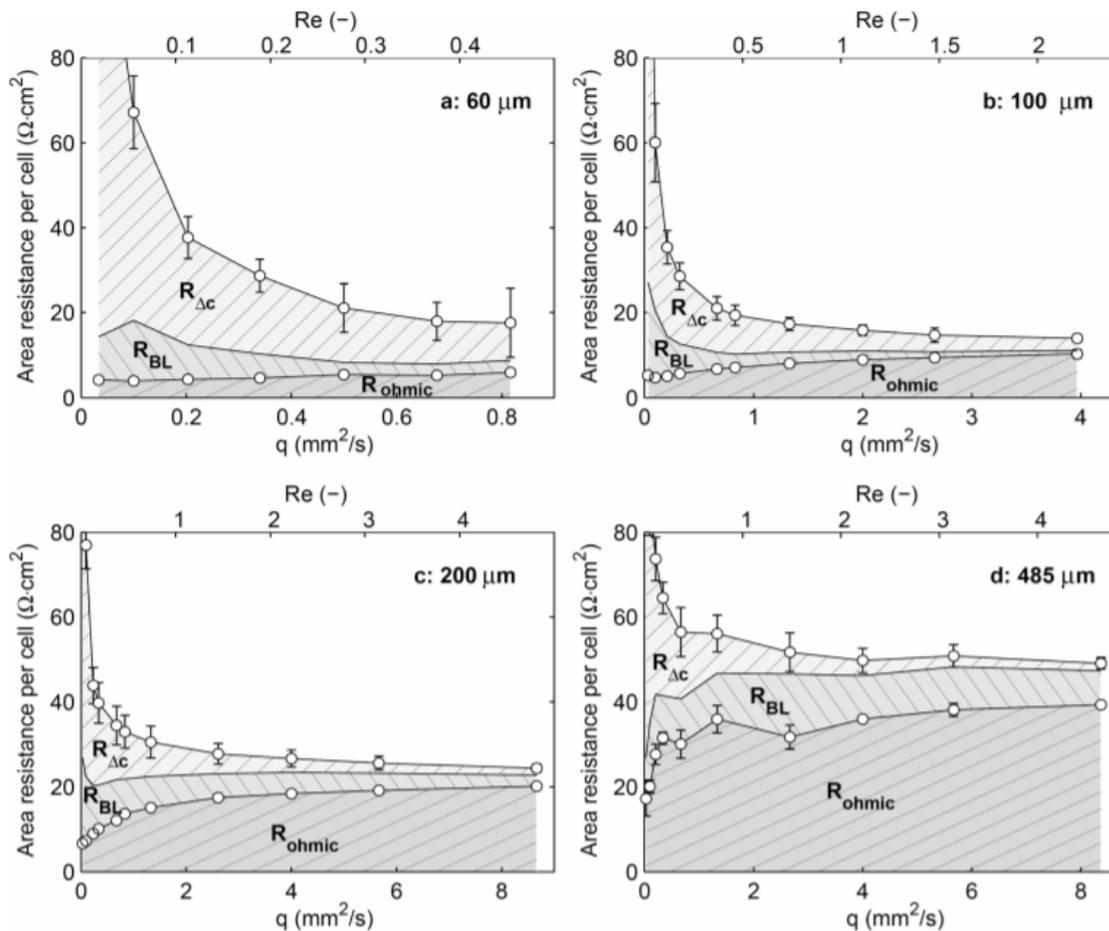


Figure 1. 16 : L'effet du débit par unité de la largeur sur les différentes résistances et différentes épaisseurs du spacer sur la puissance extraite globale [26].

Les concentrations des deux solutions d'eau salée et d'eau douce sont la force motrice de la membrane. Il est important d'utiliser un gradient important. Toutefois, la concentration en sel de l'eau de rivière ne peut pas être trop faible car cela augmente de façon importante la résistance interne de la cellule. Dans la plupart des applications de la RED, les chercheurs utilisent les concentrations de 3% pour l'eau de la mer et 0,05-0,1 % pour les solutions d'eau douce ; mais pour avoir une puissance plus grande, d'autres concentrations ont été testées, la figure 1.17 montre ces résultats [49]. **Il faut juste noter que la plupart de ces puissances sont estimées en utilisant l'équation 1.20, cependant, dans le cas pratique, ces chiffres restent loin de la réalité à causes des pertes hydrauliques et des résistances non ohmiques réelles qui ne sont pas mesurables directement. L'estimation faite (équation 1.26) reste une estimation théorique.**

Daniilidis et al.[66] ont rapporté que la densité de puissance augmente progressivement avec le gradient de salinité, et pouvant atteindre $3.8 \text{ W} / \text{m}^2$ en utilisant de l'eau douce (0,01 M NaCl) et de la saumure concentrée (5 M NaCl) à 25°C . Ce levier a ses limites car la permselectivité

de la membrane a tendance à diminuer dans la saumure concentrée, ce qui limite l'amélioration de la production d'électricité[66].

Daniilidis a aussi étudié l'effet de la température, qui est présente dans l'équation de la force motrice et qui joue aussi un rôle important dans la conductivité des deux solutions et dans les résistances des membranes. Ils ont été capables de doubler la puissance atteinte par le gradient 5 M-0,01M, en passant de 25°C à 60 °C [66] (figure 1.17) .

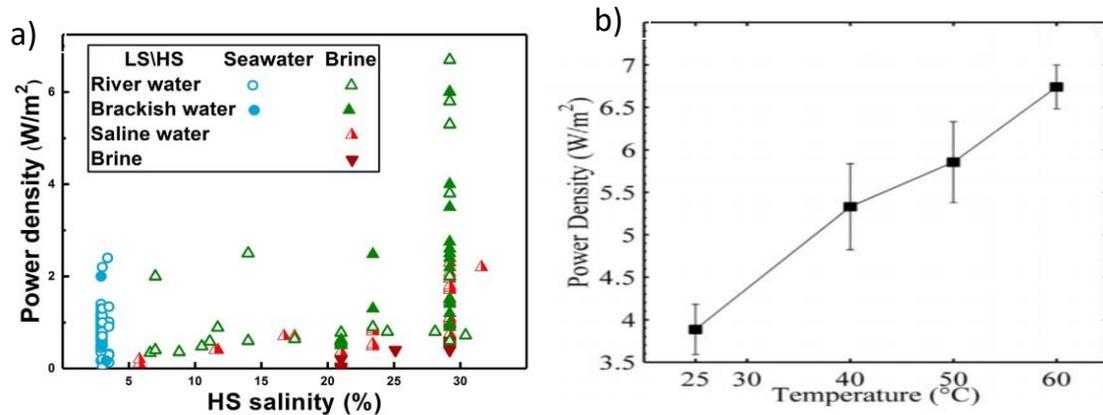


Figure 1. 17 : a) Les différentes puissances maximales (non puissances nettes) obtenues dans la littérature pour des couples eau salée/eau douce [49] b) l'influence de la température sur la puissance pour une solution de 5M-0,01M[66].

➤ Les électrodes

Dans la RED, la récupération d'énergie se fait par le biais des réactions faradiques au niveau des électrodes qui convertissent le courant ionique en courant électronique. De nombreuses électrodes ont été testées durant ces dernières années, et on peut distinguer trois types :

- Les électrodes inertes avec les couples redox homogènes et réversibles :

Les électrodes sont inertes de type Ru-Ir, Ti-Pt ou carbone placées dans une solution d'électrolyte de rinçage, qui contient le couple d'ions redox, comme $\text{FeCl}_2/\text{FeCl}_3$, $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6/\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, $\text{Fe}(\text{III})\text{-EDTA}/\text{Fe}(\text{II})\text{-EDTA}$ [57], [67], [68].

Ces électrodes présentent l'avantage de la réversibilité et d'un faible coût. Cependant, elles ne fonctionnent pas dans certaines gammes de pH. Des problèmes de la stabilité avec lumière sont aussi reportés pour les complexes de Fer.

- Les électrodes inertes avec des réactions faradiques différentes :

Les réactions faradiques ne sont pas les mêmes au niveau des électrodes inertes qui sont à nouveau de type Ru-Ir, Ti-Pt ou carbone. Les solutions redox sont de type Na_2SO_4 ou NaCl [63] et elles impliquent la formation de gaz (par exemple, génération de H_2 , Cl_2 ou O_2) lors des réactions faradiques (par exemple, le fractionnement de l'eau). De tels systèmes d'électrodes présentent généralement des pertes de tensions élevées du fait de la génération de gaz. Des dispositifs supplémentaires sont nécessaires pour la collecte des gaz toxiques.

- Électrodes non inertes

Les électrodes dans ce type de cellule participent aux réactions redox par exemple :

- Ag/AgCl avec ERS en NaCl [69], [70].
- Cu avec une ERS de Na₂SO₄ [6].
- Zn électrodes ERS de ZnCl₂ solution [71].

Elles ont été abandonnées, car ces électrodes se consomment lors du fonctionnement de la cellule. Il est nécessaire de les changer périodiquement.

En résumé, la RED est une technique qui a connu le plus d'avancement et d'intérêt durant ces dernières années surtout en Europe, avec le développement et l'optimisation de chaque élément de ce procédé.

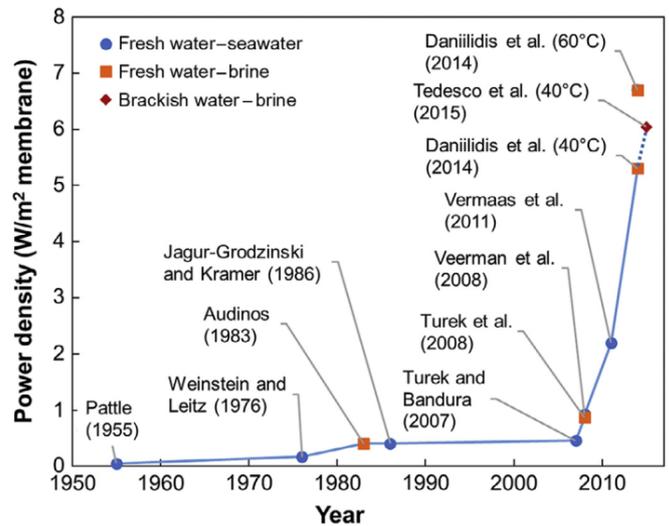


Figure 1. 18 : Un graphique représentatif de l'évolution de la puissance dans la RED. Ces graphes reportent des puissances maximales et non des puissances nettes [58].

À grande échelle, plusieurs facteurs rentrent en compte : le pompage pour amener les deux sources d'eau, la durée de vie des membranes, le risque d'encrassement (fouling) des membranes et de colmatage des compartiments d'eau d'alimentation. Ces deux derniers points causent une augmentation de la résistance électrique et de la résistance hydrodynamique. L'encrassement de la membrane est dû aux espèces présentes naturellement dans les eaux de rivières et des océans, et qui sont divisées en 4 types : substances inorganiques, substances organiques, encrassement biologique et ions multivalent [72]. Il faut donc prévoir une unité de traitement avant l'unité de la RED, ce qui consomme plus d'énergie et diminue la puissance extraite.

Pour conclure ce paragraphe rappelons que le meilleur résultat de puissance nette reportée à ce jour est celui de Vermaas [26] et il correspond à 1.15 W/m² pour un gradient de 30 ce qui est en dessous de la rentabilité économique du procédé. Cette puissance est obtenue avec un contrôle très précis de l'espacement entre membranes. La plupart des autres études ne mettent pas en jeu des mesures sur des cellules mais exploitent des mesures de caractéristiques plus ou moins fiables.

1.2.3.3 Les accumulateurs mixing

L'Accmixing est une technique qui se base sur la capture des ions présents dans les solutions salines. Cette technique fonctionne en sens inverse de la technique de désalinisation connue sous le nom de la dé-ionisation capacitive. C'est une technique récente introduite la première fois en 2009 par Brogioli [12].

Contrairement aux autres techniques déjà présentées, dans les acc-mixing, l'eau de rivière et l'eau de mer ne sont pas injectées dans la cellule en même temps : elles sont injectées l'une après l'autre dans un mode de fonctionnement cyclique (toutes les accmixing fonctionnent par cycle). La première étape est l'introduction de l'eau salée pour capter les ions par les électrodes, Cette étape est ensuite suivie par l'injection d'eau douce pour désorber les charges stockées.

Il existe trois types d'accumulateur, dans les deux premiers, les électrodes sont capacitatives et l'adsorption des ions se fait par des forces électrostatiques (c'est le capmix avec l'expansion de la double couche capacitive [12], et le potentiel de Donnan capacitive (CDP) [24]). La troisième introduit des réactions électrochimiques pour capter les charges connue sous le nom des batteries en entropie de mélange (MEB) [13].

A) Capmix

La première méthode est la capacitive mixing (Capmix) de Brogioli. Elle utilise en sens inverse la méthode de désionisation capacitive (CDI). La CDI enlève le sel par le biais d'un courant électrique appliqué à des électrodes capacitatives [74]. Cette méthode présente l'avantage de ne pas utiliser de membranes, l'extraction d'énergie se fait directement par les électrodes placées dans les solutions salines. Pour se faire, un cycle de quatre étapes a été mis en place (figure 1.19):

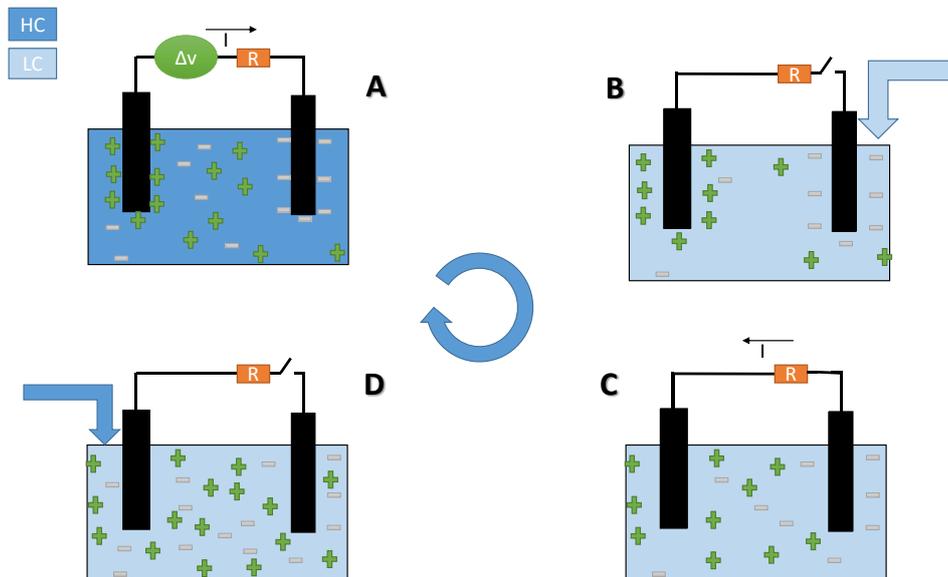


Figure 1. 19: Schéma du procédé du Capmixing. A : Les deux électrodes capacitatives sont immergées dans la solution concentrée de sel et un courant (tension) est appliqué par l'intermédiaire d'une source d'énergie externe. B : La solution concentrée est remplacée par l'eau douce en circuit ouvert. C : Le circuit électrique est fermé. D : L'eau douce est remplacée par l'eau salée pour former un cycle fermé.

Initialement, deux électrodes poreuses sont placées dans l'eau salée et chargées par un générateur externe, en appliquant une différence de potentiel E_{ext} . Une charge q apparaît sur les

électrodes, elle est compensée par une double couche d'ions qui se forme au voisinage de la surface des pores de l'électrode. Dans la deuxième étape (B), on remplace la solution concentrée par la solution diluée en circuit ouvert. La charge aux bornes des électrodes q reste conservée, le potentiel de cellule croit. En effet, la longueur de Debye augmente ce qui entraîne une expansion de la double couche et une diminution de la valeur de la capacité du pseudo-condensateur. (Nous présentons plus loin en détail les équations du potentiel de cellule). La phase C est la phase de l'extraction de l'énergie libérée du mélange. En fermant le circuit, le courant circule dans la résistance externe en sens inverse du courant initial en libérant les ions dans la solution diluée, c'est l'étape de la décharge du condensateur. Dans la phase D, la solution diluée est remplacée par la solution concentrée en circuit ouvert pour avoir un cycle fermé et redonner le potentiel initial aux électrodes.

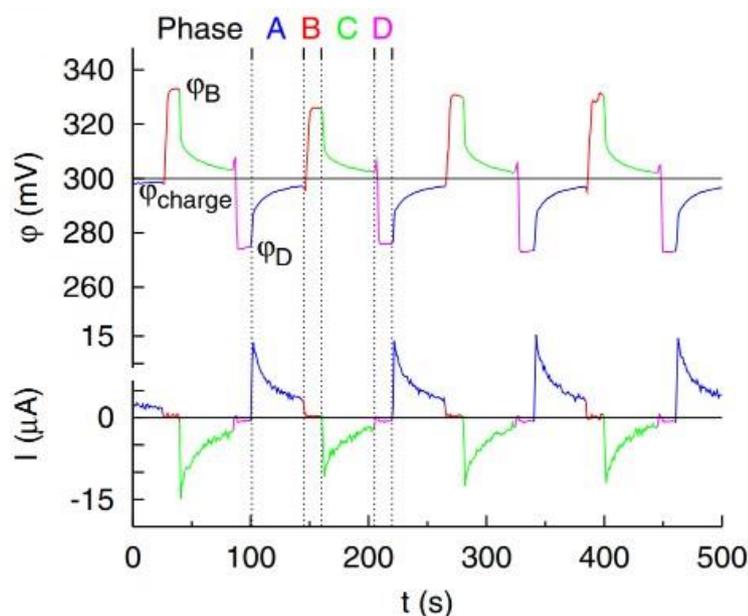


Figure 1. 20: Le potentiel et le courant enregistrés dans un procédé du Capmix[12].

Le cycle AccMix, tel que décrit ci-dessous, présente des analogies avec les moteurs thermiques. La séquence des étapes (c.-à-d. capture du sel, écoulement de la solution diluée, libération du sel, écoulement de la solution concentrée) est analogue au chauffage, à l'expansion, au refroidissement et à la compression; le voltage correspond à la pression, la charge au volume et le transfert de sel est analogue au transfert de chaleur [74].

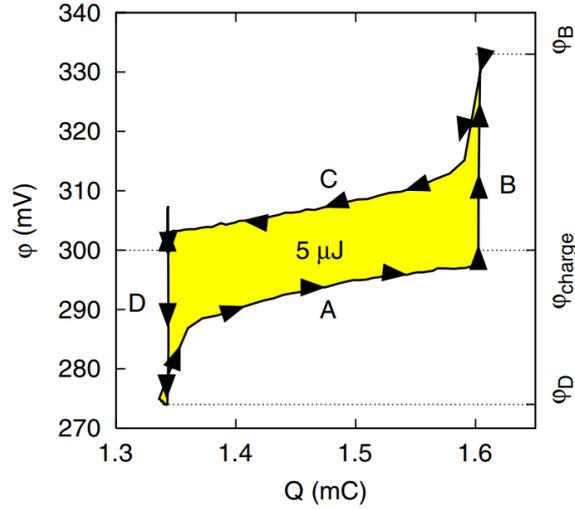


Figure 1. 21: L'énergie obtenue par le procédé de capmix[12].

L'énergie extraite sera calculée par l'intégrale du cycle fermé de la différence de potentiel entre les deux électrodes par rapport à la charge accumulée :

$$P = \oint E(q) dq \quad (1.28)$$

P c'est l'énergie extraite en Joule, E la différence de potentiel en volt et q représente la charge en Coulomb,

Une approximation pour le travail extrait est donnée par la formule [75]

$$P = \Delta E q \quad (1.29)$$

q est la charge transférée, qui est constante, et ΔE représente l'augmentation du potentiel.

Le potentiel au niveau des électrodes est décrit par la théorie de Gouy-Chapman-Stern, qui considère la double couche électrique sous forme de deux couches, une couche compacte au voisinage de la surface de l'électrode, formée par les charges surfaciques et les contre-ions, de potentiel $\Delta\phi_{stern}$ connue sous le nom de la couche de Stern, et une deuxième couche dite couche de diffusion entre les co-ions et les contre-ions de potentiel $\Delta\phi_D$ [31], [76].

Le potentiel de la double couche fait intervenir la longueur de Debye :

$$\lambda_D = \frac{1}{\sqrt{8\pi\lambda_B c_i}} \quad (1.30)$$

Où $\lambda_B = e^2 / 4\pi\epsilon_0\epsilon_r k_B T$ est la longueur de Bjerrum, avec ϵ_r et ϵ_0 représentent la perméabilité électrique du liquide et du vide respectivement, e la charge de proton.

Le potentiel de l'électrode représente la somme de ces potentiels ;

$$E = \Delta\phi_D + \Delta\phi_{stern} \quad (1.31)$$

Et la couche de diffusion est exprimée par le modèle de Gouy-Chapman[75] :

$$\Delta\phi_D = 2 \frac{RT}{F} \sinh^{-1} \left(2\pi \lambda_D \lambda_B \frac{\sigma}{e} \right) \quad (1.32)$$

Ce qui entraîne que :

$$E = 2 \frac{RT}{F} \sinh^{-1} \left(2\pi \lambda_D \lambda_B \frac{\sigma}{e} \right) + \frac{\sigma}{C_{stern}} \quad (1.33)$$

F la constante de Faraday, R la constante des gaz parfaits, σ est la charge de surface (C/m²), C_{stern} est la capacité de Stern par unité de surface (F/m²). Le potentiel de la cellule est le double du potentiel de l'électrode. Chaque électrode porte une charge égale en valeur absolue mais de signe différent.

A température ambiante, les valeurs des longueurs caractéristiques sont $\lambda_B \approx 7,1 \text{ \AA}$ et $\lambda_D \in [10; 0,4] \text{ nm}$ pour $c_i \in [1; 600] \text{ mM}$. Le passage de l'eau salée vers l'eau diluée augmente la longueur de Debye, provoque une expansion de la double couche et une augmentation du potentiel. Cette dernière dépend du changement de la concentration et de la charge initialement mise sur l'électrode.

Les électrodes :

Les électrodes utilisées dans le capmix (CDI) sont des électrodes poreuses à base de carbone activé avec une grande surface spécifique, et une grande capacité à capter les ions et à les stocker sous EDL. Ces électrodes ont été largement étudiées, car elles sont utilisées dans les super-condensateurs [78]–[80]. Elles sont bien modélisées [81], [82].

Dans les premières configurations de capmix, les électrodes utilisées sont de la même nature dans chaque côté (anode/cathode). Lors de la charge, deux doubles couches identiques se forment. L'introduction de l'eau douce en circuit ouvert augmente la différence de potentiel.

Expérimentalement, l'augmentation mesurée est faible. Elle correspond à 10% de la valeur théorique comme le montrent les expériences de Brogioli lors de l'utilisation des solutions de NaCl [25 :600] mM [12]. 25-30% d'efficacité sont atteints pour NaCl [1 :600] mM [83]. Cet écart aux valeurs théoriques est dû essentiellement à l'autodécharge des électrodes, un problème connu dans les supercondensateurs et qui provient des réactions redox parasites. Les gaz dissous dans l'eau, l'eau peuvent en effet réagir avec les groupements chimiques au niveau de la surface [82].

Pour augmenter les performances de la technologie, trois techniques ont été proposées :

- 1- L'utilisation des électrodes avec différent potentiel de base (potentiel spontané à zéro charge) [74]:
Cette technique est basée sur l'exploitation du potentiel spontané des électrodes (potentiel à zéro charge appliquée), sans besoin d'utiliser un générateur.
- 2- Charger chimiquement les électrodes : L'idée est de modifier la surface des électrodes par l'adsorption de molécules [84] et de polymères chargés de façon à donner une charge initiale à la surface et à éliminer l'opération de charge externe.
- 3- Protéger les électrodes des réactions parasites de l'eau.

B) Capmix à base des membranes

Sales et al. [24] ont proposé une technique similaire à CDLE (capacitive double-layer expansion) qui peut fonctionner sans charge externe, en ajoutant des membranes échangeuses d'ions utilisées dans la RED à la cellule CAPMIX. Cette technique exploite l'effet inverse de la technique de dessalement : la désionisation capacitive basée sur les membranes.

En effet, dans cette cellule (Capacitive Donnan potential (CDP)), deux électrodes poreuses sont recouvertes par des membranes échangeuses d'ions, une CEM d'un côté et une AEM de l'autre. Ces IEMs sont séparées par un spacer qui assure la circulation de la solution salée ou de la solution douce, et l'extraction d'énergie se fait dans une résistance externe, comme le montre la figure 1.22 [24].

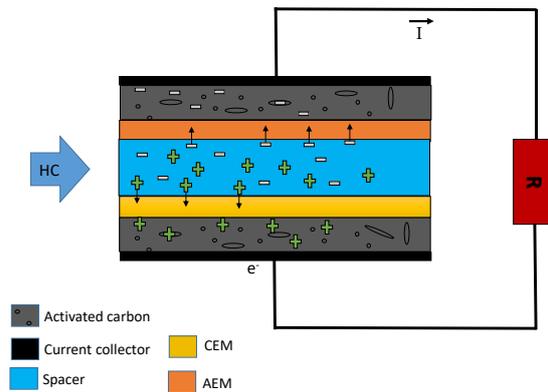


Figure 1. 22: Un schéma représentatif du procédé de CDP.

Le procédé de CDP commence par l'injection de l'eau douce entre les membranes afin d'avoir une concentration d'équilibre dans tous les éléments de la cellule. La deuxième étape est le remplacement de l'eau douce par l'eau salée. Lorsqu'on change la solution, la concentration à l'interface membrane-solution change et un potentiel de cellule se développe et atteint une valeur maximale (potentiel de Donnan) due au changement de concentration dans la membrane. Ce potentiel (autogénérateur) conduit un transport d'ions au travers des membranes vers les pores des électrodes capacitatives, où ils sont adsorbés. Cela génère un courant électrique dans le circuit extérieur. L'adsorption de ces ions mène à une formation graduelle des doubles couches électrostatiques (EDL) jusqu'à saturation, où les potentiels de EDL et de Donnan sont égaux, impliquant un potentiel global de la cellule qui est égal à zéro.

Lorsque la différence de potentiel est nulle, on remplace l'eau salée par l'eau douce, ce qui inverse le potentiel des membranes, et l'inversion de la force motrice conduit à une désorption des ions au niveau des électrodes vers la solution et un courant électrique de sens opposé.

L'extraction d'énergie se fait pendant les deux étapes où le courant circule, la différence de potentiel et la puissance sont calculées par la même formule que dans la RED [24], [77], [85] et leurs variations sont illustrées par la figure 1.23 [24].

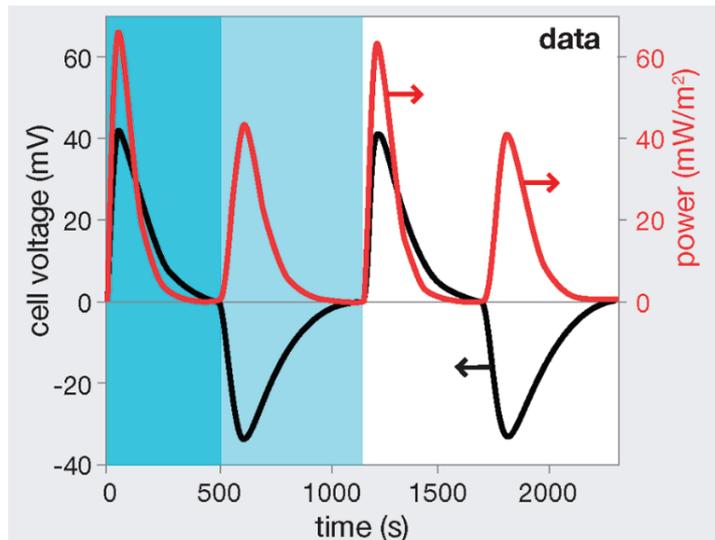


Figure 1. 23: La différence du potentiel et la puissance enregistrées dans la CDP[24].

Pour maximiser la puissance extraite, la résistance externe doit être minimale et égale à celle de la cellule[86].

Dans la technique de CDP, la limitation est toujours le potentiel développé par l'exclusion de Donnan, en effet, on ne peut pas avoir un potentiel au-delà d'une certaine valeur (160 mV pour des solutions et des membranes idéales pour un gradient de 30) [85].

Pour augmenter le potentiel, les auteurs ont ajouté une charge additionnelle aux électrodes en utilisant un générateur externe [86] [88].

Avec la charge externe, les auteurs génèrent des puissances de 0,2 W/m². Le problème d'autodécharge, tout comme les pertes ohmiques et le comportement non idéal des membranes demeurent un problème. Le temps de remplacement des solutions et du mélange est une phase inactive du procédé qui doit être optimisée et raccourcie [86] [88].

En 2013, Vermaas et Al. ont combiné la RED et le Capmix, ils ont utilisé la cellule de la RED en Capmixing, en remplaçant les électrodes usuelles dans la RED (réactions redox) par des électrodes capacitatives [88]. La CRED (l'électrodialyse inverse capacitive) fonctionne en 4 étapes. De l'eau salée et de l'eau douce sont tout d'abord injectées. Ceci permet d'assurer le développement du potentiel de Donnan et le chargement des électrodes capacitatives. Le circuit est ensuite ouvert afin de remplacer les alimentations (à la place de l'eau salée, on injecte l'eau douce et vice versa). A la fermeture du circuit, l'énergie est extraite. Finalement, les deux alimentations sont inversées pour revenir à l'état initial.

La production d'énergie se fait durant les étapes 1 et 3, où la double couche (EDL) se charge et se décharge.

C) Batterie mixing entropy

Pour surmonter les problèmes observés avec les électrodes de carbone (supercapaciteur), notamment le problème des pertes liées à l'autodécharge, La Mantia et al. [13] ont proposé une nouvelle cellule électrochimique où le stockage de charge ionique a lieu à l'intérieur de la structure cristalline du matériau de l'électrode. La «Mixing Entropy Battery» testée par La Mantia et al. a l'avantage d'avoir des interactions spécifiques entre une électrode Na₂Mn₅O₁₀ et des ions Na⁺ et entre une électrode Ag/ AgCl et des ions Cl⁻. Dans cette technique, le potentiel

d'équilibre de ces deux réactions chimiques dépend de la concentration en sel, permettant ainsi l'extraction d'énergie du mélange contrôlé d'eau douce et d'eau salée.

Comme montre la figure 1.24, les Battery entropy mixing fonctionnent en 4 étapes [18] [91]:

Étape 1 : C'est l'étape de la charge de la batterie, dans l'eau douce. Les deux électrodes NMO et Ag/AgCl sont chargées en imposant un courant constant pour un certain temps. Dans la direction d'Ag/AgCl vers NMO, les ions Na^+ sont libérés de l'électrode NMO et les ions Cl^- de l'électrode Ag/AgCl vont vers la solution diluée.

Étape 2 : En circuit ouvert, on remplace l'eau douce par l'eau salée. Une augmentation du potentiel prend place du fait du changement de concentration suivant la loi de Nernst.

Étape 3 : C'est la phase de décharge. Dans l'eau salée, on applique un courant constant en sens opposé pour une période t , afin de décharger les électrodes. Les ions Na^+ seront captés par les électrodes NMO et les ions Cl^- par les électrodes Ag/AgCl.

Étape 4 : L'eau salée est remplacée par l'eau douce pour revenir au potentiel initial.

Les réactions faradiques sont les suivantes :

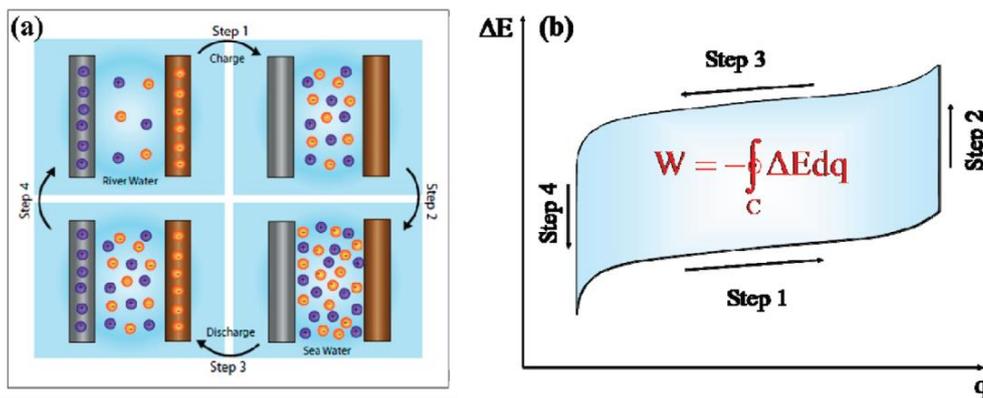
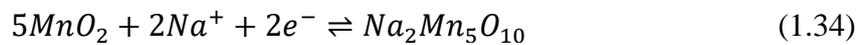


Figure 1. 24: Le procédé de MEB et l'énergie obtenue[13].

La figure 1.24 représente la différence de potentiel en fonction de la charge transférée. On remarque que durant les phases 2 et 4, la charge est conservée. L'augmentation du potentiel est due au changement de concentration en sel. La charge transférée durant le cycle est égale à zéro par définition.

L'aire sous la courbe représente l'énergie extraite, exprimée par la formule 1.28.

Le tableau suivant résume les meilleures puissances déjà obtenues avec les techniques de capmixing. En effet, l'énergie extraite reste faible par rapport aux autres techniques, notamment la PRO et la RED. De plus, dans les travaux publiés, seules les puissances brutes par unité de surface (ou de masse) de la membrane (de l'électrode) sont mesurées, sans prendre en compte les pertes dues aux pompages, aux résistances et autres pertes de pressions. Comme le montre les chiffres ci-dessous, il reste beaucoup de travail pour rendre cette technique concurrentielle aux autres.

Technique	Année	Puissance		Développement	Source
		mW/m ²	mW/g		
Capmix (CDLE)	2009	7	-	Capmix avec charge externe	[12]
	2012	50	-	Utilisation de différent type d'électrode de carbone avec différent potentiel spontané	[74]
	2014	30	-	Electrode chargée chimiquement par l'adsorption des molécules chargées	[84]
Capmix basée sur des membranes	2010	7	-	Capmix avec des membranes	[24]
	2012	200	-	Charge externe + membranes	[85]
	2012	-	0,3	électrodes en géométrie cylindrique	[86]
	2014	800	-	configuration de la RED avec des électrodes capacitives	[88]
	2014	59,1	-	Electrodes en écoulement (flow électrode)	[90]
Battery mixing entropy	2011	105	0,5	<i>Na₂Mn₅O₁₀ et Ag/AgCl</i>	[13]
	2013	-	2,9	Hexacyanoferrate de cuivre et Ag/AgCl	[91]

Tableau 1. 3: Un tableau récapitulatif des travaux faits dans les Accmixng.

1.2.3.4 Diffusion-osmose.

De façon à augmenter les performances des membranes sélectives dans le cadre de la RED, il a été proposé d'utiliser des membranes non sélectives à gros pores (une centaine de nanomètres de diamètre) très chargés. Cette idée se base sur le phénomène de transport qui est connu sous le nom de diffusio-osmose.

Considérons un nanocanal avec une charge de surface importante et plaçons le dans un gradient de concentration en sel. Les ions présents dans la solution vont se répartir de façon différente à chaque extrémité du nanocanal car la longueur de Debye est différente aux deux extrémités. Le profil de concentration proche de la surface étant lié à la pression, cette différence de profil de concentration induit une différence de pression et donc un écoulement [92]. Ce dernier oblige les ions à se déplacer le long de ce gradient et crée un flux osmotique. Les couches d'ions proches des parois sont balayées. Un courant ionique apparaît nommé courant diffusio-osmotique I_{DO} [17].

Comme le montre ces magnifiques expériences, l'apparition d'un flux ionique n'est pas spécifique aux membranes semi-perméables ou aux membranes très sélectives [17], [27]. Il est directement le résultat de l'équilibre entre les pressions osmotiques et les forces visqueuses développées au niveau de la couche de Debye [27]. La différence entre membranes sélectives et non sélectives provient du fait que dans les secondes, un déplacement préférentiel des co-ions (qui ont une charge opposée à celle des pores) est mesuré et non un déplacement unique des co-ions.

Le flux se déplace avec une vitesse V_{DO} exprimée par la formule [17] :

$$V_{DO} \approx \frac{k_B T}{8\pi\lambda_B\eta} \frac{\Delta \log C}{L} \quad (1.36)$$

Avec $\Delta \log C$ est le gradient de sel, k_B la constante de Boltzmann, T la température, η la viscosité de l'eau, L la longueur du pore, λ_B la longueur de Bjerrum.

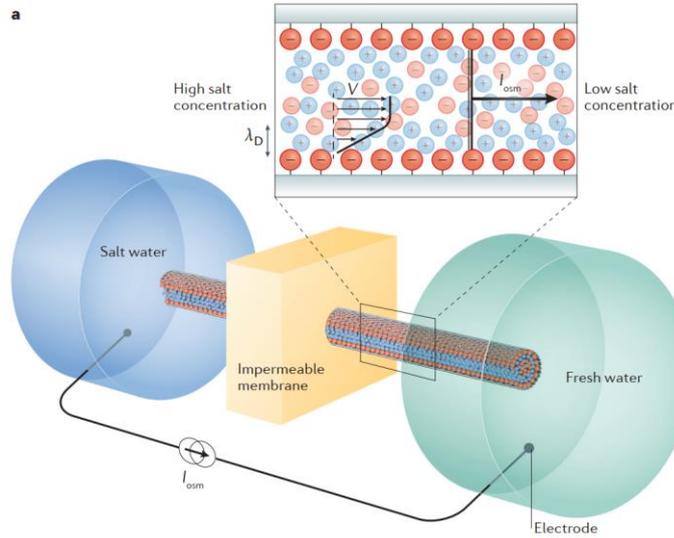


Figure 1. 25: Un schéma du diffusio-osmose d'après [17].

Au final, la membrane fonctionne comme étant un générateur de courant, qui génère un courant ionique, qui peut être converti au niveau des électrodes d'Ag/AgCl en un courant électrique, qui sera exploité dans une résistance externe. Ce courant est directement lié à la vitesse de flux et essentiellement à la charge sur la surface de la membrane Σ , et il est exprimé pour un pore de rayon r comme suit [17]:

$$I_{DO} = 2\pi r \Sigma V_{DO} \quad (1.37)$$

Le courant ionique à l'intérieur des pores de la membrane est directement influencé par les propriétés de la membrane qui sont reliées à la charge de surface. La dépendance linéaire en charge de surface est exacte uniquement sous l'hypothèse d'une forte charge de surface ce qui correspond au cas où le rapport longueur de Debye par longueur de Gouy Chapman ($l_{GC} = \frac{e}{2\pi\Sigma l_B}$) est grand devant 1, la dépendance est moins forte dans le cas inverse.

Si le nanotube n'est pas connecté à des électrodes Ag/AgCl mais à des électrodes capacitives le flux de courant n'est que transitoire et va s'arrêter. Une polarisation va se mettre en place au niveau des électrodes pour contrer le courant. Il sera possible de mesurer une différence de potentiel en circuit ouvert égale à $E = RI_{DO}$ où R est la résistance du nanocanal.

Avant d'entamer l'extraction d'énergie, il faut tout d'abord étudier les propriétés de transport ionique à l'intérieur du nanocanal et donner la résistance du nanocanal. La conductance du nanocanal est donnée par G :

$$G = \frac{1}{R_{can}} = 2e^2\mu C_s \frac{\pi r^2}{L} + e\mu \frac{2\pi r}{L} |\Sigma|(1 + \alpha) \quad (1.38)$$

Où e est la charge d'électron, L et r sont respectivement la longueur et le rayon du pore, C_s la concentration du sel, μ la mobilité des ions et α est un facteur de correction qui définit la contribution de l'électro-osmose, exprimé en fonction de la longueur de Bjerrum et la viscosité de l'eau, par $\alpha = (2\pi\eta\lambda_B)^{-1}$.

La charge de surface dépend aussi des propriétés de la solution. Elle varie avec le pH de la solution, où elle atteint 1 C/m^2 pour les membranes de BNNT, comme montre la figure 1.26 [24]:

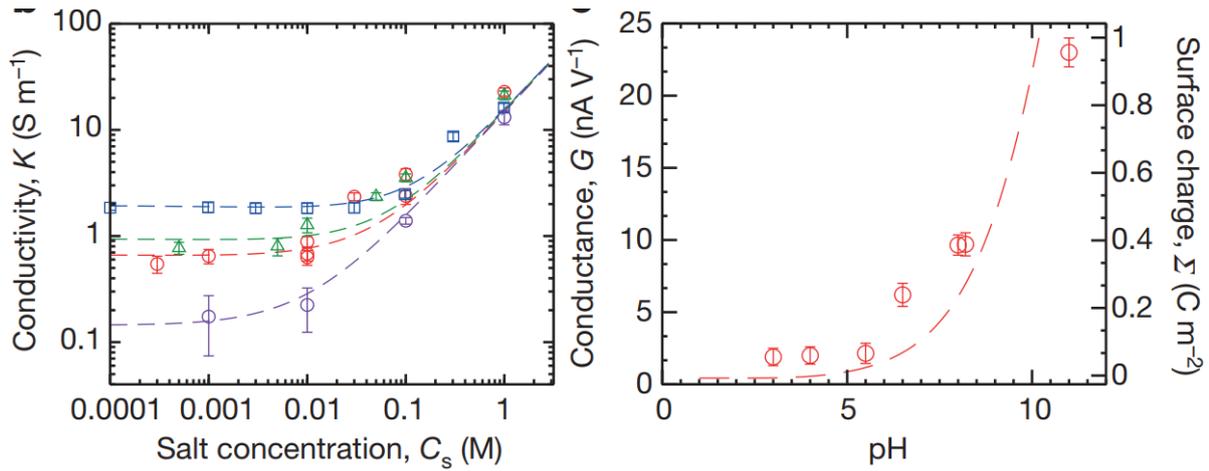


Figure 1. 26: La variation de la charge de surface des membranes issu de [24].

A basse concentration, la saturation mesurée correspond à la conductivité de surface des nanocanaux. Notons que cette partie de la courbe est beaucoup discutée actuellement, des pentes différentes ont été mesurées (absence de saturation) et peuvent provenir de variation de la charge de surface avec la concentration ou encore dans certaines expériences de la non prise en compte des réservoirs des microcanaux proches des nanocanaux.

Le nanocanal chargé est considéré comme un générateur de courant, qui génère un courant à un circuit externe composé d'une résistance, dite résistance de charge, où la puissance est extraite. Cette dernière est exprimée par la formule :

$$P = I_{mesuré}^2 \times R_L \quad (1.39)$$

Avec P la puissance, $I_{mesuré}$ le courant mesuré à travers la résistance R_L
Ou encore

$$P = \frac{R_L}{(R_L + R_{can})^2} (R_{can} I_{mesuré})^2 \quad (1.40)$$

Cette puissance est rapportée par unité de surface de la membrane et elle est maximale lorsque la résistance du pore est égale à la résistance externe R_L avec les résistances des solutions salée et douce négligeables dans le cas des membranes avec un nanopore. En exploitant leurs résultats, les auteurs de [24] reportent une puissance de 4 kW/m^2 pour des membranes avec 10^{10} pores par cm^2 .

Certains chercheurs présentent la diffusion osmose comme une technique de nano RED, où ils relient le potentiel et le courant de diffusion aux sélectivités des membranes ; Ils considèrent

cette technique comme une nano RED avec le même circuit équivalent [93] et avec un seul type de membrane qui est généralement cationique[96] [97].

Les expériences généralement sont basées sur des membranes avec un seul nanopore où le potentiel est généré à l'intérieur de nanocanaux qui séparent les deux solutions avec des concentrations différentes

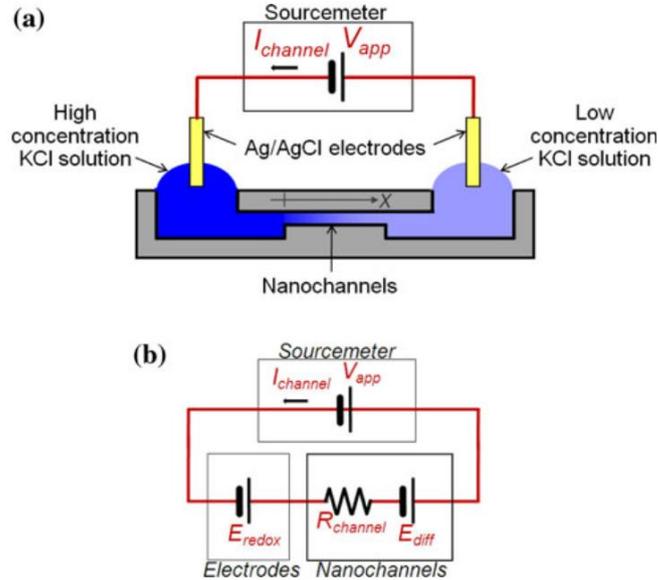


Figure 1. 27: Le mode fonctionnement de la diffuse-osmose

Dans ce cadre il est intéressant de calculer E.

En regroupant les formules précédentes on trouve :

$$E = RI_{DO} = R2\pi r\Sigma V_{DO} = \frac{2\pi r\Sigma k_B T}{8\pi\lambda_B\eta} \frac{\Delta\log C}{L} \frac{1}{2e^2\mu C_s \frac{\pi r^2}{L} + e\mu \frac{2\pi r}{L} |\Sigma|(1+\alpha)} \quad (1.41)$$

Cette expression tend par valeur inférieure lorsque r tend vers zéro vers:

$$E = k_B T \Delta\log C \quad (1.42)$$

qui est la valeur du potentiel de circuit ouvert mesurée pour un canal sélectif. Les canaux non sélectifs apparaissent donc comme ayant un potentiel de circuit ouvert équivalent ou plus faible à celui de ceux des canaux sélectifs. Leur grande puissance leur est conférée par leur extrêmement faible résistance. Nous verrons que ce point est crucial pour les extensions vers les membranes plus tard.

Les membranes

Différentes membranes non sélectives ou différents nanocanaux ont été étudiés durant les dix dernières années.

Les travaux ont montré que les membranes avec une faible longueur de pore génèrent un courant osmotique plus grand [17], avec une augmentation significative dans la conductivité ionique

par rapport aux autres membranes chargées utilisées dans les différentes techniques de SGP [94].

Parmi les membranes utilisées, on trouve les nanomatériaux de types nanotubes qui sont largement étudiés pour leurs performances dans le domaine nano fluide où ils ont montré des améliorations dans le transport d'eau par quelques ordres de grandeur [92] mais aussi des 2D nanomatériaux comme le h-BN, le graphène et le dichalcogénide présentent des résultats très prometteurs [17], [27]. Pour maximiser la puissance extraite, les auteurs essaient de maximiser la charge de surface. Ceci a entraîné des travaux où la charge de surface des membranes est modifiée par déposition des molécules actives comme le TiO₂, BN et MoS₂ ou par un dépôt de polymères comme la dopamine.

Shan et al. [95] ont mesuré des charges de l'ordre de 39 mC/m², qui correspond à 0,25 électron pour une surface carrée d'un nanomètre, pour ses membranes en graphène modifié (nano). Ainsi, Feng et al ont trouvé des charges de 88 mC/m² à un pH 5, dans un nanoporeux de diamètre de 25 nm en MoS₂, et ils estiment qu'elle peut atteindre des valeurs de 300-800 mC/m² en ajustant le pH [96]. Les nanotubes de BN ont montré des valeurs géantes pour la charge de surface, et atteignent 1 C/m² pour un pH de 11, qui correspond à 9 e/nm² [27]. Récemment, Liu et al ont montré la possibilité de placer une membrane nanoporeuse monocouche fabriquée à partir d'hydrocarbures aromatiques polycycliques sur une membrane support à faible résistance ionique et grande densité de pore [94].

Le tableau suivant résume les valeurs de puissance reportées dans la littérature pour certaines membranes nanoporeuses. La plupart de ces puissances ont été enregistrées sur l'échelle du nanoporeux, sans exploitation et sans faire d'expériences sur des membranes réelles, qui rend la transition à l'échelle macroscopique très complexe.

Matériaux	Diamètre des pores (nm)	Epaisseur (nm)	Puissance (W/m ²)	Gradient de sel	Référence
Polyelectrolyte functionalized PET film	30-300	6.10 ³	0,078	0,5-0,01 M	[97]
Janus polymer membrane	8.5/17 nm	11 10 ³	2,66	0,5-0,01 M	[98]
PSS/MOF/AAO	5/60 nm	PSS/MOF: 1.6.10 ³ AAO : 83.4.10 ³	2,87	0,5-0,01 M	[99]
Nanoporous carbon membrane	3,6	2 nm	67	0,5-0,01 M	[94]
BN nanotube	5-100	1,25.10 ³	10 ³ – 10 ⁴	1-10 ⁻³ M	[27]
MoS ₂ nanopore	2-25	0,65-7,2	3. 10 ⁴ -10 ⁶	1-10 ⁻³ M	[96]

Tableau 1. 4: Tableau récapitulatif des travaux faits dans les Accmixng.

1.2.3.5 Comparaison l'électrodialyse inverse et la diffusion osmotique :

Le tableau suivant résume les différences entre les deux techniques.

		La RED	Le diffusio-osmose
Origine de l'Energie		Le potentiel de Donnan	Le courant osmotique
Schéma équivalent		Générateur de tension	Générateur de courant
Membrane	Sélectivité	Grande	Faible
	Taille des pores	1-5 nm	5-200 nm
	Potentiel de circuit ouvert	Potentiel de Donnan	La charge de surface
Limitation	Propriété intersecte (RBL)	Dominante dans le cas des faible mélange	Négligeable
Echelle		cm ²	µm ²
Cellule	Empilement des membranes	Plusieurs membrane	Une seule membrane
	Électrode	Electrode capacitive Electrode réversible	Ag/AgCl
Puissance		W/m ²	10 ⁶ W/m ²

Tableau 1. 5: La comparaison entre la RED et la DO.

Le problème de ces comparaisons repose sur le fait que la RED est effectuée sur des membranes et que les résultats présentés sur la diffusio osmose correspondent à des expériences sur des nanotubes uniques. Les résultats sur les membranes non sélectives sont bien plus faibles, les puissances sont de l'ordre du Watt/m² et non du KiloWatt/m². Gou et al [100] ont analysé les causes de l'écart géant de la puissance entre le système de nanopore unique (diffusio osmose) où les puissances sont de l'ordre des KW MW, et les systèmes de membrane poreux (l'électrodialyse inverse) dont les puissances restent à l'échelle de quelque Watt.

Tout d'abord des effets collectifs entre nanopores existent lorsque ceux-ci sont rapprochés et il n'est pas possible de sommer les intensités de chaque nanopore.

De plus dans les systèmes de nanopores, le transport ionique est gouverné par les nanopores eux-mêmes avec leurs propriétés de charge de surface. Lorsque ce système devient très grand avec plusieurs pores, les résistances externes sont dominantes. Ceci conduit à une diminution des puissances d'un facteur de 10³- 10⁴.

1.3 Synthèse et conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les problématiques liées à la transition énergétique. Cette transition est urgente vu le réchauffement climatique, le mode de consommation actuel et la disparition programmée des énergies fossiles. L'utilisation d'une énergie propre est indispensable afin d'éviter une catastrophe environnementale et humaine. Le solaire, l'éolien, l'hydraulique et la géothermique sont des ressources déjà exploitées et leurs technologies sont bien maîtrisées. L'hydrogène vert est une piste potentielle. Mais l'hydrogène n'est qu'un vecteur qui nécessite de l'électricité pour être produite.

Ces ressources anciennes ou nouvelles ne sont pas suffisantes et il est nécessaire d'en trouver d'autres. Dans ce travail de thèse, nous nous sommes penchés sur l'énergie bleue. Une analyse bibliographique a été présentée en détaillant cette forme d'énergie. L'énergie bleue est l'énergie libérée lors du mélange de deux solutions salines de concentrations différentes.

Différentes technologies ont été développées afin d'exploiter l'immense potentiel de l'énergie bleue. Parmi ces technologies, la technique qui utilise le principe de la pression osmotique retardée, est la méthode qui donne la quantité la plus importante de puissance électrique. Cette méthode se base sur la différence de pression osmotique entre l'eau de mer et l'eau de rivière et utilise des membranes semi-perméables qui laissent passer l'eau et bloquent les ions. Bien que produisant beaucoup d'énergie, cette technique n'est pas industrialisée car elle est non rentable économiquement du fait du coût des turbines et des coûts de maintenance.

La deuxième technique en termes de puissance produite est l'électrolyse inverse. Cette méthode est la plus ancienne, mais à cause du prix des membranes et de la disponibilité des énergies fossiles, elle n'a pas été beaucoup étudiée au siècle précédent. Son étude revient en force de nos jours. Cette méthode est basée sur l'utilisation des membranes échangeuse d'ions, qui donnent une différence de potentiel lorsqu'elles sont placées dans un gradient salin. Cette dernière va être convertie en électricité par des réactions faradiques. Cette technique a suscité de nombreux travaux au cours des vingt dernières années. Le verrou actuel est et demeure la résistance interne de la cellule. Une étude bibliographique de ces deux techniques est présentée. L'état de l'art est discuté avec les solutions proposées aux problèmes connus.

Nous avons également décrit la méthode la plus récente dans la famille des technologies de l'énergie bleue, les accumulateurs de mélange. Cette méthode se base sur l'adsorption des ions sur des électrodes capacitives avec une grande surface spécifique. Cette technique fonctionne en mode cyclique en alternant les solutions d'eau de mer et d'eau de rivière. La quantité d'énergie extraite, malgré le faible coût du dispositif, reste négligeable devant les autres technologies.

Finalement, la diffusio-osmose est présentée, cette technique est similaire à celle de l'électrolyse inverse. Seules les membranes impliquées diffèrent. Les membranes dans la diffusio-osmose sont préparées spécialement pour répondre aux problèmes rencontrés dans la RED. Elles ont des pores avec un grand diamètre et une très grande charge de surface, ceci permet aux ions de passer sans subir le phénomène d'exclusion de Donnan. Les ions ne sont pas sélectionnés selon leurs charges. La charge de surface importante crée un courant ionique, qui peut être converti en courant électrique par les mêmes méthodes que celles utilisées dans la RED. Les premières expériences réalisées sur des pores uniques ont montré l'absence de la

polarisation au niveau des membranes, ce qui diminue la résistance globale du procédé, et les puissances mesurées ont été gigantesques, des puissances de l'ordre de mégawatt par m² après extrapolation ont été reportées. Cependant, les expériences d'extraction ont été faites sur des membranes nano-poreuses voire des nano-pores uniques, avec un nombre de pores qui ne dépasse les 1000 pores. L'extrapolation à l'échelle des m² a été obtenue en multipliant la puissance obtenue dans un nano-canal par un facteur de 10⁸ ou 10⁹. Cette extrapolation reste soumise à question. Deux questions importantes se posent. Des effets collectifs font que la résistance des pores n'est pas linéaire avec le nombre des pores. A ce jour il n'existe pas de réalisation de membrane nano-fluidique dense donnant ces puissances. Le second point concerne la résistance des couches de liquide. La résistance de la cellule est la somme de la résistance de la membrane et des compartiments, cette dernière demeure majeure vis-à-vis de la résistance de la cellule ce qui explique que la voie des membranes nano poreuse a des limites. En analysant l'état de l'art et les techniques présentées dans ce premier chapitre, nous pouvons constater que la technique de l'électrodialyse inverse est la technologie plus performante et la plus proche de sortir de l'échelle laboratoire. Nous avons décidé de fait de travailler sur cette technique. L'amélioration de la RED est possible en se basant sur la formule 1.20 ($(P_{gross})_{max} = \frac{E_{emf}^2}{4R_{cell}}$) par deux façons :

- 1) De diminuer la résistance de la cellule. Cette résistance est dominée par la résistance de la solution douce, qui est fixée par la conductivité de la solution, et la résistance de la polarisation dont la technique de la diffusio-osmose intervient en utilisant des membranes avec des nanocanaux chargés et non sélectives avec tous les problèmes de linéarité qui viennent avec.
- 2) D'augmenter le potentiel crée par le gradient de sel, sans utiliser une source extérieure.

Le but de cette thèse est d'essayer d'augmenter le potentiel de circuit ouvert des membranes échangeuses d'ions utilisées dans la RED par l'ajout des couches adsorbantes chargées qui ont le pouvoir de collecter certains ions et doubler le potentiel global de la cellule sans trop affecter la résistance électrique.

L'originalité de notre approche est donc d'utiliser une membrane unique couplée à deux couches capacitives. Cette approche est un mélange entre la RED (avec une seule membrane) et le Cap-mixing. Par ce biais nous pensons augmenter le potentiel de circuit ouvert, ne pas avoir à utiliser des électrodes faradiques. Cette approche bien que très simple n'a pas été étudié dans la littérature. Il nous faudra développer le dispositif, tester sa puissance maximale et discuter son efficacité.

Quelques points à retenir

- La consommation énergétique ne cesse d'augmenter et la part des énergies renouvelables ne dépasse pas les 15 %.
- Il existe une source renouvelable qui présente un potentiel énergétique immense qui est l'énergie de mélange des saumures.
- La technique qui donne le plus de puissance en exploitant l'énergie de mélange est la pression osmotique retardée, mais pour l'instant, elle n'est pas économiquement rentable.
- La technique de l'électrodialyse inverse est la technique qui connaît le plus de développement, mais elle souffre des problèmes liés aux résistances spécialement celle liée à la polarisation.
- Les membranes basées sur la diffusio-osmose ne sont pas une voie prometteuse pour l'électrodialyse inverse.
- L'adsorption des ions dans le capmixing est la méthode la moins coûteuse. Une voie non encore exploitée d'augmentation de la puissance exploitable lors du mélange est l'augmentation du potentiel des membranes.

Chapitre 2

2. Partie expérimentale et mode opératoire

Ce chapitre est consacré à la présentation des dispositifs expérimentaux utilisés pour mener les travaux dans le cadre de cette thèse.

Deux types de cellules ont été conçus et réalisés au laboratoire, le première avec des couches capacitives et un collecteur électrique, le deuxième avec des électrodes faradiques.

En premier lieu, nous allons détailler la cellule avec des couches capacitives, utilisée pour d'étudier, tester les différents paramètres et récolter l'énergie bleue. Les composants et leurs caractéristiques sont décrits en détail. Nous présenterons leurs spécificités, leurs dimensions, la méthode de préparation et les raisons pour lesquelles nous les avons choisies (rendement optimal, réduction des pertes de charge, étanchéité). La méthode de préparation des électrodes sera détaillée. Notre but est d'assurer une grande capacité d'adsorption, une faible résistance électrique et une géométrie manipulable. Nous décrirons les spécifications des membranes cationiques et anioniques.

Pour la deuxième cellule, une autre méthode de fabrication a été choisie. Au lieu d'utiliser l'assemblage de pièce comme dans la première cellule, nous utiliserons la technologie de l'impression 3D, en stéréolithographie. Ceci permet de réaliser des formes avec précision et réduit le nombre des pièces utilisées. Cette cellule aux électrodes Ag/AgCl dont nous donnerons la méthode de préparation, est fabriquée principalement pour étudier les caractéristiques des membranes.

Dans une dernière partie, nous détaillerons le protocole expérimental utilisé pour extraire l'énergie bleue.

2.1 La cellule pour l'extraction de l'énergie du mélange :

L'extraction d'énergie du mélange est faite dans une cellule similaire à une cellule d'électrodialyse inverse ou à une pile à combustion.

La conception de la cellule se base sur une technique d'assemblage. La cellule est composée de deux parties symétriques, séparées par une membrane, chaque partie est construite avec les mêmes composants et les mêmes matériaux.

Cette cellule doit en premier lieu empêcher les deux solutions de se mélanger. La pression doit être égale des deux côtés de la membrane afin d'éviter le passage d'une espèce non désirée à travers la membrane. La technique d'assemblage choisie nécessite une forte force de serrage. Ceci exige l'utilisation de matériaux mécaniquement résistants ainsi que des composants qui n'ont pas une grande résistance électrique, car cela empêche la production d'énergie.

Le dimensionnement doit prendre en compte également l'effet du débit et la perméabilité des différents composants afin de réduire les pertes hydrodynamiques qui conduisent à une consommation énergétique inutile. Il est aussi important d'éliminer les lignes de courant préférentielles, qui peuvent apparaître à l'intérieur de la cellule.

En fin le choix technologique des matériaux doit être judicieux, et les matériaux doivent être peu coûteux.

Les solutions utilisées sont composées de saumure, dans certains cas, très concentrées. Les matériaux doivent résister à la corrosion avec l'eau salée et aux réactions faradiques parasites. La figure 2.1 représente une photo réelle de la cellule utilisée pour l'extraction d'énergie.

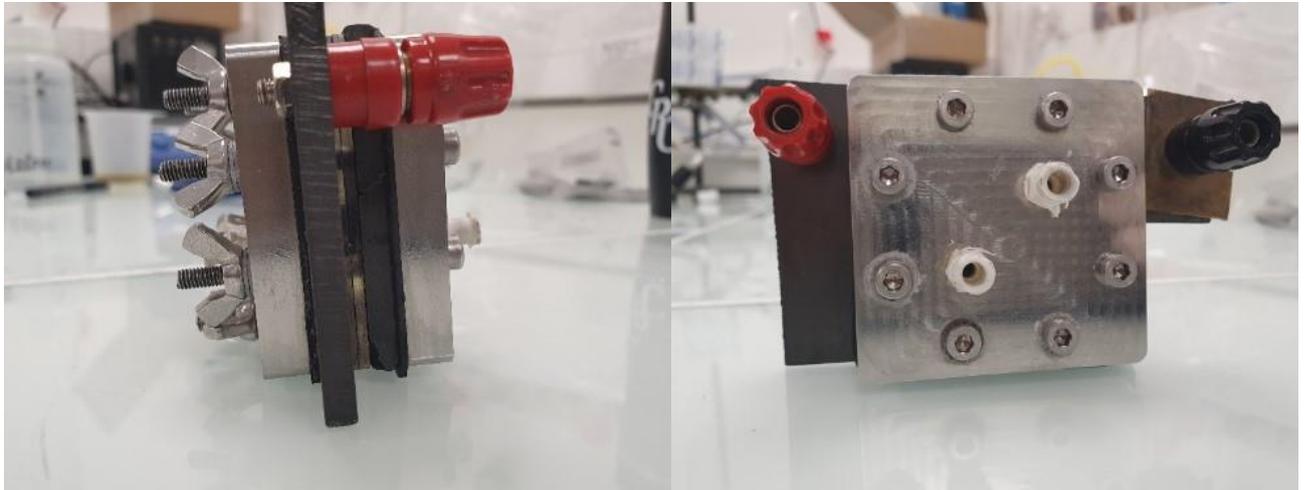


Figure 2. 1: Deux photos de la cellule capacitives .

2.1.1 Description et choix des composants :

2.1.1.1 Cellule :

La figure 2.2, représente un CAO de la cellule capacitives. La cellule est composée de deux plaques en acier inoxydable A316L qui résistent à la corrosion par l'eau salée, deux plaques utilisées comme collecteur de courant en graphite bipolaire non poreux, avec des feutres en carbone pour l'écoulement et des couches capacitives adsorbantes, qui assurent le

fonctionnement de la cellule, deux spacers entre le collecteur, et une membrane chargée entre les deux couches.

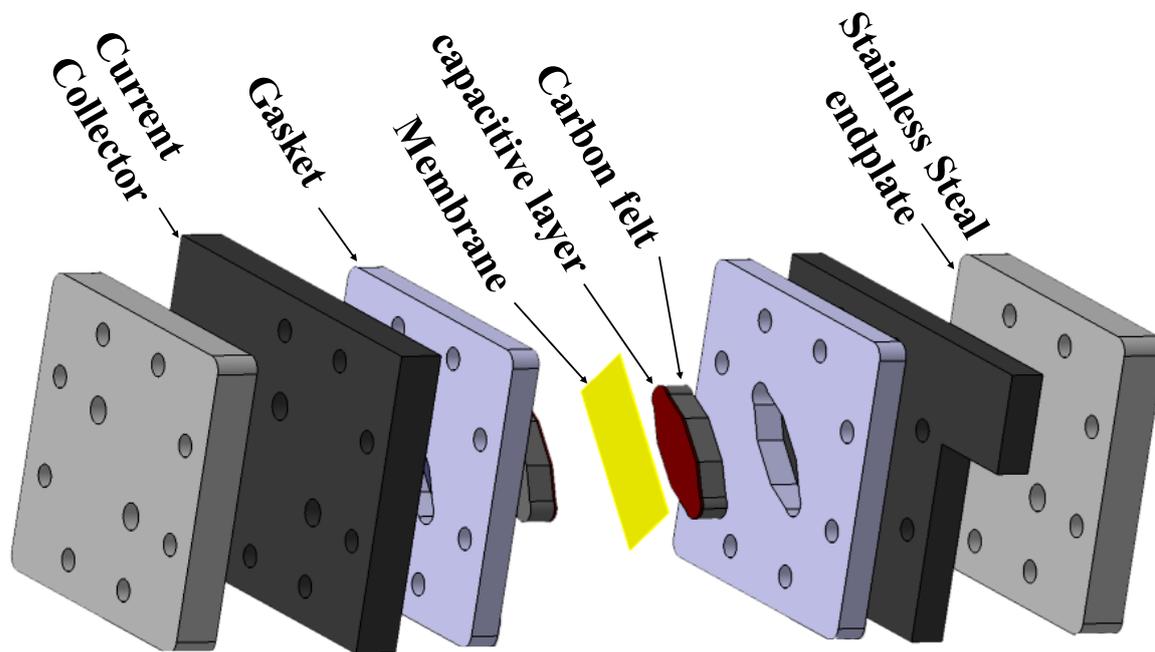


Figure 2. 2: Le CAO de la Cellule capacitive.

2.1.1.2 Les composants de la cellule

a) Les plaques

Les plaques ont été usinées en utilisant un acier inoxydable du type A316, qui est résistant à la corrosion, et suffisamment solide pour assurer un partage uniforme des forces avec huit trous qui tiennent dans le temps (pas de desserrage). Au milieu de chaque plaque, des connectiques de type 1/4, ont été placées pour faciliter l'entrée et la sortie des solutions ; une colle époxy est rajoutée sur les trous pour une isolation électrique parfaite entre les solutions et les plaques.

Une feuille de mylar ou de caoutchouc isolant, percée par laser pour avoir la même forme que la plaque est rajoutée dans la partie intérieure des plaques pour éviter le contact électrique avec les autres composants.

Les vis de serrage sont en acier inoxydable du type 316L et serrées avec un couple qui vaut 2 N.m.

b) Le collecteur du courant

Le collecteur de courant est une plaque en graphite bipolaire (FuelCell Store), le choix des matériaux est fait en se basant sur ses propriétés physiques et chimiques. Le graphite est un métal qui ne s'oxyde pas facilement, il est inerte et il ne présente pas des réactions redox dans la cellule,

Ce collecteur présente à la fois une bonne conductivité thermique (55 w/mK) et électrique (110 S/cm dans le plan xy et 20 S/cm dans le plan des Z), avec une résistance mécanique qui reste acceptable pour les couples appliqués lors des serrages (une résistance à la compression qui dépasse les 50 MPa).

Dans chaque plaque, une borne de raccordement est serrée pour faciliter la connexion électrique par les câbles.

c) Le Spacer ou Espaceur.

Le Spacer est le composé qui sépare les deux collecteurs, il est électriquement isolant, et il présente une grande résistance à la compression.

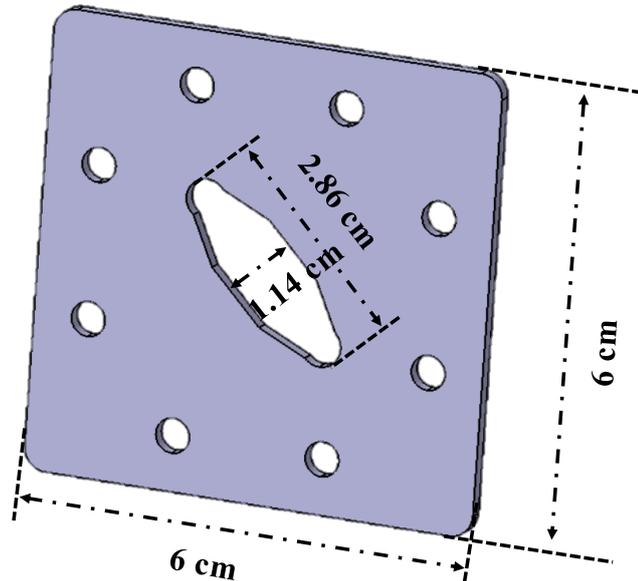


Figure 2. 3: Le CAO du spacer (espaceur) utilisé.

Le dessin de ce spacer est fait par un logiciel de conception 3D, il est ensuite imprimé avec une imprimante 3D, en stéréolithographie. L'imprimante (Form 3, Formlabs) permet de réaliser les formes nécessaires pour la circulation de l'électrolyte et la résine utilisée est un mélange d'esters méthacryliques et d'un photoinitiateur (Clear photoreactive Resin for Formlabs 3D printers). Les pièces résultantes sont chimiquement stables dans les conditions opératoires utilisées durant cette thèse.

Comme montre la figure 2.3, le spacer définit la géométrie de l'électrode, ses dimensions en longueur et en largeur sont les mêmes pour la plaque d'acier ($6 \times 6 \text{ cm}^2$), avec une épaisseur qui varie entre 2 et 6 mm en fonction de l'électrode utilisée ;

La géométrie choisie est optimale, afin d'assurer une distribution homogène des solutions à l'intérieur de l'électrode, d'éviter tout sort de ligne préférentielle ou de volume mort et de réduire les pertes hydrauliques engendrées par la consommation énergétique du pompage des solutions salines.

d) L'électrolyte

L'eau de mer contient une multitude de sel, qui varie en concentration et majoritairement composé de chlorure de sodium.

Dans les expériences d'extraction d'énergie, l'eau de mer artificielle est simplifiée. Nous utilisons un mélange d'eau distillée milliQ (18 mS/cm) avec des masses variables de NaCl (Sigma-Aldrich).

e) Les matériaux capacitifs

Les matériaux adsorbants d'ions sont composés de deux parties, la première partie est la couche capacitive, avec des micropores, qui assurent le stockage des ions et permettent la conversion du courant ionique en courant électrique capacitif. Elle est composée essentiellement d'une matière active, qui assure la grande surface spécifique et la grande valeur de la capacité, un agent conducteur qui réduit la résistance, et finalement un liant avec un solvant pour lier les composants et rendre l'électrode manipulable. La deuxième partie est le feutre en carbone. Ce feutre est utilisé pour assurer le meilleur contact possible entre la couche capacitive et le collecteur de courant, tout en garantissant une circulation des solutions en son sein.

i) La couche capacitive :

Cette couche a une centaine de micromètres d'épaisseur et est le cœur de la technique cap-mixing. Elle assure le stockage des ions positifs qui s'adsorbent au niveau de la surface sur le charbon actif.

Pour avoir une grande adsorption, une grande surface spécifique est nécessaire. De plus, il faut choisir un matériau qui est stable chimiquement et électrochimiquement (qui ne fait pas des réactions redox qui consomment le courant ionique) et qui reste à faible coût.

La figure 2.4 présente différents types de matériaux utilisés pour leurs capacités de stockage ionique. Ces matériaux sont unidimensionnels (nanotube de carbone), bidimensionnels (Graphène) ou tridimensionnels (charbon actif). Leurs méthodes de préparation (synthétisé ou juste traité), capacité d'adsorption, et finalement leur prix sont détaillés [101].

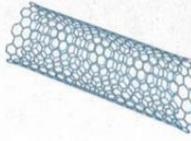
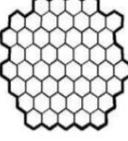
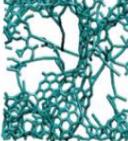
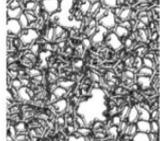
Material	Carbon onions	Carbon nanotubes	Graphene	Activated carbon	Carbide derived carbon	Templated carbon
Dimensionality	0-D	1-D	2-D	3-D	3-D	3-D
Conductivity	High	High	High	Low	Moderate	Low
Volumetric Capacitance	Low	Low	Moderate	High	High	Low
Cost	High	High	Moderate	Low	Moderate	High
Structure						

Figure 2. 4: les différents matériaux utilisés pour la préparation des supercondensateurs [102].

Cette couche est préparée en mélangeant une matière active avec un agent conducteur et un liant dans un solvant.

Durant cette thèse, nous nous sommes intéressés au carbone activé, qui est le carbone utilisé dans les supercondensateurs commerciaux, comme matière active.

Le charbon actif

Le charbon actif est un matériau avec une structure amorphe composé principalement d'atomes de carbone, obtenu par calcination et activation de matières hydrocarbonées comme le bois de pin. Il existe deux types d'activation : physique ou chimique.

L'activation dépend de plusieurs facteurs, la température d'activation, dilution de la vapeur et agent d'activation ; une température très basse rend le processus très lent avec une résistance électrique grande, à 800 °C l'utilisation de vapeur d'eau ne favorise pas la création des micropores et des mésopores d'où l'utilisation de vapeur d'eau dilué dans l'azote et de gaz carbonique CO₂. Par conséquent, la température d'activation est généralement comprise entre 600 °C – 850 °C [103].

L'activation chimique est réalisée sous un flux de gaz inerte (ex : N₂), en utilisant un mélange solide avec le carbone ou une solution d'oxydants tels que KOH, NaOH et des acides comme H₃PO₄, H₂SO₄, et HCl [104].

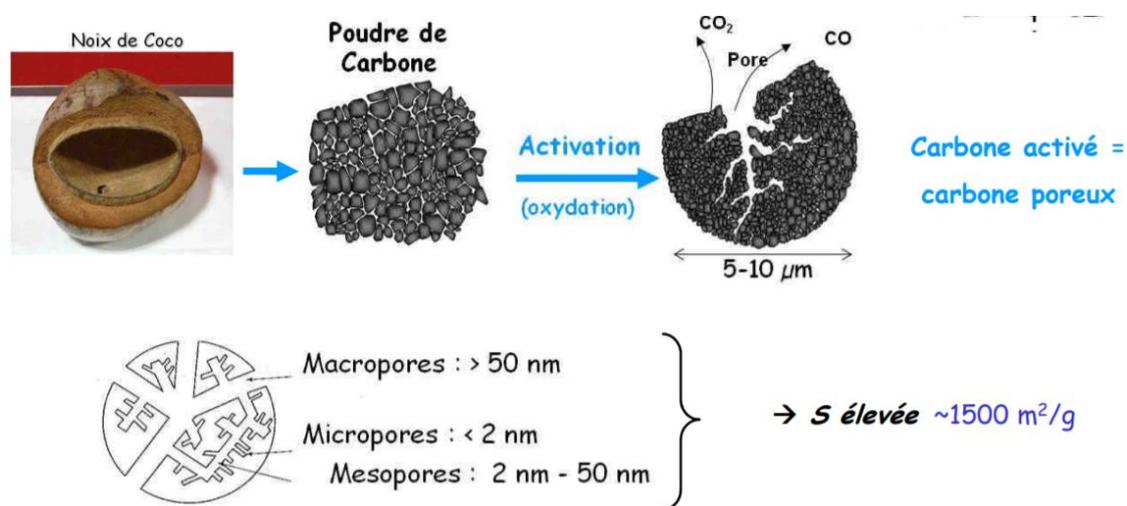


Figure 2. 5: La méthode d'activation du charbon actif [Illustration d'après P.Simon, Présentation au Collège de France].

Après l'activation, le carbone activé est lavé pour enlever les produits chimiques résiduels puis séché et broyé.

Dans le charbon actif, le stockage de l'électricité se fait par accumulation d'ions dans la double couche électrique existante à l'interface électrode- électrolyte. L'absence de véritables réactions chimiques permet une excellente réversibilité et une durée de vie très grande.

Le charbon actif utilisé dans la préparation des couches est le NORIT A SUPRA , qui vient de Sigma-Aldrich, il présente une surface spécifique très grande mesurée par la méthode de BET (donnée par le fournisseur) de 1700 m²/g.

ii. Le liant

Les liants sont utilisés dans la préparation des supercondensateurs, leur principal rôle est d'assurer la liaison de la matière active avec l'agent conducteur, afin de garantir la cohérence

avec les substrats de la matière de l'électrode, et d'éviter que les matières actives ne se détachent pendant la manipulation.

Le liant doit garantir un renforcement suffisant pendant la formation de l'électrode. Cependant, pendant la préparation, les agents cohésifs ou les liants couvrent certaines zones de la surface et bloquent certains pores des matériaux actifs et les rendent inaccessibles aux ions ce qui engendre une diminution de la porosité. Ainsi, les propriétés des liants et leur contenu dans les électrodes influencent les performances mécaniques, électriques et électrochimiques, Le choix d'un liant approprié est donc très important pour un fonctionnement optimal. Nombreux liants ont été testés dans la littérature, la figure suivante présente les plus utilisés.

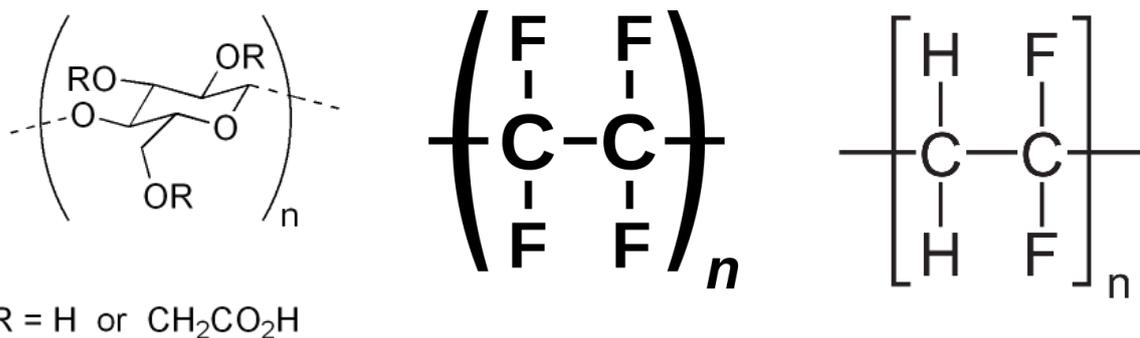


Figure 2. 6 : La formule chimique des liants : à gauche CMC, au milieu le PTFE et à droite le PVDF.

Poly(tetrafluoroethylene) (PTFE) :

Le polytetrafluorethylène, grâce à son groupement CF₂-CF₂ montre une excellente stabilité chimique, avec des bonnes propriétés mécaniques. Toutefois, cette structure présente une certaine hydrophobie, qui empêche le mouillage à l'eau, augmente la résistance électrique, et isole la matière active de collecteur de courant, selon Laforgue *et al*[105]–[107] ;

Carboxymethylcellulose (CMC)

Ce produit est dispersable dans l'eau, ce qui le rend intéressant dans la fabrication des supercondensateurs. Toutefois ces propriétés mécaniques sont insuffisantes (Laforgue *et al*[106]). Il ne peut pas être utilisé au-dessus de 40 °C avec de l'eau et de l'oxygène. Pour surmonter ces points faibles, Bonnefoi et al ont mélangé le PTFE avec le CMC[107].

Le fluorure de polyvinylidène (PVDF)

Le fluorure de polyvinylidène (PVDF) est un fluoropolymère thermoplastique très peu réactif produit par la polymérisation du difluorure de vinylidène. Il présente des bonnes propriétés chimique et d'oxydation et une faible hydrophilie [105].

En outre, le type du liant, lui seul, n'est pas suffisant pour déterminer les propriétés de la couche capacitive. Son pourcentage massique dans le produit final est un paramètre très important. Une quantité insuffisante de liant n'assure pas la cohésion du matériau et la matière part dans l'électrolyte. Une quantité trop importante provoque une diminution de la résistance électrique. Les pores de la matière active vont être couverts par le liant, ce qui influence sur la capacité d'adsorption des ions.

En regardant les propriétés mécaniques, électriques et électrochimiques, de chaque produit et en regardant la littérature[105], nous avons choisi d'utiliser le PVDF.

Le PVDF utilisé est fourni par Sigma-Aldrich avec une masse moléculaire d'environ 543000.

iii. Le solvant

Le choix du solvant dépend essentiellement du type de liant utilisé ; pour le CMC et le PTFE, l'eau peut être utilisée comme solvant, par contre pour le PVDF, il faut utiliser un solvant organique spécifique. Ces solvants sont souvent toxiques et nocifs pour la santé.

Une étude par Bottino et al.[108] a permis de choisir huit solvants pour le Polyfluorure de vinylidène. Parmi eux il est possible de citer le DMA (diméthylacétamide), le TEP (triéthylphosphate) et le NMP (N-méthyl-2-pyrrolidone). Ces solvants restent très toxiques. Il existe un solvant dit vert, donnant une bonne solubilité pour le PVDF dans les conditions standards, qui est le MEK (Butanone). Cependant, à cause de son évaporation rapide, il est difficile à manipuler.

Au final, nous avons choisi d'utiliser le NMP (Sigma Aldrich pureté à plus de 99.5%). Ce solvant est le plus utilisé dans la préparation des mélanges à base de PVDF.

iv. L'agent conducteur

Le rôle de l'agent conducteur est de diminuer la résistance de la couche. L'utilisation de PVDF seul avec le charbon actif donne une résistance qui reste relativement grande. L'ajout d'un troisième ingrédient conducteur permet de diminuer cette résistance.

Nombreux matériaux ont été utilisés selon l'application finale, et pour éviter tout sorte de réactions parasites, il est recommandé d'utiliser un produit à base du carbone qui est le seul conducteur non métallique.

Le graphite est l'allotrope de carbone le plus stable dans des conditions standard, il peut être préparé en chauffant un précurseur carboné dans une atmosphère inerte.

Il est l'un des premiers composés ajoutés dans le supercondensateur avec des proportions qui peuvent atteindre les 30% en masse [78] afin d'assurer une résistance minimale.

Le noir de carbone est très utilisé dans l'industrie des batteries et la fabrication des matériaux, il se présente sous forme d'une poudre où les particules sont généralement sphériques. Il a une structure moins cristalline que le graphite. Il est inodore et couramment obtenu dans les suies dans l'industrie pétrochimique résultant de la combustion incomplète d'hydrocarbures ou des huiles végétales,

On trouve aussi les nanotubes de carbone, qui sont une forme allotropique du carbone. Ils sont composés par des feuillets de graphène enroulé sur eux-même formant un tube[109]. Il existe deux formes de nanotubes, des nanotubes monoparois et des nanotubes multiparois. Il existe plusieurs procédés de synthèse : thermique à une très haute température ou chimique par une méthode dite de dépôt chimique catalytique en phase vapeur[109].

Pour la préparation des couches, nous a utilisé des nanotubes de carbone multiparois. Ces nanotubes ont un diamètre moyen de 7-12 et une longueur comprise entre 0.5 et 10 μm . Ils sont produits avec d'autre forme du carbone et correspondent à une composition de 20-30% en masse.

v. Feutre de carbone :

Lorsque l'on prépare la matière active, on a besoin de l'étaler sur un collecteur de courant, qui va assurer le passage du courant électrique (la conductivité électrique) et le renforcement mécanique, pour qu'on puisse assurer le non-détachement des composés capacitifs.

Dans la préparation des couches à base de carbone, on peut trouver des métaux comme l'aluminium ou le nickel en plaque ou en mousse comme étant un collecteur de courant[78], et on peut le trouver aussi en feutres ou en fibre . À cause du milieu relativement agressif, (milieu salin et corrosif), et puisqu'on essaie de collecter le maximum de courant électrique, il est préférable d'utiliser des matériaux qui ne s'oxydent pas au contact de l'eau.

Nous avons choisi d'utiliser un feutre de carbone (AvCarb G600A Soft Graphite Battery Felt, Fuelcell Store), très répandu dans les batteries en flux, qui présente une porosité très grande avec une densité apparente de l'ordre de $0,1 \text{ g/cm}^3$, une compressibilité très importante et une résistance à travers le plan $109 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ à 43 kPa, qui diminue en le compressant.

Durant les expériences, nous avons eu besoin de faire l'étude sur des épaisseurs plus fines, et avons utilisé un produit similaire qui est le CT GF020 de Fuelcell Store ;



Figure 2. 7: photo du feutre de carbone.

vi. Méthode de préparation :

Comme décrit au-dessus, pour la préparation des couches adsorbantes, nous avons besoin de plusieurs composés. Chacun va assurer un rôle dans le fonctionnement de notre processus d'extraction d'énergie bleue.

La préparation commence par le mélange des poudres. Nous mélangeons la matière active qui est le charbon actif (Norit Supra-A, Sigma Aldrich) et les nanotubes de carbone (Carbon nanotube, multi-walled, Sigma Aldrich). Ces derniers vont augmenter la conductivité électrique. Les proportions massiques utilisées sont respectivement de 80% pour le charbon actif et de 10% pour les CNTs. Le tout est complété par du PVDF (Sigma Aldrich) avec une teneur de l'ordre de 10% en masse.

Ces produits sont mélangés par voie ultrasonique dans du NMP (sigma aldrich) jusqu'à obtenir une pâte homogène (7 mL pour une masse des poudres de 2 g).

La pâte homogène est ensuite étalée sur un feutre de carbone préalablement rincé avec de l'eau distillée. L'étalement est répété de façon à obtenir une épaisseur de $350 \pm 50 \mu\text{m}$. Le composé

est laissé dans un four sous hotte de façon à évaporer le solvant. Des paliers de température allant 80° C jusqu'à 180 °C sont utilisés afin d'éviter la formation des fissures sur la couche. Enfin, le matériau est rincé avec de l'eau distillée séchée puis ensuite coupé selon la forme du spacer.

f) La Membrane

Les membranes utilisées dans cette thèse sont des membranes échangeuses d'ions, elles ont déjà été présentées dans le premier chapitre (voir le titre 1.2.3.2.a) ;

Ces membranes présentent une capacité de sélection d'ions, suivant les groupements fonctionnels attachés sur eux, les membranes cationiques qui laissent passer les ions positifs sont chargées négativement et vice versa.

Les membranes utilisées durant cette thèse, ont été choisies selon les charges sur les couches adsorbantes. Ici nous voulons renforcer le potentiel en captant les ions négatifs. Il faut du fait du signe créé par ces ions et pour que le potentiel créé par la couche capacitive s'ajoute à celui de la membrane, que la membrane soit cationique.

Nous avons choisi d'utiliser des membranes de Nafion. Le Nafion est un matériau généré par copolymérisation de tétrafluoroéthylène (TFE)) et perfluoro(alkylvinyléther) avec un fluorure de sulfonyle $-SO_2F$ [110].

Les membranes de Nafion sont composées de trois régions (figure 2.8) : (1) un support de polytétrafluoroéthylène (PTFE) ; (2) des chaînes latérales d'éthers vinyliques (par exemple, $-O-CF_2-CF-O-CF_2-CF_2-$) qui se terminent par des groupes chargés d'acide sulfonique (3). La principale raison pour laquelle les membranes sont conductrices d'ions est que les groupes sulfonates sont très hydrophiles et attirent l'eau. Dans l'eau, les cations deviennent très mobiles dans les régions hydrophiles formées par les groupements chargés. Ces groupes forment effectivement des canaux à travers lesquels les ions positifs peuvent se déplacer assez librement sous un gradient de potentiel ou de concentration [111].

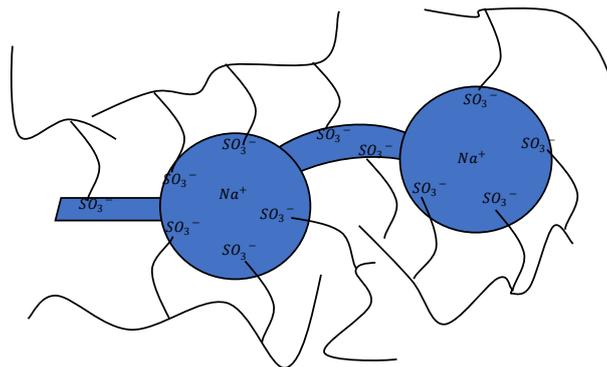


Figure 2. 8: La structure du nafion.

Les membranes de nafion, appelées membranes échangeuses de protons dans certaines applications, sont largement utilisées dans les industries du chlore et de la soude, les piles à combustible à électrolyte polymère solide et les applications basées sur la dialyse de Donnan. Ces membranes présentent une haute conductivité électrique, une remarquable permselectivité et une excellente stabilité thermique et chimique. Plus la membrane est fine, plus la résistance

mécanique est petite. Plus la membrane est épaisse, plus la résistance électrique est grande ce qui diminue la puissance générée [111].

Pour pouvoir comparer cette membrane avec une autre membrane anionique (FAS 30, fumasep), nous avons choisi une membrane avec une épaisseur de 25,4 μm ; Cette membrane, le Nafion™ 211 par Fuelcell Store, a une conductivité de 0,1 S/cm à 25 °C dans l'eau distillée et elle est caractérisée par une grande capacité d'échange d'ions IEC, de l'ordre de 0,95 milliéquivalents par gramme de membrane sèche.

Une autre membrane de Nafion, le Nafion 117 a été testée, elle présente les mêmes propriétés mécaniques et électriques avec une épaisseur de 183 μm .

Pour les membranes anioniques, nous avons utilisé des Membranes de Fumasep FAS-30, qui sont non renforcées avec une épaisseur 30 μm , une très faible résistance, une haute sélectivité et une grande stabilité dans un environnement à pH acide et basique.

La membrane a comme support le PET, avec un groupe fonctionnel de NR_x^+ , et présente une conductivité spécifique à travers le plan comprise entre 3 et 7 mS/cm pour le Cl^- dans une solution de NaCl 0.5 M à 25 °C, une capacité d'échange d'ions, IEC, entre 1.6 et 2 milliéquivalents par gramme de membrane sèche qui donne une sélectivité entre 92 et 96 %, et un degré de gonflement qui ne dépasse pas les 2 % et qui reste stable dans une grande gamme de pH (1-12).

Avant d'utiliser cette membrane, il est recommandé de faire des prétraitements, qui consistent à la laisser dans une solution de NaCl 1,5 % pour une durée minimum de 24H.

2.2. Cellule aux électrodes faradiques

La deuxième cellule est une cellule destinée à faire la comparaison pour le principe de l'énergie bleue avec une seule membrane dans deux systèmes avec un fonctionnement électrochimique différent, un système capacitif dans le premier et un système faradique dans le deuxième.

2.2.1 La préparation de la cellule

Entre la première cellule et la deuxième, la même conception globale est gardée, ce qui permet un écoulement homogène de l'électrolyte et une comparaison aisée entre les deux. Le dimensionnement doit prendre en compte l'effet du débit pour arriver à refaire les expériences dans les mêmes conditions opératoires. En outre, les choix technologique de fabrication sont plus flexibles. L'assemblage du système n'est plus nécessaire, le seul critère est de garantir les mêmes formes géométriques.

Nous utilisons la stéréolithographie (SLA) pour la réalisation de la deuxième cellule, la même technique que celle utilisée pour les spacers.

La cellule est dessinée sur le logiciel de CAO Catia, en deux parties symétriques, l'export en format. stl permet l'impression directe de ces pièces.

L'imprimante (Form 3, Formlabs) permet de réaliser ces pièces en utilisant une résine, qui est un mélange d'esters méthacryliques et d'un photoinitiateur (Clear photoreactive Resin for Formlabs 3D printers, Formlabs).

La cellule présente la même forme que la première, avec les mêmes dimensions, mais l'épaisseur du réservoir d'eau est plus grande.

La figure 2.9, représente la CAO faite par le logiciel de CATIA.

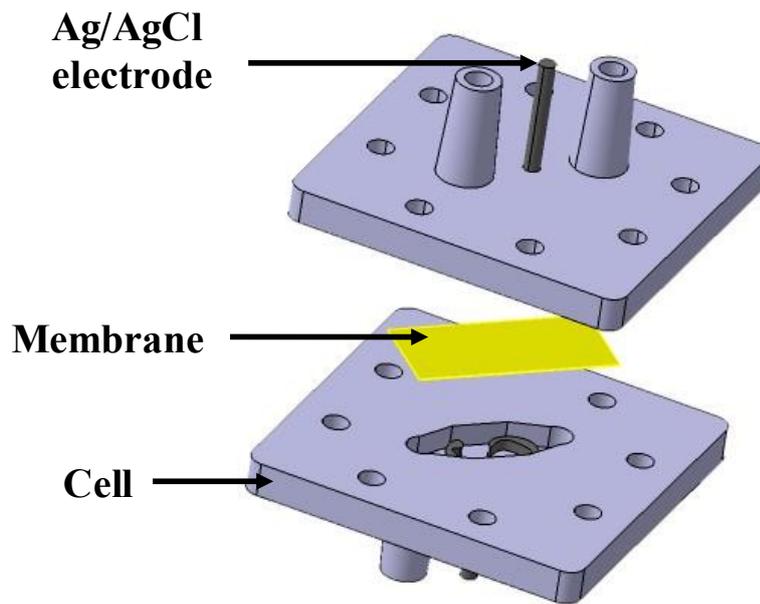


Figure 2. 9: Le CAO de la cellule d'Ag/AgCl.

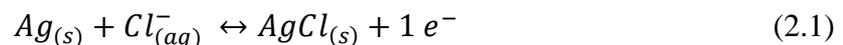
La surface de la membrane exposée aux flux d'eaux reste la même (2.24 cm²) ; l'épaisseur du réservoir est fixée à 2 mm.

L'étanchéité est réalisée avec l'utilisation de résine Epoxy commerciale et d'un joint torique placé dans une face des deux composantes de la cellule, les vis sont les mêmes en acier inoxydable A316L.

2.2.2 Les électrodes

Les électrodes sont des matériaux faradiques, c'est-à-dire qu'elles sont le siège de réactions d'oxydo-réductions avec les ions contenus dans l'eau salée.

Pour les préparer, nous avons utilisé des méthodes de la littérature, pour transformer l'argent en argent chloré.



Pour se faire, on a essayé deux méthodes :

Méthode 1 :

Nous prenons un fil d'argent d'un diamètre de 1 mm et le trempions dans l'eau de javel pour une durée donnée (entre 4 h et 24 h). Cette méthode est lente et donne des couches de Ag/AgCl très épaisses, ce qui augmente la résistance électrique de l'électrode.

Méthode 2 :

Nous avons préféré utiliser une méthode électrochimique. Cette méthode consiste à forcer la réaction d'oxydoréduction en imposant un courant dans une solution où les ions de chlorure sont présents. La première étape consiste à bien gratter le fil d'argent, afin d'éliminer tout type d'oxyde, puis, à rincer avec de l'éthanol puis avec de l'eau distillée.

Le fil d'argent est ensuite trempé après dans une solution de HCl (entre 0.5 et 1 M) et nous imposons un courant électrique de 2 mA, pour un fil de 5 cm de longueur, en utilisant un potentiostat (VSP ,Biologic), durant quelques minutes. L'électrode est enfin rincée, coupée, et placée dans la cellule.

2.3 Le dispositif expérimental

Afin de faire une étude complète et de mettre en évidence le fonctionnement de ces cellules, nous avons opté pour l'utilisation d'un système automatisé, contrôlé par ordinateur. La figure suivante représente le dispositif utilisé dans notre thèse ;

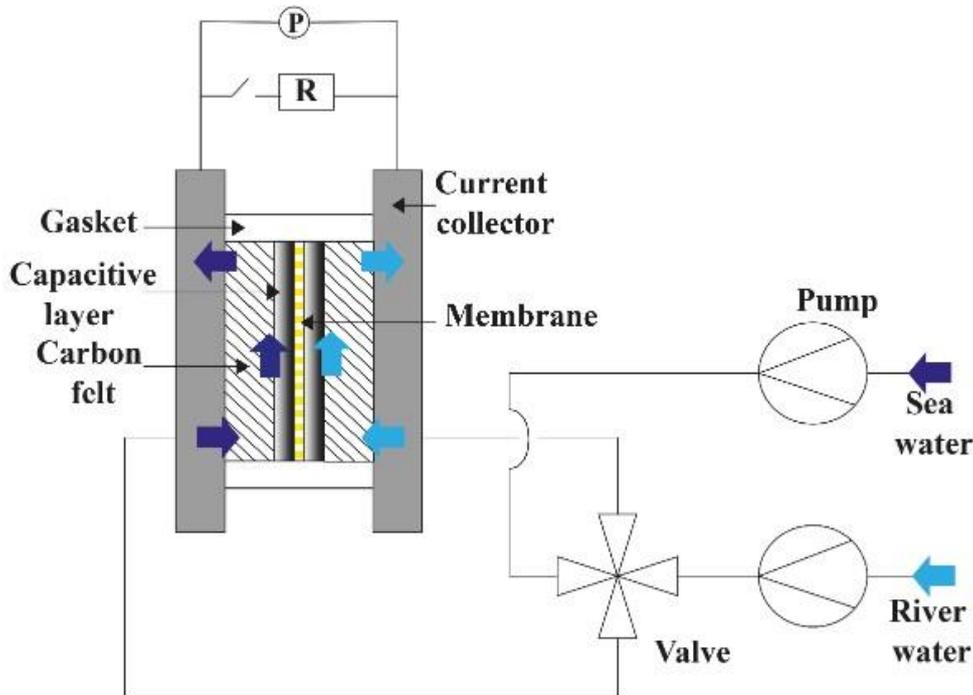


Figure 2. 10: Le dispositif expérimental utilisé pour l'extraction d'énergie.

Pour toutes études électrochimiques, un potentiostat (VSP, Biologic) est utilisé, cet appareil est indispensable pour l'étude électrochimique des systèmes. Il est capable d'appliquer des courants, des tensions en continu ou en alternative et les mesurer en même temps.

Il fonctionne en configuration de trois électrodes (électrode de travail, contre-électrode et électrode de référence comme le Ag/AgCl) et en mode deux électrodes, où il fait ces mesures entre l'électrode de travail et une deuxième électrode. Nous avons utilisé cette dernière configuration à cause de l'épaisseur très petite des compartiments qui nous empêche de placer facilement une électrode de référence.

Une pompe avec deux têtes de pompage (Ismatec) assure l'arrivée de l'eau douce et de l'eau salée dans la cellule, via des tubes en PV de diamètre de 2 mm. Cette pompe peut générer des débits jusqu'à 20 ml/min. Pour atteindre des débits plus grands, nous avons utilisé une pompe de (Darwin, Multichannel (4-24) Peristaltic Pump B), toujours avec deux têtes, et des tuyaux de taille de 3.4 mm comme diamètre intérieur.

Avant de passer vers la cellule, les tuyaux traversent une vanne à 4 voies. Cette vanne permet de changer la saumure qui est envoyée vers un compartiment et ainsi de pouvoir alimenter ces compartiments en eau douce ou en eau salée au choix.

En raison de non-disponibilité de vanne à 4 voies, nous avons utilisé une vanne à 6 voies (Vanne Rheodyne MXP Série II, en inox), et l'avons configuré pour pouvoir faire nos manipulations à 4 voies. Cette vanne est programmée sur Matlab, pour pouvoir contrôler les temps d'alternance entre les deux solutions.

Le mode de fonctionnement du dispositif dépend essentiellement de l'expérience et de l'étude voulue.

D'une façon générale, on commence par l'injection des deux eaux, très concentrée et moins concentrée, avec un débit donné. Ces deux flux, traversent en premier lieu les deux vannes avant d'arriver vers chaque côté de la cellule, où la solution va rentrer par le trou du bas et sortir par le trou du haut. A l'intérieur de la cellule, l'eau salée riche en ions touche la couche capacitive (respectivement électrode faradique) dans le cas de la première cellule (respectivement la deuxième cellule) puis la membrane chargée. De l'autre côté, l'eau douce, moins riche en ions fait de même. Grâce à la différence de concentration, un type d'ions (positif ou négatif) va passer du côté moins concentré vers le côté très concentré selon le type de la membrane utilisée, et l'autre ion va être repoussé. Ceci crée un gradient de potentiel chimique, par effet d'exclusion de Donnan. Ce gradient est traduit par une différence du potentiel, mesurée par le potentiostat dans le cas de circuit ouvert où collecter sur une résistance dans le cas de mesure de puissance électrique. Lorsque les deux potentiels dans les deux électrodes sont égaux et la différence du potentiel est nulle, le flux d'eau est inversée grâce à la vanne. Ceci permet de régénérer la migration d'ions à travers la membrane et la différence du potentiel.

2.4 Synthèse et conclusion

Dans ce chapitre nous avons donné une description des dispositifs expérimentaux utilisés pour mener à bien cette thèse.

Nous avons discuté la composition de chaque cellule et les raisons du choix de chaque matériau.

La méthode de préparation des couches capacitives est décrite, ainsi que la nécessité de choisir le charbon actif, qui présente une surface spécifique très importante comme matière active.

Finalement, le dispositif expérimental avec les différents appareils employés pour extraire l'énergie de mélange est décrit.

Quelques points à retenir

- La cellule est composée de deux parties symétriques séparées par une membrane échangeuse d'ions, où dans chaque partie, on trouve une plaque métallique pour le serrage, un collecteur du courant, un comportement pour la saumure qui contient une couche capacitive et un feutre du carbone.
- Les couches capacitatives sont composées majoritairement de charbon actif.
- Un système de pompes et de vannes est utilisé pour contrôler l'écoulement des solutions salines.

Chapitre 3

3. Méthodes expérimentales pour la caractérisation du système

Après un chapitre qui détaille la méthode de préparation et de la fabrication des cellules utilisées dans les expériences durant cette thèse, nous passons aux mesures utilisées pour les caractériser.

Ce chapitre est consacré à la description des techniques utilisées pour la caractérisation des couches, des membranes et de la cellule. Une attention particulière est portée à compréhension électrochimique du système. Nous présentons brièvement des techniques utilisées en commençant par la spectroscopie d'impédance électrochimique qui permet la description des phénomènes physico-chimiques et des réactions qui se passent dans la cellule, ainsi que la modélisation par un circuit électrique équivalent. Nous aborderons ensuite les méthodes impliquant une tension continue (ou un courant continu) i.e la voltamétrie cyclique, et la chronopotentiométrie qui facilitent la caractérisation de la capacité des couches adsorbantes.

Nous discutons dans une seconde étape du microscope à balayage électronique et de la spectroscopie en rayon X, qui sont des techniques d'observation et de caractérisation physique et qui vont être utilisées afin de caractériser les matériaux des couches.

3.1 Les techniques électrochimiques

Après la fabrication d'une cellule électrochimique, il est indispensable de la caractériser. Ceci passe essentiellement par une étude électrochimique, qui permet de dissocier un système complexe (la cellule) formé de nombreux composants, en petites parties électriques élémentaires. Il s'agit de comprendre, modéliser les phénomènes physiques, chimiques et électrochimiques qui se passent dans chaque élément de base.

3.1.1 La spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) est une des techniques expérimentales utilisées pour mesurer les impédances électriques afin de caractériser les réactions électrochimiques en état stationnaire, en étudiant la cinétique et les limitations.

Cette technique permet d'observer le comportement des électrodes en contact avec des électrolytes à l'intérieur d'une cellule électrochimique,

Dans une mesure de l'EIS, un signal est envoyé à un système électrochimique donné avec une perturbation précise dans le but d'étudier la fonction de transfert. Cette fonction, mesure un signal réponse suite à cette perturbation. Dans la plupart des cas, le signal est sinusoïdal sous la forme $x(t) = A \sin(\omega t)$, avec A l'amplitude de la perturbation et ω la pulsation qui est reliée à la fréquence f , par la relation : $\omega = 2\pi f$.

La réponse sera également sous forme sinusoïdale avec une amplitude B et un déphasage φ sous la forme : $y(t) = B \sin(\omega t + \varphi)$.

L'impédance électrochimique se définit comme étant le nombre complexe $Z(\omega)$ résultant du rapport :

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} \quad (3.1)$$

En utilisant la formule d'Euler, on peut l'exprimer sous la forme :

$$Z(\omega) = |Z(\omega)|e^{i\varphi(\omega)} \quad (3.2)$$

Où :

$$Z(\omega) = Z'(\omega) + j Z''(\omega) \quad (3.3)$$

$|Z(\omega)|$ est le module de l'impédance Z , Z' et Z'' sont respectivement les parties réelles et imaginaires de Z , et elles sont calculées par les relations suivantes :

$$|Z(\omega)| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2} \quad (3.4)$$

$$\varphi = \arctan (Z'/Z'') \quad (3.5)$$

Dans les mesures potentiométriques, la perturbation imposée peut être sous forme d'une tension qui oscille autour d'un potentiel donné ou sous forme d'un courant. La réponse sera donc respectivement un courant ou un potentiel comme montre la figure 3.1:

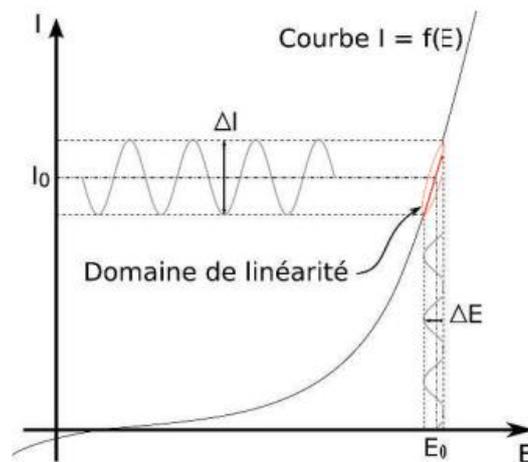


Figure 3. 1 : Schéma d'un système électrochimique soumis à un signal sinusoïdal[112].

L'impédancemétrie est très utilisée car ses résultats peuvent souvent être corrélés avec des processus physico-chimiques tels que le transport de masse, la vitesse de réaction, les propriétés diélectriques, les défauts de montage ou la microstructure des électrodes.

L'impédancemètre donne les résultats sous plusieurs formes : soit un diagramme de Nyquist avec la partie imaginaire $-Z''(f)$ en fonction de la partie réelle $Z'(f)$, soit un diagramme de Bode avec le module et le déphasage en fonction de la fréquence .

Le diagramme de Nyquist permet de faire une analogie avec un circuit électrique, en étudiant la partie imaginaire et la partie réelle du diagramme et en les associant aux phénomènes physicochimiques qui peuvent se produire dans la cellule, au niveau des électrodes, des électrolytes ou aux interfaces.

Pour faire l'analogie, on utilise dans la plupart des cas, les composants les plus simples dans les circuits électriques : une résistance R, un condensateur C, une bobine L. Ils sont exprimés dans ce diagramme comme suit :

- Une résistance est exprimée par un point sur l'axe des x (Z') avec une valeur Z'' qui vaut 0 et une partie réelle qui est égale à la valeur de la résistance. Cette résistance représente dans l'EIS les résistances électriques : les résistances au niveau des surfaces, les résistances ioniques (la conductive), les couches d'oxyde...etc.
- Un condensateur est présenté par une impédance qui a une valeur réelle nulle et une valeur imaginaire qui tend vers l'infini, le condensateur est généralement associé à des phénomènes de polarisation au niveau de l'interface liquide solide. Il peut exprimer également les doubles couches électriques formées au niveau de la surface de l'électrode et les capacités de stockage d'ions formées dans les pores.
- Les bobines, comme les condensateurs, ont une partie réelle nulle et une partie imaginaire qui tend vers l'infinie. Elles présentent les phénomènes d'inductance liés aux câblages.

Il peut arriver que ces impédances ne soient plus représentatives des phénomènes électrochimiques réels. Ceci amène à introduire d'autres éléments.

1. Les condensateurs réels ne sont pas parfaits. A leurs bornes, le déphasage entre l'intensité et le courant n'est pas exactement 90° . Cet écart avec la réalité provient de la

géométrie, de la nature des surfaces qui peuvent posséder des rugosités à plusieurs échelles, des modes de transfert des ions [113]. Leur modélisation est donnée par un élément de phase constante (CPE) d'impédance $Z_{Q_i} = \frac{1}{Q_i(j\omega)^n}$, Q_i est la valeur de la capacité, ω est la pulsation, n est un facteur empirique entre 0 et 1 ;

Dans le cas $n=0,5$, l'impédance est appelée l'impédance de Warburg, elle décrit la variation de la concentration des éléments dans la couche de diffusion des ions lors d'un processus électrochimique.

Ce tableau résume les schémas des éléments, leurs Nyquist et leurs expressions.

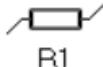
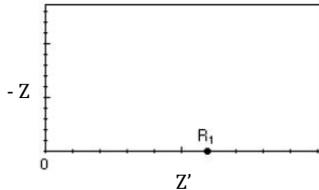
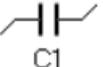
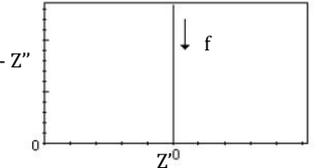
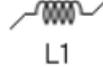
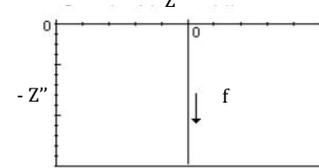
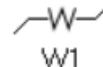
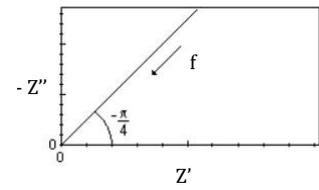
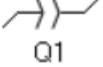
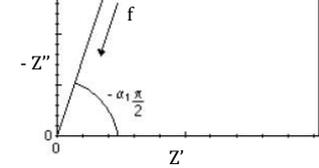
Elément	Expression	Symbole	Nyquist
Résistance	R		
Capacité	$\frac{1}{j2\pi f C}$		
Inductance	$j2\pi f L$		
L'impédance de Warburg	$\frac{W_0}{(j2\pi f)^{\frac{1}{2}}}$		
Élément de constante de phase	$\frac{1}{Q_i(j2\pi f)^\alpha}$		

Tableau 3. 1 : les principaux éléments électriques utilisés dans le diagramme de Nyquist

Dans une cellule on ne trouve jamais les phénomènes séparés les uns des autres, il se peut que plusieurs phénomènes se passent aux mêmes fréquences, et par conséquent ces éléments

n'apparaissent jamais isolés, un schéma équivalent qui comporte plusieurs composantes en série ou en parallèle est nécessaire pour pouvoir les modéliser.

Le tableau suivant explique quelques cas les plus fréquentés dans l'électrochimie :

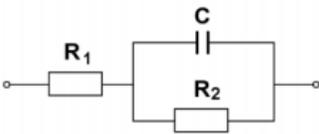
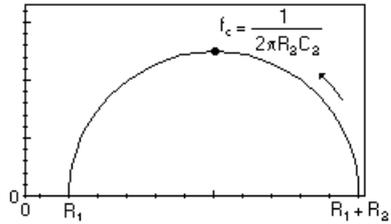
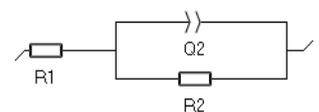
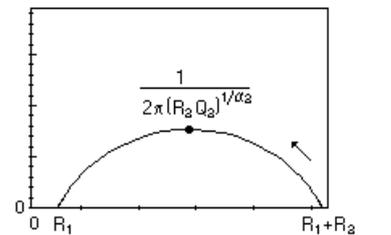
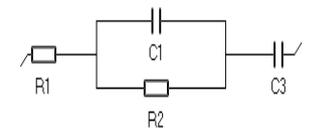
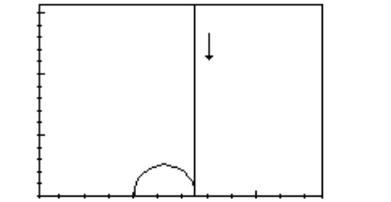
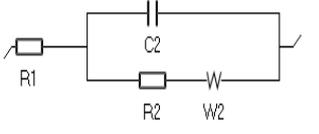
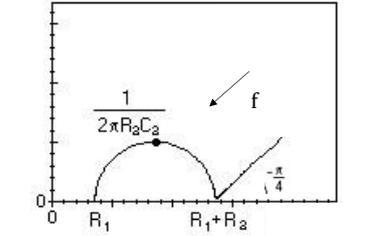
Schéma équivalent	Phénomène physique	Nyquist
	Résistance interne R_1 (solution + électrode) en série avec un circuit R_2C_2 en parallèle, le C représente la capacité de la double couche et R_2 représente la résistance de transfert de charge.	
	Résistance interne R_1 (solution + électrode) en série avec un circuit R_2Q_2 en parallèle, le Q_2 représente l'élément constant de phase qui est une capacité de la double couche avec une surface non parfaite et R_2 représente la résistance de transfert de charge	
	Modèle des électrodes idéalement polarisables sans réaction faradique avec une adsorption d'ions, ce modèle est l'association du premier modèle et une capacité d'adsorption	
	Circuit de l'impédance de Warburg ; c'est un modèle pour les électrodes avec des réactions faradiques limitées par la diffusion.	

Tableau 3. 2 : les schémas équivalents pour les phénomènes physique dans le diagramme de Nyquist

Dans le cas des électrodes poreuses, la situation se complique. Plusieurs phénomènes se passent en même temps : la diffusion d'ions, la formation de la double couche et de la couche de Stern. Ces procédés ont des temps caractéristiques différents et dépendent de la taille des pores et de la structure en macropores, méso-pores et micro-pores. La constante de temps liée à la formation de la double couche dans ces structures ne sera pas la même. Ces temps sont reliés à la quantité d'électrolyte dans chaque pore qui forment des mini-circuits. La forme du diagramme de Nyquist est de plus affectée par la spectroscopie d'impédance (Keiser et al [114]. Voir figure 3.2).

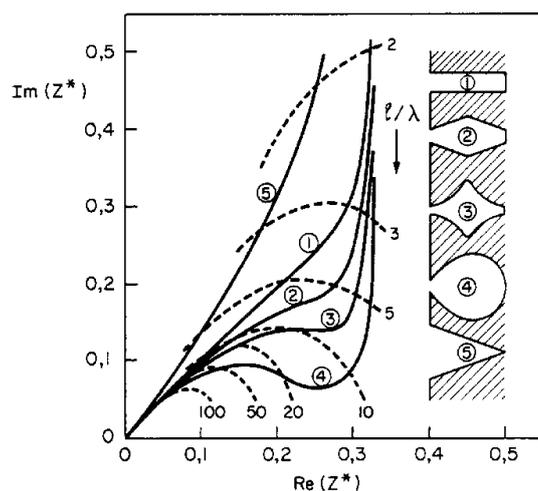


Figure 3. 2 : Le diagramme de Nyquist des électrodes poreuses en fonction de la géométrie des pores[114].

La mesure de l'impédance électrochimique

En principe, on porte une électrode (électrode de travail) à un potentiel donné par rapport à une électrode de référence. Le potentiel de cette dernière reste constant quelle que soit la composition en solutés de la solution dans laquelle est plongée. Elle permet l'observation et le contrôle du potentiel de l'électrode de travail. Expérimentalement, trois électrodes sont donc utilisées, électrode de travail, électrode de référence et la contre électrode, afin d'éviter la circulation du courant dans l'électrode de référence.

Pour des raisons de serrage et d'espace à l'intérieur de la cellule, l'utilisation d'une électrode de référence n'est pas possible dans notre montage. Nous avons donc mesuré uniquement la différence du potentiel entre les deux électrodes aux bornes de la cellule.

Nos mesures se font directement sur la cellule utilisée pour l'extraction d'énergie avant de faire chaque expérience. Le mode de travail utilisé est le mode potentiel. Nous appliquons une perturbation de 10 mV autour du potentiel de circuit ouvert. Un flux continu de saumure (généralement à 10 mL/min) est établi dans les deux compartiments. Nous effectuons un balayage logarithmique avec six points par décades et un minimum de deux mesures par fréquence qui varie entre 200 kHz et 10 mHz) en utilisant un potentiostat Biologic VSP. Figure 3.3.

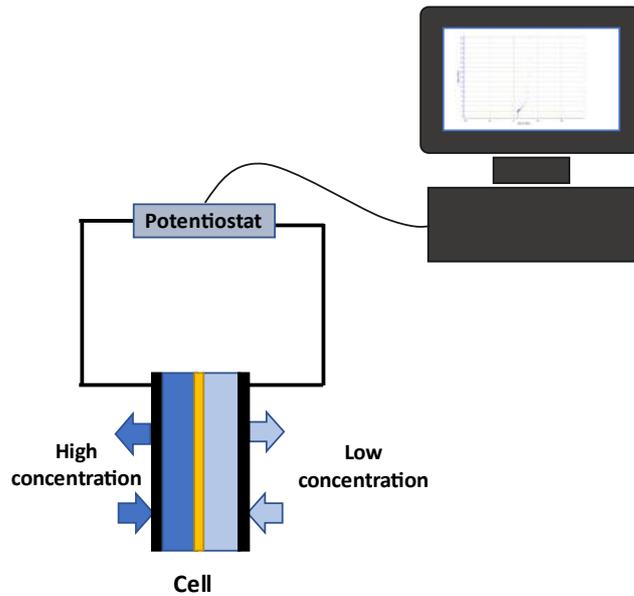


Figure 3. 3 : Schéma du dispositif utilisé pour mesurer l'impédance.

Chaque expérience est refaite avant l'inversement des flux et après l'inversement. Nous attendons toujours l'état d'équilibre du potentiel de circuit ouvert (on attend jusqu'à que le potentiel ne varie plus) afin vérifier la symétrie du système. Le traitement des données se fait directement sur le logiciel EC-Labs fourni avec l'appareil qui trace le diagramme de Nyquist. Cette mesure est généralement répétée à la fin de la journée pour s'assurer que le système est stable et que l'impédance n'a pas bougé.

La figure 3.5 représente un exemple de mesure sur une cellule avec des électrodes capacitives où on a appliqué une perturbation de 10 mV autour du potentiel de circuit ouvert qui était à 420 mV, pour une solution de 300 g/L pour l'eau salée et de 1 g/L pour l'eau douce et une membrane de Nafion 211.

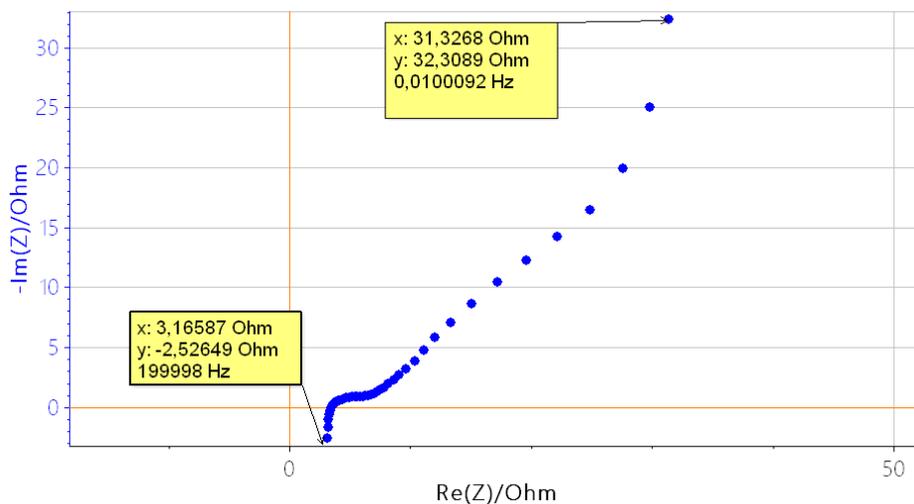


Figure 3. 4 : diagramme de Nyquist de la cellule capacitive.

3.1.2 Voltampérimétrie cyclique :

La voltampérimétrie ou la voltamétrie cyclique est une technique électrochimique pour caractériser les réactions électrochimiques qui peuvent avoir lieu sur une électrode donnée. Elle permet d'étudier des espèces qui peuvent s'oxyder ou se réduire au niveau de l'électrode. Elle consiste à utiliser une tension continue E avec une variation fixée (une vitesse *en* V/s) en fonction du temps et mesurer l'intensité du courant réponse générée par les phénomènes électrochimiques mis en jeu. Ce courant est alors tracé en fonction du potentiel appliqué.

La voltampérimétrie est dite cyclique, car on peut balayer la tension entre deux potentiels, un E initial et E final en faisant des variations aller-retour entre ces deux potentiels avec une vitesse contrôlée. Cela permet la détermination de la fenêtre de stabilité d'un matériau ou d'un électrolyte, les réactions qui se passent et leurs réversibilités.

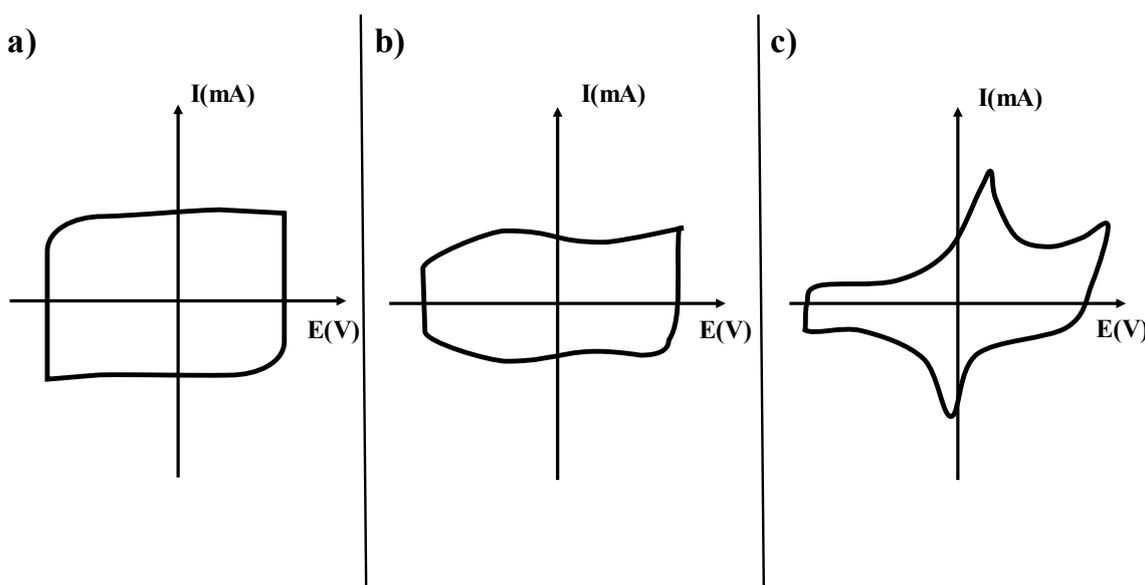


Figure 3. 5 : Le diagramme $E-I$ pour : (a) électrode capacitive parfaite, (b) électrode capacitive réelle et (c) électrode pseudo capacitive.

La forme du diagramme permet de déterminer le type d'électrodes et leurs comportements.

Un système purement capacitif (Figure 3.5) correspond à un rectangle dans ce diagramme. En effet dans ce cas : $E = vt$, $I = Cv$ avec v la vitesse de balayage de l'électrode. Dans ces diagrammes, la présence d'une réaction électrochimique (de surface (a) ou de volume (b)) se traduit par un pic et une déformation du rectangle.

Les voltampérogrammes mesurés expérimentalement présentent des écarts à l'idéalité, expliqués par la non idéalité des électrodes, les réactions parasites et la présence des résistances. Deux principales résistances sont présentes, l'une en série, l'autre en parallèle. Elles correspondent respectivement à la résistance de contact entre l'électrode et le collecteur de courant et à la résistance ionique dans l'électrolyte et dans les micropores pores. Par conséquent, la forme des voltampérogrammes est différente du cas idéal et l'on n'obtient pas forcément un rectangle dans le cas d'une électrode capacitive.

La mesure :

Avant chaque expérience, les comportements des électrodes sont mesurés, une voltamétricyclique est faite. La mesure consiste à appliquer un balayage de différence de potentiel entre les deux électrodes qui varie dans un intervalle allant de -0.5 V jusqu'à 0.5 V. Il s'agit de vérifier le comportement parfaitement capacitif dans cette gamme du potentiel et qu'il est possible d'éviter les réactions d'oxydations et des réductions des espèces présentes dans les électrolytes et dans les électrodes. Nous cherchons notamment à éviter l'électrolyse de l'eau qui peut casser les électrodes avec la formation des bulles d'oxygène et de dihydrogène et surtout la formation de dichlore qui reste un produit indésirable dans les traitements de l'eau. Nous nous sommes aussi aperçus que grâce à ces cycles, nous arrivions à transformer le carbone et les groupements temporaires attachés sur la surface, en des groupements chargés (généralement à des groupements -COOH et -COH, ce qui améliore le fonctionnement du système (voir l'Annexe 1).

Le cyclage de nos couches se fait toujours après leur préparation. Avant de lancer les autres mesures, nous procédons à un long cyclage qui peut aller jusqu'à 20 cycles, avec une vitesse de balayage de 2 mV par seconde.

La figure 3.6 présente un exemple de cyclage des deux couches adsorbantes avec une concentration de 100 g/L pour l'eau salée et 1 g/L pour l'eau douce.

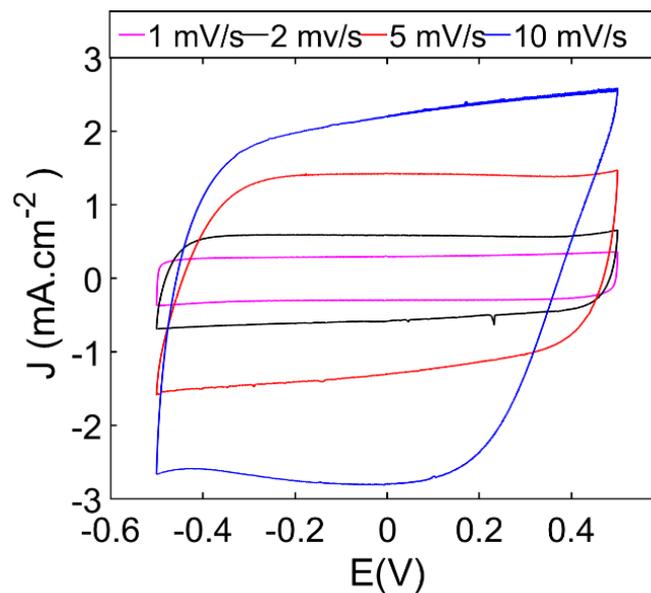


Figure 3. 6: Un exemple de la voltamétrie cycliques de la cellule.

3.1.3 La chronopotentiométrie

Cette technique de mesure consiste à appliquer un courant électrique I entre deux électrodes et de mesurer le potentiel au niveau de ces dernières. La réponse en potentiel peut dépendre de différents facteurs. Le courant appliqué à l'entrée du système peut être constant, mais aussi, il peut être imposé sous différentes formes comme une rampe ou marche répétitives par exemple. Cette technique est très utilisée pour la caractérisation des batteries, elle permet d'étudier le comportement de charge et de décharge des batteries sous différentes conditions.

Dans les supercondensateurs, cette technique permet de caractériser les paramètres d'une cellule, pour un courant continu (C'est à dire à des fréquences qui tendent vers 0) et donc, on peut mesurer la capacité en série avec la résistance de la cellule.

La figure 3.7 illustre une le graphe trouvé pour de chronopotentiométrie des électrodes avec des couches capacitives :

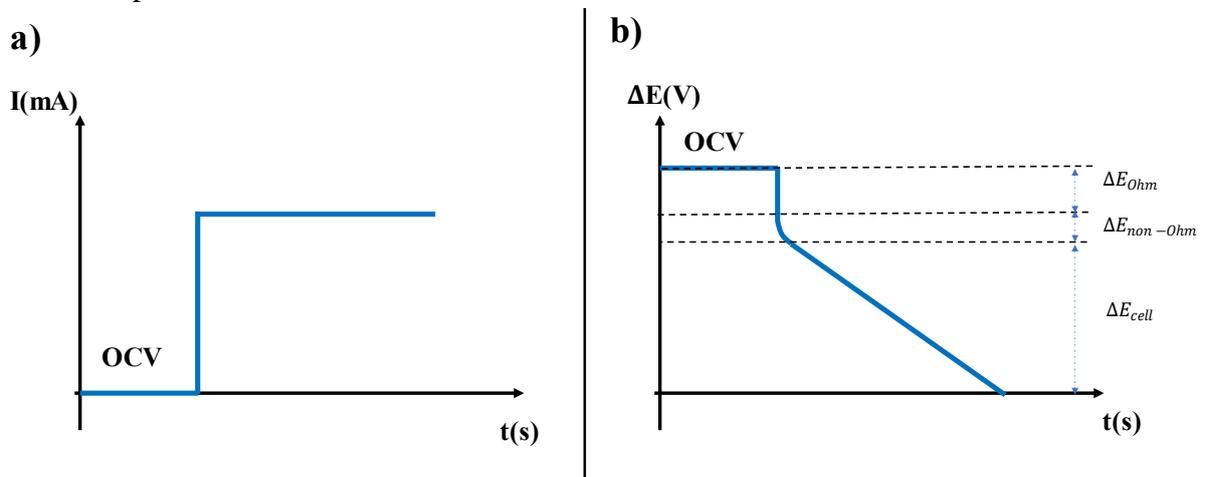


Figure 3. 7 : La variation temporelle de (a) le courant imposé, (b) le potentiel généré aux bornes de la cellule.

La courbe est composée de deux parties, la première partie où on trouve une réponse instantanée du courant appliqué, qui exprime la résistance ohmique de la cellule. Elle est donnée par la loi d'Ohm, suivant l'équation :

$$\Delta E_{Ohm} = I \cdot R_{Ohmique} \quad (3.6)$$

Une variation linéaire du potentiel avec une pente qui dépend de la capacité des électrodes et du courant imposé, est présente dans la deuxième partie de la courbe, exprimée par :

$$p = \Delta E_{cell} / \Delta t \quad (3.7)$$

En effet cette pente n'est plus que la variation de potentiels ΔE_{cell} dans un laps de temps Δt ; Et la capacité est exprimée par :

$$C = \frac{I}{p} \quad (3.8)$$

$$C = \frac{I \Delta t}{\Delta E_{cell}} \quad (3.9)$$

Vermass et al [26], ont ajouté une troisième partie, qui est la phase de transition entre la résistance ohmique et la partie stationnaire et ils l'ont associée à la résistance non ohmique due aux différents phénomènes déjà expliqués dans le premier chapitre ;

La mesure :

Durant cette thèse, nous avons appliqué un courant constant de l'ordre de quelques milliampères, pour caractériser essentiellement le comportement capacitif des électrodes.

Pour vérifier ce comportement, nous avons appliqué différents courants en allant de 0.5 mA jusqu'à 5 mA, selon l'expérience et la taille de l'électrode. Le temps de la mesure dépend de l'intensité du courant, généralement, on fixe une deuxième limite avec celle de l'électrolyse l'eau, qui empêche le système de dépasser le potentiel des réactions (< 0.6 V entre les deux électrodes).

La mesure est faite en continu, c-à-d que les deux solutions sont toujours en écoulement constant et pour s'assurer de la symétrie du système, elle est répétée avant l'inversement des solutions et après. Elle est réalisée dans la phase de charge en appliquant un courant positif et dans la phase de décharge en appliquant un courant négatif.

La figure 3.8 présente un exemple de courant appliqué de 0.5 mA entre des deux électrodes avec une concentration de 300 g/L pour l'eau salée et 1 g/L pour l'eau douce.

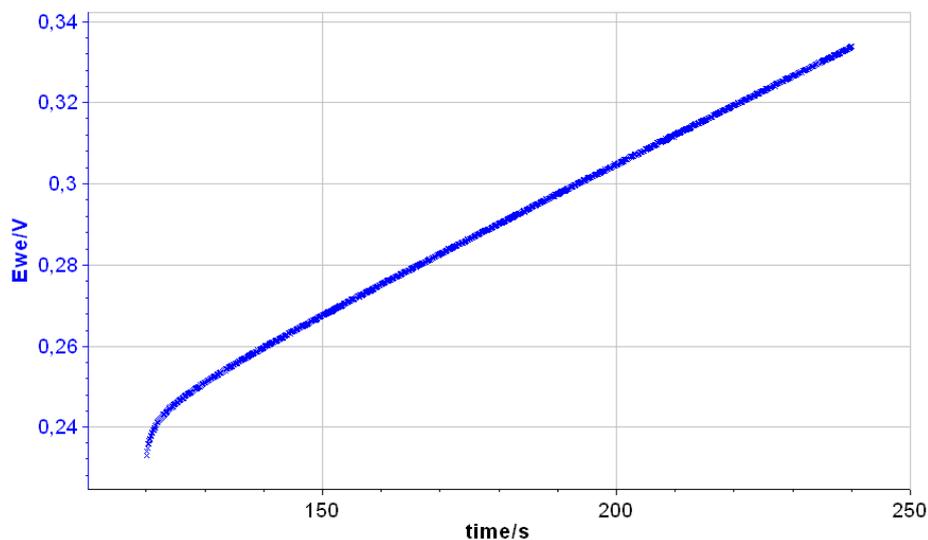


Figure 3. 8 : Un exemple d'une chronopotentiométrie appliquée sur la cellule capacitive avec un courant de 0,5 mA

3.2 Technique d'observation :

L'observation du microrelief d'une surface est impossible à fort grossissement avec un microscope optique conventionnel (« photonique »). En effet, le pouvoir séparateur (ou résolution spatiale latérale) est limité à environ $0,2 \mu\text{m}$ et, au grossissement maximal de 1 500, la profondeur de champ est limitée à environ $1 \mu\text{m}$ [115]. Pour pouvoir observer les surfaces à petite échelle et la microstructure des matériaux, il faut passer par des microscopes électroniques qui se basent sur un faisceau d'électrons pour former une image. Il existe deux types de microscope électronique : le microscope électronique à balayage (MEB) et le microscope électronique à transmission (MET). Dans cette thèse, nous avons utilisé le microscope MEB ;

3.2.1 La microscopie électronique à balayage MEB

La microscopie électronique à balayage MEB, ou « Scanning Electron Microscopy » SEM, est une technique puissante d'observation de la topographie des surfaces. Cette technique est fondée principalement sur la détection des électrons secondaires émergents de la surface sous l'impact d'un très fin pinceau d'électrons primaires qui balaye la surface observée. Elle permet d'obtenir des images avec un pouvoir séparateur souvent inférieur à 5 nm et une grande profondeur de champ.

Pour la mesure, un microscope électronique à balayage Quattro Sem, ThermoFisher Scientific, qui a une résolution qui peut aller jusqu'à 1.0 nm à 30 kV (SE) a été utilisé. Il est recommandé de l'utiliser sous vide très poussé afin d'éviter l'oxydation de la source et le freinage et la déviation des électrons.

Cependant, pour certains matériaux et notamment les matériaux poreux, le vide est difficilement établi à cause de la morphologie de l'échantillon. Pour les échantillons électriquement isolants, une « métallisation » est nécessaire (adhésive en carbone conducteur) afin de permettre le balayage électronique sans appliquer une forte énergie qui risquerait de faire brûler les échantillons.

La figure 3.9 présente une photo prise par le MEB d'une membrane après la caractérisation, où le polymère (Polycarbonate t Whatman® Nuclepore™ Track-Etched dans la figure (a) et dans la figure (b), la membrane du nafion où un carré est gravé à cause de l'intensité pas adéquate du MEB. Il est donc préférable de passer sous TEM (microscope électronique à transmission)

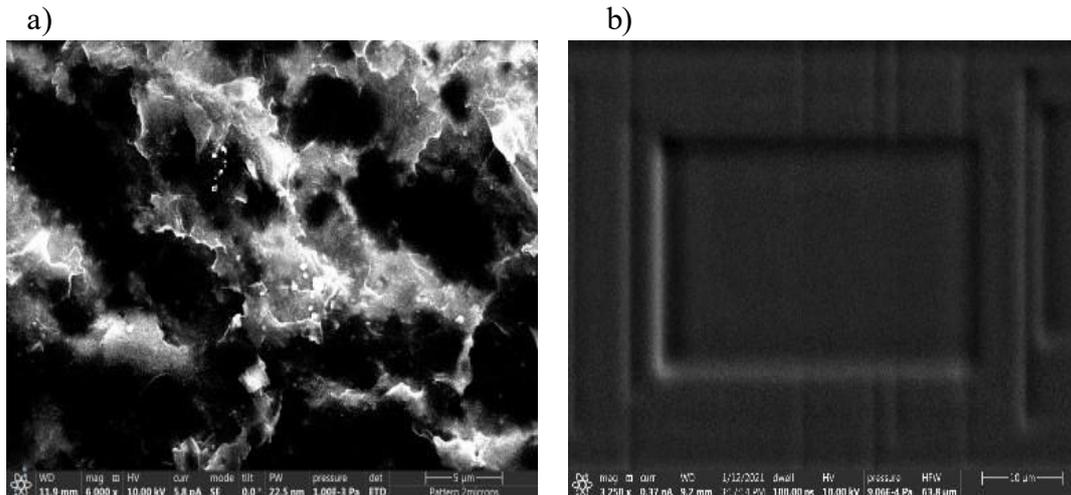


Figure 3. 9 : Des photos prises par le MEB pour a) une membrane brulée de polycarbonate et b) un carré gravé sur membrane de nafion à cause de l'intensité forte du MEB.

3.2.2 La spectrométrie photoélectronique X, (XPS)

Cette spectroscopie consiste à analyser en énergie les électrons émis d'un système irradié par un rayonnement électromagnétique X. Elle permet d'accéder directement à l'énergie de liaison des électrons de cœur et de valence fournissant des informations uniques sur la structure chimique et électronique des systèmes étudiés. L'énergie de liaison d'un électron de cœur est spécifique à l'atome concerné, permettant son identification et son dosage pour tous les éléments du tableau périodique à l'exception de l'hydrogène et de l'hélium. La distribution en énergie des électrons de valence renseigne sur la nature des liaisons chimiques et les structures électroniques. Dans le cas des solides, sa sélectivité de surface lui permet d'occuper une place de choix dans les domaines relevant de la science des surfaces.

La XPS donne des informations qualitatives et quantitatives sur les compositions élémentaires de la matière, principalement des surfaces solides. Cette technique permet aussi d'obtenir des informations sur la structure.

Dans analyse qualitative, il y a un balayage de basse résolution, appelé un spectre de survol, qui sert de base à la détermination de la composition élémentaire des échantillons. Normalement, la profondeur d'analyse est trois fois le libre parcours moyen des électrons qui est en fonction de la composition de l'échantillon et de l'énergie cinétique des électrons qui s'échappent.

Dans cette analyse, la vitesse des électrons est diminuée afin d'obtenir une meilleure résolution des pics. Les électrons sont plus ralentis que lors de l'analyse qualitative, Généralement, il faut travailler sous vide, ce qui rend les manipulations difficiles pour les surfaces très poreuses.

3.3 Synthèse et conclusion

Dans ce chapitre nous avons détaillé les techniques utilisées pour caractériser notre système. Ces méthodes sont primordiales afin de déterminer et de comprendre le mode de fonctionnement des différents composants de la cellule.

Tout d'abord les techniques électrochimiques sont décrites. Nous avons introduit la spectroscopie d'impédance électrochimique. Cette technique qui consiste à envoyer un signal sinusoïdal à différentes fréquences, permet d'expliquer les phénomènes physiques et électrochimiques qui interviennent dans la cellule. Elle permet de proposer l'établissement d'un circuit équivalent.

La seconde méthode électrochimique, la voltamétrie cyclique, se fait en mode courant continu. Elle consiste à effectuer un balayage de tension entre deux valeurs et à appliquer cette tension entre les deux électrodes. Il existe trois cas de figures, le premier cas concerne les électrodes faradiques. Le courant mesuré présente des pics, qui traduisent le transfert de charge. Le second cas correspond à des systèmes purement capacitifs. Le courant généré est constant lors de la rampe linéaire, le diagramme est un rectangle parfait. La capacité est déduite directement de la valeur du courant et de la vitesse du balayage. Le dernier cas correspond au cas des électrodes pseudo-capacitives, les électrodes sont formées des matériaux qui peuvent stocker la charge par des réactions faradiques de surface.

Nous utilisons aussi la chronopotentiométrie qui permet de mesurer la capacité des couches adsorbantes. Nous appliquons un courant électrique I entre deux électrodes et nous mesurons l'évolution du potentiel au niveau de ces dernières.

En deuxième étape, nous avons décrits des méthodes utilisées pour la caractérisation des matériaux : l'XPS et le MEB.

Quelques points à retenir

- La spectroscopie d'impédance électrochimique permet de déterminer l'impédance du système en fonction de la fréquence.
- La voltamétrie cyclique permet de déterminer la nature et le comportement global des électrodes, par un balayage cyclique du potentiel dans une gamme de tension.
- La chronopotentiométrie, qui consiste à envoyer un courant constant et mesurer le potentiel, permet de déterminer la capacité du système et sa résistance.
- Le MEB permet l'observation des surfaces à petite échelle et la microstructure des matériaux.

Chapitre 4

4. La Caractérisation et la modélisation de la cellule

Ce chapitre est dédié à la caractérisation de la cellule préparée pour l'extraction de l'énergie de mélange des saumures.

Ce chapitre comprend deux parties de caractérisation. La première décrit la mesure du potentiel de circuit ouvert produit par les couches capacitives et la membrane. Nous utilisons deux cellules, l'une avec des électrodes Ag/AgCl, l'autre avec les couches capacitives, ceci permet de caractériser la membrane, comprendre l'origine du potentiel créé par ces couches capacitives et de modéliser sa variation en fonction du gradient salin. Les différents paramètres qui peuvent affecter ce potentiel, sont étudiés, en commençant par le débit des solutions ainsi que leurs compositions, et en terminant par la température.

La seconde est l'étude de l'impédance électrochimique de la cellule. Cette impédance, qui est un paramètre clé dans l'extraction d'énergie bleue, est étudiée au voisinage de l'équilibre par des mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique. Ceci permet de déduire la résistance globale du circuit, ainsi que l'influence de l'impédance de chaque composant sur la résistance totale. Nous établissons un circuit électrique équivalent à la cellule avec des couches capacitives. L'influence des différents facteurs est analysée par la suite. Pour compléter cette analyse, nous effectuons des mesures de voltampérométrie cyclique et de chronopotentiométrie. Enfin, une cellule à plusieurs membranes est conçue et testée afin de vérifier la faisabilité de fonctionnement d'une cellule avec plusieurs membranes.

Caractérisation électrochimique pour une membrane (Nafion 211)

L'extraction d'énergie bleue dépend de plusieurs facteurs selon la technique utilisée.

Dans cette première partie, sauf exception, les paramètres sont fixés à :

- La membrane utilisée dans la caractérisation est une membrane échangeuse d'ions cationique, du type Nafion 211 avec une surface effective de 2,24 cm², ce produit correspond parfaitement à nos besoins et à notre application.
- Les couches capacitives sont constituées de charbon activé, elles ont été cyclées électrochimiquement pour avoir une charge de surface importante.
- La température est la température ambiante (24± 2 °C).
- La taille de feutre est de 6 mm en épaisseur et de 2,24 cm² en surface.
- Le débit est fixé à 10ml/min.

Nous commencerons notre étude par des mesures électrochimiques de la cellule afin de caractériser ses différents composants. **L'originalité de notre approche est d'utiliser une membrane unique couplée à deux couches capacitives. Cette approche est un mélange entre la RED (avec une seule membrane) et le Capmixing .**

4.1 Le potentiel de circuit ouvert

4.1.1 La mesure de la différence de potentiel créée par les membranes et par les couches capacitives

Le potentiel de circuit ouvert est la différence du potentiel entre les deux électrodes quand les deux solutions de concentration différente sont en écoulement continu. Cette mesure permet de vérifier si la membrane génère un potentiel, si elle est sélective face à un type d'ion, et si la cellule fonctionne d'une façon symétrique dans les deux sens (avant et après l'échange de saumure).

Expérimentalement, les deux solutions sont injectées avec un débit de 10 mL/min, dans un circuit fermé sur une résistance nulle (court-circuit), pour une période donnée de façon à décharger totalement la cellule. Le circuit est ensuite ouvert. Simultanément les écoulements d'eau douce et d'eau salée sont inversés

La figure suivante présente la courbe typique de mesure de la différence du potentiel entre les deux électrodes.

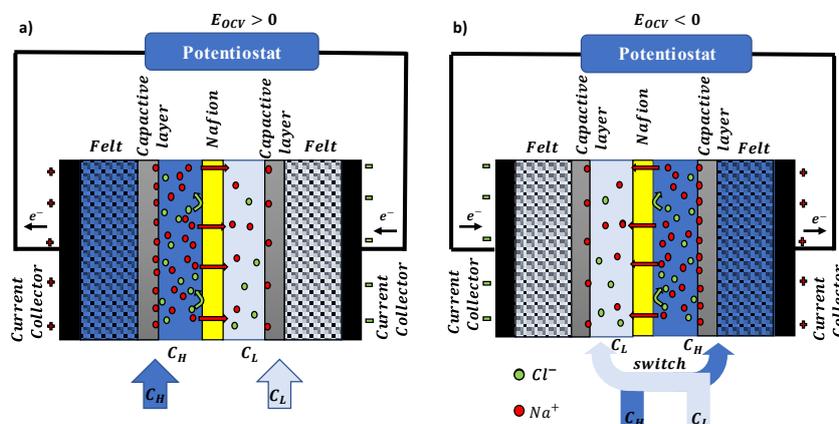


Figure 4. 1 : Schéma illustratif de la mesure de la différence du potentiel entre les électrodes.

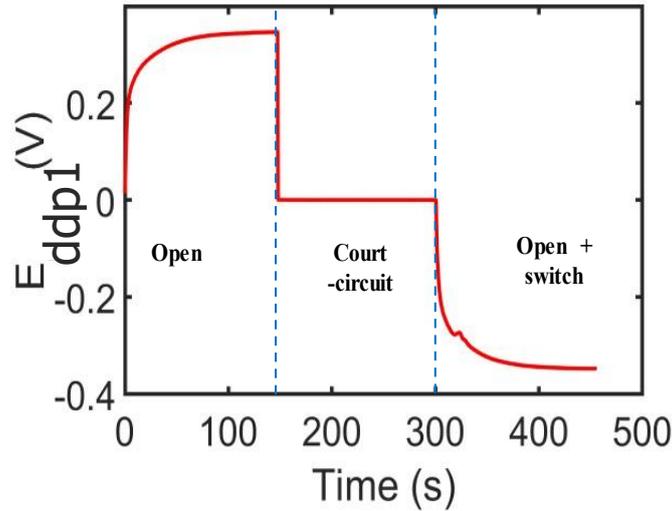


Figure 4. 2 : La variation de la différence du potentiel aux bornes de la cellule capacitive pour une concentration de 100 g/L pour l'eau salée et 1g/L pour l'eau douce.

Lorsque le circuit est ouvert, les ions vont de la partie la plus salée vers la partie la moins concentrée afin d'équilibrer les concentrations. La membrane chargée négativement avec des charges SO_3^- ne laisse passer que les ions positifs de sodium (Na^+), et repousse les ions de chlorure (Cl^-), par effet d'exclusion de Donnan. Cela crée une différence du potentiel au niveau de la membrane. A ce potentiel de membrane vient s'ajouter le potentiel mesuré au niveau des couches capacitatives. Les deux couches sont au contact de saumures différentes.

Lorsque la cellule est court-circuitée (cf le palier entre 150 et 300 secondes), un courant électrique va circuler entre les électrodes, ce qui engendre donc une différence de potentiel nulle car la résistance externe du circuit est nulle.

En rouvrant le circuit et en inversant les concentrations, nous ré-observons le premier phénomène. Le potentiel a toutefois un signe opposé, car les deux concentrations ont été échangées.

La valeur de potentiel de circuit ouvert augmente lorsque les couches capacitatives sont cyclées par la voltamétrie cyclique. Si les couches capacitatives sont neuves, jamais utilisées, cette valeur ne dépassera pas les 230 ± 15 mV, pour un gradient de 100, or, après le cyclage par la voltamétrie cyclique, cette valeur se stabilise à 340 ± 15 mV. Ceci est dû à la création des charges COO^- sur la surface du charbon actif. Une analyse du cyclage et une mesure en XPS sont présentées en Annexe 1.

4.1.2 Méthodes de mesure

La mesure du potentiel en circuit ouvert est reliée au potentiel de membrane et au potentiel présent sur les deux couches capacitatives. Il est nécessaire de faire une modélisation électrique du circuit pour comprendre ce qui est mesuré. La modélisation de l'évolution temporelle du potentiel nécessite la connaissance des électrodes et du comportement de la membrane. La chute de tension sur l'ensemble du circuit est nulle, ce qui conduit à

$$R_{Load}I + R_{Cell}I(t) + \frac{q(t)}{c} = E_m(t) + E_C(t) \quad (4.1)$$

$$R_{Load}I(t) + R_{cell} I(t) + \frac{q(t)}{c} = E_C(t) + E_m(t) \quad (4.2)$$

Où $E_m(t)$ est la chute de tension sur la membrane, $E_C(t)$ la chute de tension sur la couche capacitive, I l'intensité du courant, R_{cell} , la résistance ohmique de la cellule qui comprend la résistance ohmique du solvant, de la membrane, du feutre et du collecteur et R_{Load} est la résistance de charge/ de potentiostat, $q(t)$ est la charge sur le collecteur. L'évolution temporelle de $E_C(t)$ et $E_m(t)$ est due aux variations temporelles du profil de concentration en ions. Ces variations sont causées par le remplissage de la cellule et par la construction de la couche diffuse d'ions près des électrodes lorsque la concentration en sel varie.

A $t=0$, le système est en régime permanent $I(0) = 0$ et $q(0) = q_0 = C(E_m(\infty) + E_C(\infty))$. A t inférieur à 0, la somme des potentiels de la membrane et des couches capacitatives est donnée par $E_m(\infty) + E_C(\infty)$. ; à $t=0$ le flux dans les deux compartiments est inversé et les valeurs des potentiels de la membrane et des couches capacitatives changent de signe.

Lorsque l'état d'équilibre est atteint après inversion, les potentiels de la membrane et des couches capacitatives sont donnés par $-E_m(\infty) - E_C(\infty)$.

La résolution de l'équation précédente est donnée par.

$$q = \exp^{-\int_0^t \frac{du}{RC}} \int_0^t -\frac{E_m(s)+E_C(s)}{R} \exp^{-\int_0^s \frac{du}{RC}} ds + q_0 \exp^{-\int_0^t \frac{du}{RC}} \quad (4.3)$$

$$B(t) = \frac{1}{RC} \exp^{-\int_0^t \frac{du}{RC}} \int_0^t -\frac{E_m(s)+E_C(s)}{R} \exp^{-\int_0^s \frac{du}{RC}} ds \quad (4.4)$$

$$I(t) = B(t) - \frac{q_0}{RC(t)} \exp^{-\int_0^t \frac{du}{RC}} - \frac{E_m(s)+E_C(s)}{R} \quad (4.5)$$

Avec $q_0 = C(E_m(\infty) + E_C(\infty))$.

Et donc cela nous conduit à :

$$RI(\infty) = E_{adp1} = -2(E_m(\infty) + E_C(\infty)) \quad (4.6)$$

La mesure en circuit ouvert correspond au double du potentiel de la membrane et des couches capacitatives à l'état d'équilibre. Le potentiel de circuit ouvert ne doit donc pas dépendre du débit. Afin de comprendre la contribution relative de la membrane et des couches au potentiel, nous avons mesuré séparément le potentiel en circuit ouvert de la membrane E_m soumise à des gradients de sel à l'aide d'électrodes Ag/AgCl faradique. Dans cette situation, le potentiel mesuré est égal à

$$E_{adp2} = E_{Ag/AgCl} + E_m \quad (4.7)$$

Où $E_{Ag/AgCl}$ correspond à la contribution de Nernst des électrodes Ag/AgCl. Et il est donnée par

$$E_{Ag/AgCl} = -\frac{RT}{F} \log \left(\frac{c_{Cl^-}_L \gamma_{Cl^-}_L}{c_{Cl^-}_H \gamma_{Cl^-}_H} \right) \quad (4.8)$$

Avec $c_{Cl^-}_L$, $c_{Cl^-}_H$ sont la concentration de Cl^- dans l'eau douce et l'eau salée respectivement, le $\gamma_{Cl^-}_L$, $\gamma_{Cl^-}_H$ les coefficients d'activité de Cl^- dans l'eau douce et l'eau salée respectivement, le R est la constante des gaz parfaits, le T est la température et F, la constante de Faraday.

4.1.3 Résultats sur différents gradients de sel

A partir des considérations présentées ci-dessus, il est possible de mesurer E_{ddp1} , E_{ddp2} , E_m , E_c . Le coefficient α est la sélectivité de la membrane, il est relié à E_m à l'équilibre par la formule de Donnan :

$$E_m = E_{C_L} - E_{C_H} = \alpha \frac{RT}{zF} \log \left(\frac{c_{HYH}}{c_{LYL}} \right) \quad (4.9)$$

Le potentiel de membrane sera défini dans l'ensemble de la thèse comme la différence entre le potentiel dans la solution à faible concentration et celui à haute concentration. Dans le cadre d'une membrane cationique cette définition donne une valeur positive.

Le tableau suivant présente les valeurs trouvées pour des gradients et des concentrations différents :

C_H (g.L ⁻¹)	C_L (g.L ⁻¹)	gradient	E_{ddp2} (mV)	E_m (mV)	E_{ddp1} (mV)	E_{OCV} (mV)	α
300	0.1	3000	284	81.8	506	253	0.425 ± 0.01
300	1	300	236	89.5	422	211	0.642 ± 0.015
300	3	100	213	92.8	356	178	0.811 ± 0.02
100	1	100	203	92.4	350	175	0.876 ± 0.02
10	0.1	100	206	95	353	176.5	0.898 ± 0.021
30	1	30	156	75.4	276	138	0.982 ± 0.024
3	0.1	30	154.4	72.4	267	133.5	0.926 ± 0.022
1	0.1	10	109	53.2	190	95	1.00 ± 0.025
300	100	3	54	18.2	108	54	0.533 ± 0.013
30	10	3	49.5	24.1	85	42.5	1 ± 0.024

Tableau 4. 1: Le potentiel de circuit ouvert pour différentes concentrations

Les coefficients d'activité sont calculés en utilisant la théorie de Debye-Hückel, pour les faibles concentrations et directement pris d'une base de données de **Dortmund Data Bank** pour les solutions concentrées [116]. Les potentiels dépendent directement du gradient entre les deux solutions. Ils varient suivant les équations précédentes. Or, pour le même gradient, ils ne sont pas égaux et ils changent avec la concentration. Pour mettre en évidence ce changement, la figure 4.2 est tracée. Elle représente la variation du potentiel de la membrane (cercle en rouge et vert) et celle du potentiels E_{OCV} en fonction du potentiel $\frac{RT}{zF} \log \left(\frac{c_{HYH}}{c_{LYL}} \right)$.

La sélectivité α est égale à 1 pour une membrane avec une sélectivité parfaite pour un type d'ion et 0 pour l'autre type d'ion.

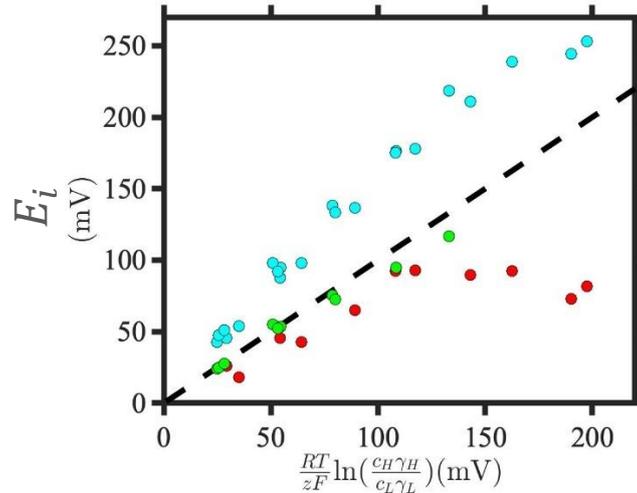


Figure 4. 3 : Évolution du potentiel de la membrane (• pour $C_H < 0,5 \text{ mol/L}$; • pour $C_H > 0,5 \text{ mol/L}$ et • le potentiel de circuit ouvert E_{OCV} en fonction de l'équation $\frac{RT}{zF} \log \left(\frac{c_{HYH}}{c_{LYL}} \right)$. La ligne pointillée correspond à l'équation $E = \frac{RT}{zF} \log \left(\frac{c_{HYH}}{c_{LYL}} \right)$.

Pour une concentration d'eau de mer inférieure à 0,5 mol/L, la sélectivité est égale à 1 (ou proche de 1), les points verts sont proches de la ligne pointillée de l'équation $E = \frac{RT}{zF} \log \left(\frac{c_{HYH}}{c_{LYL}} \right)$. Cependant, cette sélectivité diminue lorsque la concentration la plus élevée dépasse 0,5 mol/L, les points rouges sont en dessous et dans certaines situations, très en dessous de la ligne pointillée.

Pour une concentration de 1g/L contre 0,1 g/L, la sélectivité vaut 1. Avec $\alpha = 87\%$ pour une solution de 100g/L contre 1g/L et $\alpha = 0,5$ pour 300 g/l vs 100 g/L. Dans cette dernière situation, la membrane n'est plus sélective vis-à-vis les ions positives et le potentiel de circuit ouvert de la membrane reste très faible malgré l'utilisation des grands gradients de salinité. On remarque que la somme du potentiel de la membrane avec la couche capacitive reste faiblement affectée par la concentration en sel.

Les points en cyan montrent l'évolution du potentiel des couches avec la membrane E_{OCV} en fonction de $\frac{RT}{zF} \log \left(\frac{c_{HYH}}{c_{LYL}} \right)$. E_{OCV} est plus élevé que $\frac{RT}{zF} \log \left(\frac{c_{HYH}}{c_{LYL}} \right)$, mais semble varier linéairement avec cette dernière. Cette variation, qui s'apparente à une variation de type loi de Nernst, peut sembler indistincte pour les couches capacitives. Ce résultat s'explique par la présence de charges négatives (des groupes COO^-) au niveau du carbone qui favorise l'adsorption du Na^+ .

Pour comprendre la réponse des couches capacitives nous proposons la modélisation suivante.

4.1.4 Modélisation de la différence de potentiel créée par les couches capacitives

Comme déjà expliqué, le potentiel E_{OCV} représente la somme des différences du potentiel dans la couche capacitive E_C plus celle dans la membrane E_m .

On définit le potentiel de la couche E_C comme la différence entre la chute de potentiel de la couche capacitive dans la haute salinité $\Delta\varphi_H$ la chute de potentiel de la couche capacitive exposée à l'eau moins salée $\Delta\varphi_L$.

$$E_{OCV} = E_m + \Delta\varphi_H - \Delta\varphi_L \quad (4.10)$$

Nous cherchons à modéliser la chute de potentiel sur les deux couches de charbon actif et à suivre des modèles classiques [74]. Ces matériaux polarisables sont modélisés comme des conducteurs localement plats (on néglige la présence de pores), avec une charge de surface σ_c , plongés dans une solution de saumure. Cette approximation est valable dans notre système, où la longueur de Debye est inférieure à la taille des pores. On suppose que σ_c ne change pas quand le système est isolé. Une couche de charge de diffusion avec une charge de surface de σ_d se forme au voisinage de l'électrode. L'électroneutralité de l'électrode est exprimée par :

$$\sigma_c + \sigma_d = 0 \quad (4.11)$$

La chute de potentiel de la couche capacitive est donnée par :

$$\Delta\varphi = (\varphi_c - \varphi_d) + (\varphi_d - \varphi_{brine}) \quad (4.12)$$

φ_c est le potentiel dans la couche de carbone, φ_D est le potentiel au niveau de la couche de diffusion et φ_{brine} est le potentiel de la solution.

Sous ces hypothèses, une relation entre σ_d et φ_D est donné par la théorie de Gouy-Chapman-Stern [31]:

$$\sigma_d = -\sigma_c = -(8\epsilon_0\epsilon_r C_i k_B T)^{1/2} \sinh\left(\frac{ze(\varphi_d - \varphi_{brine})}{2k_B T}\right) \quad (4.13)$$

Où ϵ_0 est la constant diélectrique, ϵ_r est la constante diélectrique relative, k_B est la constante de Boltzman, T la température, e la charge d'un électron, z le nombre de charges dans un ion, et C_i la concentration de la solution exprimée par unité de volume.

Le potentiel décroît linéairement de surface charbon actif comme montre la figure 4.3, vers la couche de diffusion et la valeur de $\varphi_c - \varphi_d$ sera donnée par $\frac{\sigma_c}{C_{stern}}$ où C_{stern} représente la capacité spécifique de la couche de Stern. Cette valeur ne dépend pas de la concentration des solutions [117]. Elle est exprimée en fonction des constantes diélectriques ϵ_r, ϵ_0 et la longueur de la couche de Stern l_{stern} la formule :

$$C_{stern} = \epsilon_0\epsilon_r/l_{stern} \quad (4.14)$$

Et cela nous mène à :

$$E_{OCV} = E_m + E_c \quad (4.15)$$

$$E_c = (\varphi_d - \varphi_{brine})_H - (\varphi_d - \varphi_{brine})_L \quad (4.16)$$

Dans la situation où $\frac{ze(\varphi_d - \varphi_{brine})}{2k_B T}$ est supérieure à 1, l'équation se simplifie à

$$E_c = \frac{k_B T}{ze} \ln \left(\frac{c_H}{c_L} \right) \quad (4.17)$$

Ce qui conduit à une valeur de :

$$E_{OCV} - E_m = \frac{k_B T}{ze} \ln \left(\frac{c_H}{c_L} \right) \quad (4.18)$$

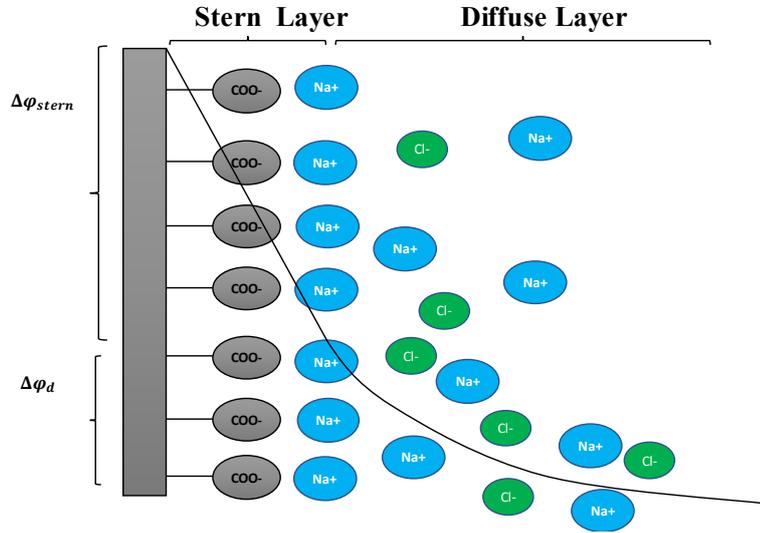


Figure 4. 4: Le modèle de Gouy-Chapman–Stern pour les doubles couches électriques.

La figure 4.4, présente la variation de $E = (E_{OCV} - E_m)_{exp}$ qui représente les données expérimentales en fonction de $E_{th} = (E_{OCV} - E_m)_{th}$, qui exprime la valeur théorique du potentiel calculé en utilisant les équations (4.18). La valeur de σ_c est ajustée afin d'obtenir la meilleure concordance entre les valeurs expérimentales et les valeurs théoriques.

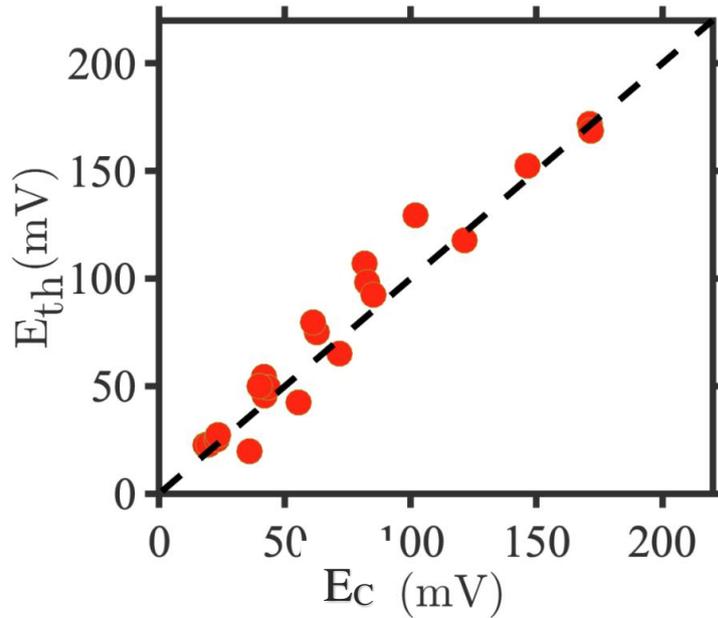


Figure 4. 5 : La variation du potentiel théorique en fonction des valeurs mesurées.

La variation est identique entre le modèle et l'expérience, et on a trouvé que σ_c est autour de $0,12 \text{ C/m}^2$, qui est une importance charge de surface et qui correspond à $0,75 e^-$ par nm^2 . Cette surface de charge est due aux groupements chargés de COO^- présents sur la surface du charbon actif (Annexe 1).

4.1.5 L'effet des différents paramètres sur le potentiel de la cellule

Avant d'analyser les performances de l'assemblage membrane, couches capacitives en fonction des solutions, nous allons vérifier, tout d'abord, que le potentiel de circuit ouvert n'est pas affecté par le débit.

4.1.5.1 Effet du débit

Le débit représente un des paramètres clés dans l'extraction d'énergie par les méthodes à base des membranes. Cinq débits sont testés pour analyser l'effet de l'écoulement sur le fonctionnement de la cellule. Le gradient de saumure est fixé à 100. La cellule est initialement court-circuitée, avant de lancer l'acquisition des données à t_0 , les deux solutions sont inversées, et le circuit est ouvert.

Le potentiel augmente avec une allure exponentielle, jusqu'à atteindre un plateau. Le circuit est ouvert pour une durée de 150 s. Il est ensuite court-circuité pendant 150 s afin d'annuler la différence de potentiel et d'équilibrer les charges. On re-inverse les solutions pour une deuxième fois pour vérifier la symétrie du système.

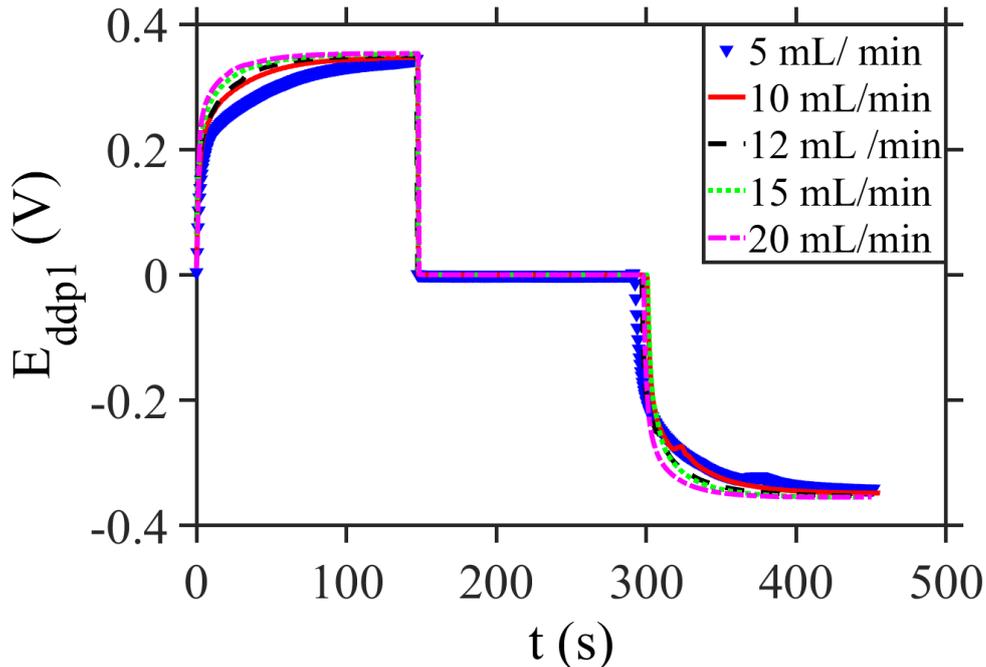


Figure 4. 6: L'effet du débit sur la variation du potentiel de circuit ouvert.

Les courbes pour les cinq débits atteignent un plateau après 150s et la valeur de ce plateau ne dépend pas du débit. Cependant, le temps entre l'ouverture de circuit et le plateau, pour la courbe bleue, qui représente un débit de 5 mL/min, est égal à 130 s, alors pour la rouge (débit de 10 ml/min) elle ne dépasse pas les 100 s, et même moins de 60 s pour un débit de 20 ml/min (la courbe en magenta). Cette variation est due au temps nécessaire aux ions pour rentrer dans les pores pour former les doubles couches et aux changements des charges surfaciques et elle est cachée dans les évolutions temporelles de $E_m(t)$ et de $E_c(t)$ des équations 4.5, 4.6.

4.1.5.2 Effet de la composition des solutions

Comme la composition des saumures n'est pas unique, nous allons étudier l'influence de la composition saline des solutions. Nous étudions des rapports de concentrations de 100. La concentration de la solution diluée est 1g/L celle de la solution concentrée 100 g/L.

La mesure montre que quel que soit le sel monovalent utilisé, la différence du potentiel générée par la membrane et les électrodes restent la même. Les différences se situent dans les incertitudes de mesure. Les sels multivalents, eux, diminuent le potentiel de presque moitié, un effet attendu dû à leur valence.

Sel	$E_{ddp1}(mV)$
NaCl	350±15 mV
KCl	330±15 mV
KI	330±15 mV
Na ₂ SO ₄	200±15 mV
CaCl ₂	195±15 mV

Tableau 4. 2 : le potentiel de circuit ouvert en fonction des sels utilisés dans les solutions.

Nous avons aussi testé une solution d'eau de mer artificielle.

La solution de mer artificielle d'une salinité de 35% est préparée selon la norme ASTM-D1141-98 avec quelques modifications en termes de composition. Le NaF, KBr, H₃BO₃ et SrCl₂ présents déjà dans la norme ne sont pas utilisés à cause de manque de ces produits au laboratoire, cependant, ils ne composent que 0,412 % de la composition de l'eau de mer.

La solution est ensuite diluée avec de l'eau distillée 100 fois pour arriver à un gradient de 100 en NaCl.

Le tableau suivant montre les produits utilisés et leurs concentrations.

Sel	Formule	Concentration (g/L)
Sodium Chloride	NaCl	24,53
Chlorure de Magnésium hexahydrate	MgCl ₂ • 6H ₂ O	5,20
Sulfate de sodium	Na ₂ SO ₄	4,09
Chlorure de calcium	CaCl ₂	1,16
Chlorure de potassium	KCl	0,695
Bicarbonate de sodium	NaHCO ₃	0,201

Tableau 4. 3 : Composition de l'eau de mer artificielle utilisée.

Le potentiel de circuit ouvert reste identique à celui de la solution de NaCl avec le même gradient. Ceci confirme que le potentiel de circuit ouvert est conservé tant que le gradient en NaCl est le même.

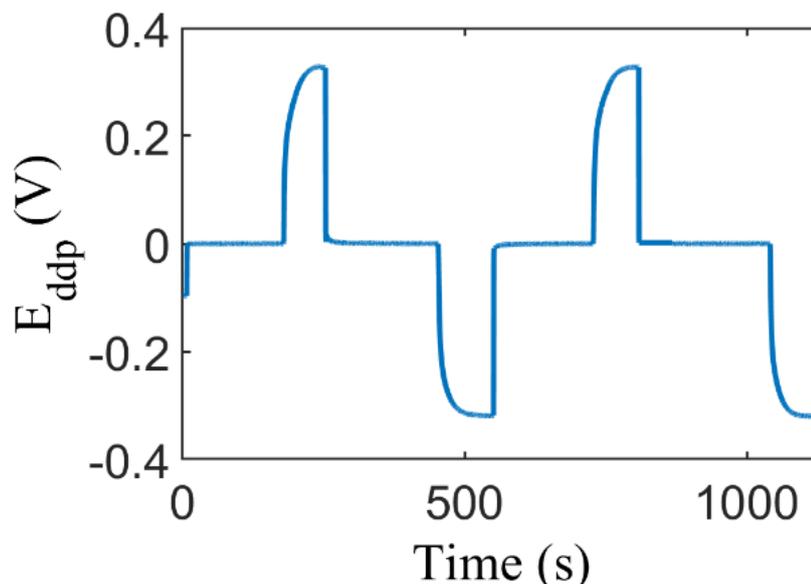


Figure 4. 7 : La variation du potentiel de circuit ouvert pour l'eau de mer artificielle vs l'eau de rivière artificielle.

4.1.5.3 L'effet du type des membranes :

La membrane est le cœur de ce dispositif, elle permet de trier les ions positifs et négatifs, de séparer les deux solutions salines et d'augmenter le potentiel des électrodes par effet d'exclusion de Donnan. Pour une concentration de 100 g/L pour l'eau très concentrée et 1 g/L pour l'eau moins concentrée, une analyse est réalisée sur les deux cellules, la capacitive et celle avec les électrodes Ag/AgCl. Plusieurs membranes sont testées dans les mêmes conditions opératoires.

La figure suivante montre le comportement de deux types de membranes, le nafion 117 et le Fumasep FAS-30.

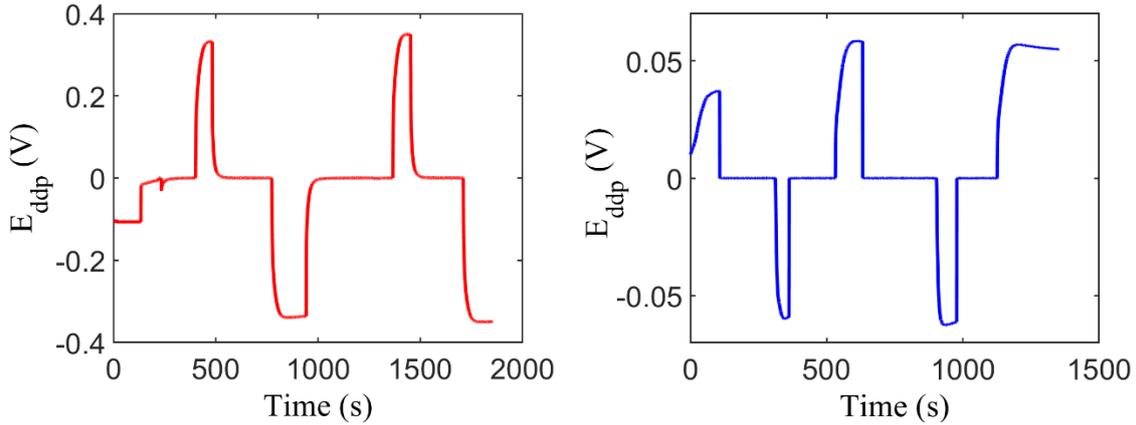


Figure 4. 8: Le potentiel de circuit ouvert d'une cellule capacitive avec une membrane échangeuse d'ions (à gauche): cationique , (à droite) anionique.

L'allure des deux courbes est identique, cependant, les valeurs sont très différentes ; avec une membrane anionique échangeuse d'ion, la différence de potentiel ne dépasse pas les 70 mV.

Le tableau 4.5 reporte les valeurs trouvées pour les deux cellules.

L'épaisseur de nafion n'a pas d'effet sur le potentiel de circuit ouvert, car la charge au niveau de la membrane est la même pour ce type de nafion.

Par contre, la membrane anionique présente un potentiel de signe opposé et faible dans les deux cellules. Cette diminution est expliquée dans la cellule d'Ag/AgCl par le fait que le potentiel des électrodes $E_{Ag/AgCl}$ a un signe opposé à celui généré par la membrane anionique E_{AEM} , ceci est dû à la valence des ions Cl⁻.

$$E_{Ag/AgCl} = -\frac{RT}{F} \log \left(\frac{c_{Cl_L^-} \gamma_{Cl_L^-}}{c_{Cl_H^-} \gamma_{Cl_H^-}} \right) \quad (4.19)$$

$$E_{AEM} = -\alpha \frac{RT}{F} \log \left(\frac{c_{Cl_H^-} \gamma_{Cl_H^-}}{c_{Cl_L^-} \gamma_{Cl_L^-}} \right) \quad (4.20)$$

$$E_{ddp2} = E_{Ag/AgCl} + E_{AEM} \quad (4.21)$$

Dans le cas des électrodes capacitatives, ceci est dû également au sens opposé entre le potentiel des couches capacitatives et du potentiel créé par la membrane.

La membrane	Le type	Épaisseur (µm)	Potentiel de circuit ouvert pour la cellule capacitive (mV)	Potentiel de circuit ouvert pour l'Ag/AgCl (mV)	Variation de résistance par rapport N211 (Ω)
Nafion 211	Cationique	25	340 ± 15	203	0
Nafion 117	Cationique	183	342 ± 15	205	+0,28
Nafion 115	Cationique	127	342 ± 15	205	+ 0,25
Fumasep FAS-30	Anionique	25-30	-65 ± 5	35	+1,5
Fumasep FkS-30	Cationique	21-26	340 ± 15	200	+1

Tableau 4. 4 : Les résultats trouvés pour des différents types de membranes utilisées pour un gradient de 100.

4.1.5.4 Effet de température :

La température a un effet majeur sur les phénomènes chimiques, physiques et électrochimiques. Daniildis et al. [66] ont montré qu'une augmentation de la température a un effet négatif sur la permselectivité des membranes. Par contre, cette variation de température augmente la mobilité des ions, ce qui réduit la résistance des solutions, de la membrane et des électrodes. Ils trouvent une puissance double à haute température.

Pour vérifier cet effet, nous avons analysé notre système en contrôlant et variant la température des solutions salines.

La mesure consiste à injecter deux solutions de concentration différente, 100 g/L pour la solution la plus concentrée et 1g/L pour la solution la moins concentrée, avec un débit de 10 mL/min et à une température contrôlée. Différentes températures sont testées et le potentiel de circuit ouvert est mesuré.

La figure 4.8, montre la variation de ce potentiel en fonction de la température. La différence du potentiel entre les bornes de la cellule augmente avec la température. À une température de 60°C, il est augmenté d'environ 10 % par rapport une température de 25°C, ce qui correspond à une augmentation de 35 mV. Pour une température plus basse, le potentiel diminue d'environ 6%. Cette variation est due principalement au changement du potentiel de la membrane.

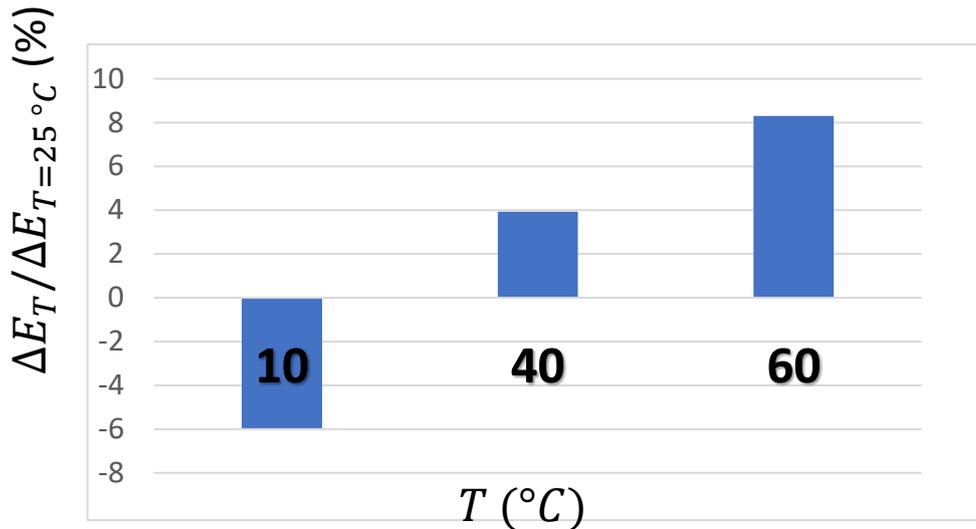


Figure 4. 9 : la variation du potentiel de circuit ouvert à une température T par rapport celle à $T=25^\circ C$ en fonction de la température.

4.2 L'impédance de la cellule :

4.2.1 La spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS).

Détaillons maintenant, les résultats issus de la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS). Une solution concentrée (100 g/L) et une solution diluée (10 g/min) sont injectées dans la cellule. Le débit utilisé est 10 mL/min. La cellule est en circuit ouvert et présente un potentiel noté E_{ddp} . Le potentiostat applique un signal sinusoïdal autour de ce potentiel avec une amplitude de 10 mV. Un balayage en fréquence est réalisé. Les points sont mesurés sur une gamme de fréquence allant de 200 kHz jusqu'à 10 mHz, les points sont relevés sur une échelle logarithmique. Chaque mesure pour une fréquence donnée est répétée deux fois.

Le résultat est exprimé par le diagramme de Nyquist suivant :

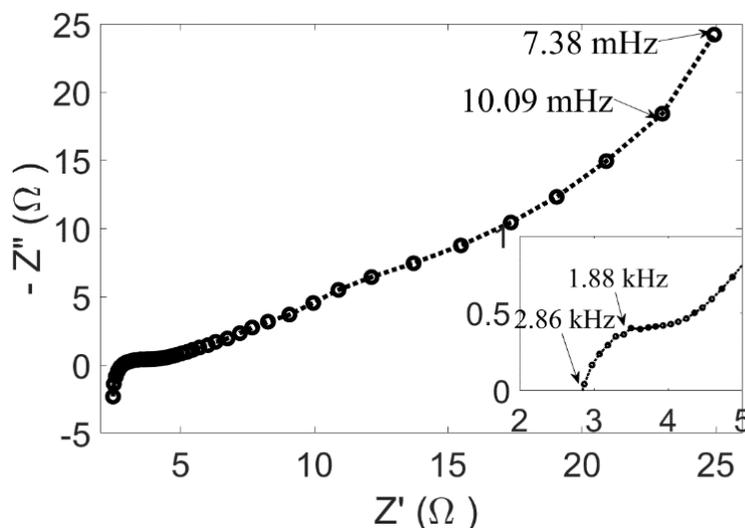


Figure 4. 10 : Le diagramme de Nyquist pour une concentration de 100 g et de C_H et pour 1 g à C_L .

Le balayage est effectué en commençant par les hautes fréquences. Les valeurs négatives de la partie imaginaire de l'impédance à haute fréquence (200 kHz) correspondent à une impédance et proviennent de la réponse des câbles entre la cellule et l'appareil de mesure (le potentiostat). Le schéma met en évidence une résistance ohmique non nulle à très haute fréquence (~3kHz). En diminuant la fréquence, un demi-cercle incomplet et non parfait apparaît. Il correspond à une résistance en série avec un élément constant de phase. Ce demi-cercle est suivi, aux moyennes fréquences (à partir de 120 Hz) par une augmentation linéaire avec une pente initiale de 45°. La pente de 45° peut être expliquée dans le cas d'électrodes non faradiques par la diffusion des ions. Cette pente augmente jusqu'à devenir pratiquement infinie pour des fréquences inférieure à 5 mHz. Ce comportement correspond à un comportant capacitif parfait. Les graphes ci-dessous reportent les variations d'impédances en fonction des concentrations en sel. Les solutions étudiées sont 30g/L vs 1 g/L, le 100 g/L vs 1 g/L et le 300 g/L vs 1 g/L. La même procédure de mesure est employée. L'intervalle des fréquences est compris entre 200kHz et 7.4 mHz pour les gradients de 100, ainsi pour de 300, et jusqu'à 23,6 mHz pour le gradient 30, car à faible fréquence, et pour une concentration faible, le potentiostat avait des difficultés à mesurer l'impédance du système. Aux faibles fréquences, le système se comporte comme une capacité en série avec une résistance avec une valeur de résistance proche de 59 $\Omega.cm^2$ quand un des deux solutions contient 1g/L de NaCl et l'autre contient 30g/L. Ces valeurs ne changent pas beaucoup lorsque la concentration en sel du compartiment le plus salé augmente à 100 g/L et à 300 g/L. Ceci suggère que la solution la plus diluée est responsable de la valeur de la résistance totale de la cellule. La variation est la même que précédemment avec un demi-cercle suivi par une diffusion puis finalement une ligne qui tend vers une ligne horizontale.

La figure ci-dessous illustre cette variation :

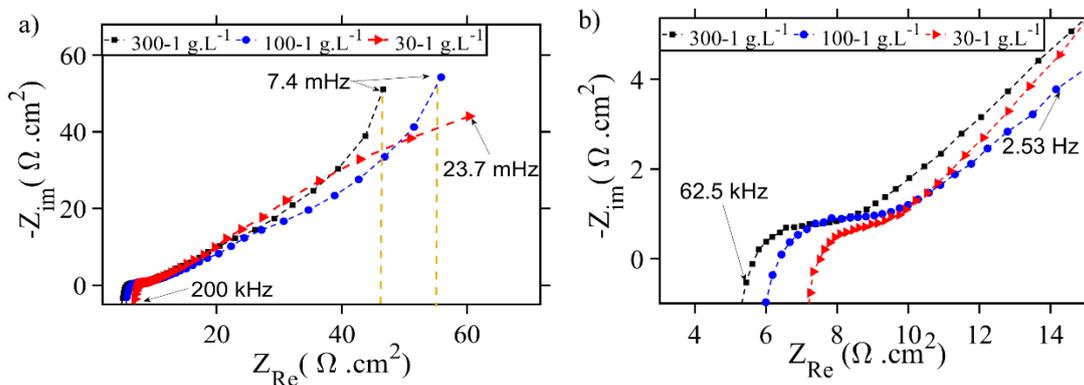


Figure 4. 11 : Le diagramme de Nyquist de cellule pour les concentrations de 300 g/L, 100 g/L et 30 g/L pour l'eau concentrée et de 1 g/L pour la solution diluée. (a) le diagramme complet, (b) un zoom sur les hautes fréquences.

Nous avons aussi mesuré la valeur de la capacité qui change un peu de 0,8 F lorsque la solution concentrée contient 30 g/L, à 0,84 F dans le cas de 100 g/L jusqu'à arriver à 0,96 F pour une solution concentrée de 300 g/L. Ce changement des capacités a été déjà observé dans les systèmes de capacité-mixing par Brigioli et al.[12].

Pour plus de détails, une analyse supplémentaire est réalisée.

La concentration de la solution la plus concentrée est fixée à une valeur de 300 g/L et on a fait varier la concentration de la solution la moins concentrée de 100 g/L jusqu'à 1 g/L.

Un scan logarithmique d'impédance est appliqué autour du potentiel de circuit ouvert, avec une perturbation de 10 mV et des fréquences allant de 200 kHz jusqu'à 47,6 mHz.

Le Nyquist de cette mesure est présenté dans la figure suivante :

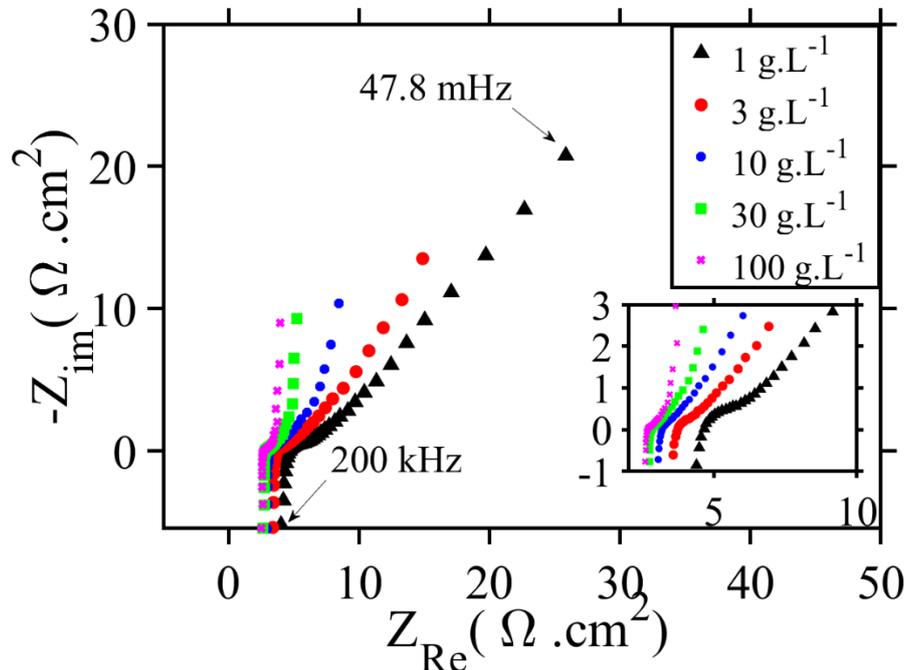


Figure 4. 12 : Le diagramme de Nyquist pour une concentration d'eau salée fixée à 300 g/L et une concentration variable pour l'eau douce.

À faible fréquence, on observe une grande variation de l'impédance réelle (la résistance) lorsque la concentration la moins concentrée varie. Ceci montre clairement que cette résistance dépend directement du compartiment de la solution la moins diluée. À haute fréquence, la résistance dépend légèrement de la concentration en sel. Elle augmente de 2 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ pour une concentration de compartiment dilué de 100g/L à 5 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ lorsqu'il est changé par un de 1 g/L. Ce point suggère qu'à haute fréquence, la résistance n'est pas uniquement reliée à la concentration en ions, mais d'autres résistances rentrent en jeu, tel que la résistance du feutre, du collecteur de carbone, et aussi de la membrane.

Un ajustement de paramètres est réalisé pour estimer cette résistance, elle correspond à une couche de solution d'une épaisseur de 25 μm .

4.2.2 Modélisation de l'impédance :

Multiplés interprétations physiques et souvent expérimentales des diagrammes de Nyquist des supercondensateurs ont été proposées dans la littérature :

La première résistance représente : (a) la résistance de l'électrolyte[118], (b) la somme des résistances de l'électrolyte, de l'électrode et la résistance de contact entre la couche adsorbante et le collecteur de courant[119].

Le diamètre du demi-cercle est équivalent à : (a) la résistance de l'électrolyte à l'intérieur des pores[119] ; (b) la résistance de contact entre la couche capacitive et le collecteur de courant[120], (c) la somme de cette dernière avec la résistance de l'électrode[121], (d) la résistance de transfert de charge[118] qui correspond dans le cas des électrodes capacitives à la somme de la résistance de l'électrolyte dans la structure poreuse de l'électrode, de la résistance de l'électrode et de la résistance de contact entre l'électrode et le collecteur de courant.

La ligne avec une pente p , aux fréquences moyennes correspond à : (a) le transport des ions de l'électrolyte dans la structure des pores[119], (b) le transport des ions dans l'électrolyte[118], (c) le chemin non uniforme pour le transport d'ions de l'électrolyte de l'extérieur à l'intérieur de l'électrode poreuse, causée par la taille non uniforme des pores de l'électrode et la rugosité de l'électrode[120].

La ligne verticale est attribuée au comportement totalement capacitif des électrodes.

Pour déterminer les paramètres de résistance et de capacité, nous avons étudié en détail l'impédance d'un système où la concentration importante est 300g/ et la concentration diluée est 1g/L.

La figure suivante est l'impédance trouvée, avec le découpage et le circuit équivalent proposé pour ce système.

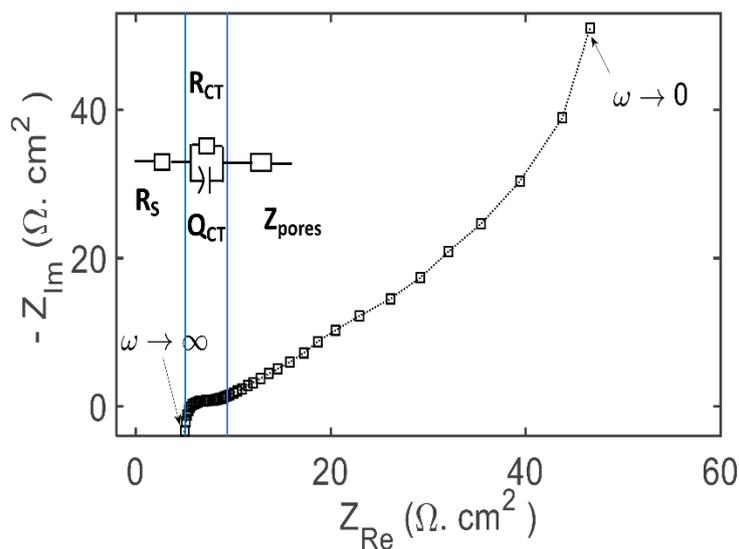


Figure 4. 13: Le diagramme de Nyquist de la cellule à un gradient de 100 et le schéma électrique équivalent.

La cellule correspond à trois impédances en série :

La première impédance R_s correspond à la réponse électrique du feutre, les solutions, le collecteur de courant et la membrane. La seconde impédance, correspond à deux impédances en série, R_{CT} , Q_{CT} qui décrivent le contact entre le feutre du carbone et le collecteur de courant par une résistance et un élément constant de charge respectivement. La dernière représente la couche poreuse de l'électrode Z_{pores} avec [122]

$$Z_{pores} = \frac{\sqrt{R_{pores}}}{(j\omega C_{pores})^{1/2}} \coth \sqrt{j\omega C_{pores} * R_{pores}} \quad (4.22)$$

La résistance à haute fréquence peut s'écrire comme [123] :

$$Z_{\omega \rightarrow \infty} = R_S \text{ Avec } R_S = R_{felt} + R_{collecteur} + R_m + R_{ls} \quad (4.23)$$

Avec R_{felt} est la résistance du feutre, $R_{collecteur}$ est la résistance du collecteur de courant et R_m représente la résistance de la membrane. R_{ls} est la résistance d'une couche de quelque micromètre de solution.

La résistance de Nafion en présence de sel a été mesurée dans la littérature pour des solutions hautement salines, et la valeur de la résistance est comprise entre 1 et 4 $\Omega \text{ cm}^2$ [124]. Lorsque nous avons utilisé une membrane du nafion plus épaisse, nous n'avons pas mesuré de variations notables de la résistance aux hautes fréquences, cette résistance est négligeable dans notre dispositif. La dépendance de R_s en fonction de la concentration en sel s'explique par l'existence d'une fine couche d'eau.

Le comportement limite à basse fréquence est donné par :

$$Z_{\omega \rightarrow 0}^{re} = Z_{\omega \rightarrow \infty} + R_{CT} + \frac{R_{pores}}{3} \quad \text{et} \quad Z_{\omega \rightarrow 0}^{im} = \frac{1}{C\omega} \quad (4.24)$$

R_{pores} est un paramètre caractéristique qui exprime la mobilité des ions à l'intérieur de la couche capacitive. Il est égal à $R_{pores} = \frac{l\tau}{pS\zeta_b}$ où ζ_b est la conductivité de la solution, l l'épaisseur de la couche capacitive, p sa macroporosité et τ sa tortuosité. Le phénomène de diffusion des ions est caché dans la conductivité. Dans une situation or équilibre (lors de l'inversion des écoulements), c'est ce paramètre qu'il faudrait modifier pour comprendre les effets d'apport des ions.

Selon l'approximation de Bruggeman, on suppose que la macroporosité et la tortuosité sont liées par une approximation de type milieu effectif de $\tau = p^{-1/2}$ [123].

La conductivité de la solution la plus diluée (1 g/L) est égale à 0,14 S/m.

La valeur de la résistance à basse fréquence vaut 45 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ lorsque la solution la plus concentrée est à 300g/L et la plus diluée est à 1 g/L.

En supposant que la résistance de la saumure dans la couche poreuse est négligeable devant la résistance du feutre et de collecteur dans la situation où un compartiment contient une solution de saumure de concentration 100 g/L et l'autre compartiment 300 g/L, on peut déduire R_{pores} en soustrayant la résistance mesurée à basse fréquence lorsqu'un compartiment contient une solution saline de concentration 1 g/L et l'autre de 300 g/L à la résistance mesurée à basse fréquence lorsqu'un compartiment contient une solution saline de concentration 100 g/L et l'autre de 300 g/L.

On obtient

$$\frac{R_{pores}}{3} = 45 - 2,5 = 42,5 \Omega \cdot \text{cm}^2$$

En supposant que l'épaisseur de l'électrode est de 350 microns, nous trouvons que la macroporosité p de la couche capacitive est de 34%. Cette analyse nous permet de comprendre quels paramètres doivent être optimisés pour améliorer les performances du dispositif. Il est nécessaire de diminuer l'épaisseur de la couche capacitive tout en gardant la valeur de la capacité et en maintenant l'adsorption des ions sur celle-ci.

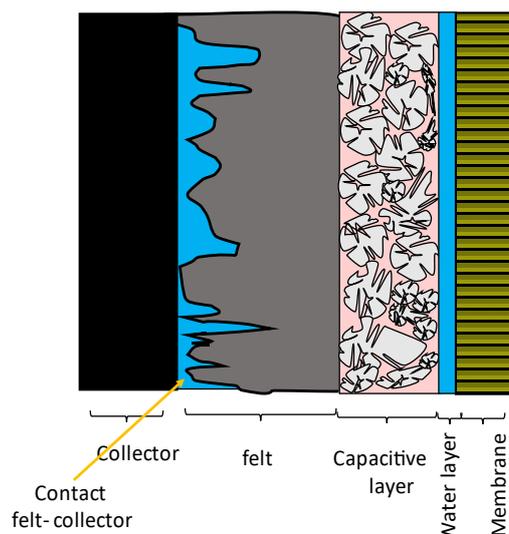


Figure 4. 14: Schéma illustratif de découpage de l'impédance de la cellule. Il est à noter que la mesure de spectroscopie d'impédance et sa modélisation ne nous permettent pas de savoir où placer la couche d'eau.

En se basant sur la littérature et les données précédentes, nous avons découpé la cellule en deux parties symétriques (figure 4.13), chaque partie contient le feutre de carbone, le collecteur du courant, la couche capacitive et la membrane.

La structure de la couche capacitive est très poreuse avec des pores de différentes tailles. Le feutre, à cause de sa structure formée des fibres, n'assure pas un contact parfait avec le collecteur de courant. Entre la membrane et l'électrode (hypothèse la plus probable) , une couche d'électrolyte se forme causée par le dimensionnement non parfait des couches avec les spacers.

4.2.3 Effets des paramètres de fabrication sur la valeur de l'impédance de la cellule

4.2.3.1 Epaisseur de la couche adsorbante

L'impédance dépendent très fortement de l'épaisseur de la couche capacitive. Pour analyser l'épaisseur, un microscope électronique à balayage est utilisé. Pour mesurer cette épaisseur avec précision, nous avons utilisé le MEB. La figure suivante représente des photos prises par le MEB :

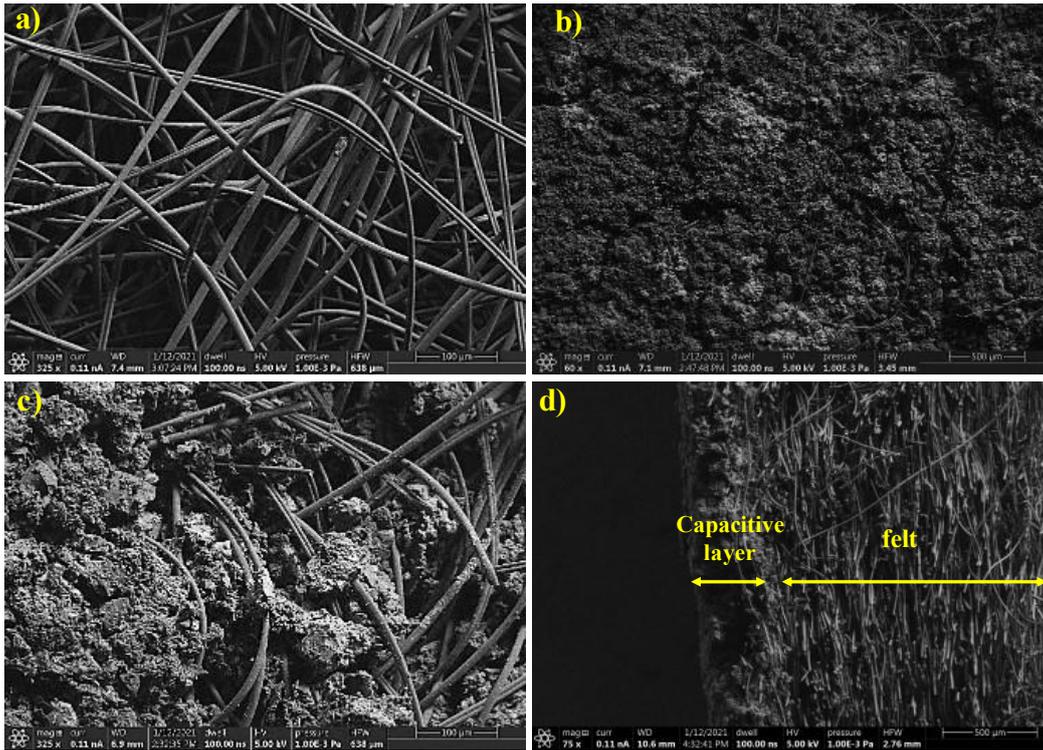


Figure 4. 15 : Des photos MEB de : (a) feutre seul, (b) vue de dessus de la couche capacitive, (c) vue de face de la couche capacitive, et (d) de la couche capacitive et du feutre.

La première photo montre le feutre du carbone, qui est fabriqué à partir des fibres de carbone. Ce feutre présente une très bonne porosité macroscopique, qui facilite la circulation de l'eau à l'intérieur de la cellule, tout en gardant un contact électrique grâce au réseau de fibres attaché l'une à l'autre. Ce réseau permet aussi un partage uniforme du liquide à l'intérieur de l'électrode, ce qui facilite la régénération des ions sans engendrer des pertes de charge géantes.

La photo en bas à droite, montre une coupe verticale de l'électrode avec la couche adsorbante, l'épaisseur de cette dernière est d'environ 350 μm et elle présente une porosité modérée qui laisse la solution arriver aux membranes.

Le serrage de la cellule va compresser le feutre, les fibres rentrent en contact, la résistance électrique va diminuer. Ce phénomène s'accompagne d'une diminution de la porosité et donc d'une augmentation des pertes hydrauliques.

Cette couche permet de diminuer le comportement diffusif (résistance de Warburg). En son absence la capacité du système diminue et la résistance à basses fréquence tend vers des valeurs très grandes, comme montre la figure 4.15. Cette figure présente le digramme de Nyquist, d'une mesure EIS, d'une cellule avec la couche adsorbante et une autre qui contient juste le feutre, sans couche capacitive.

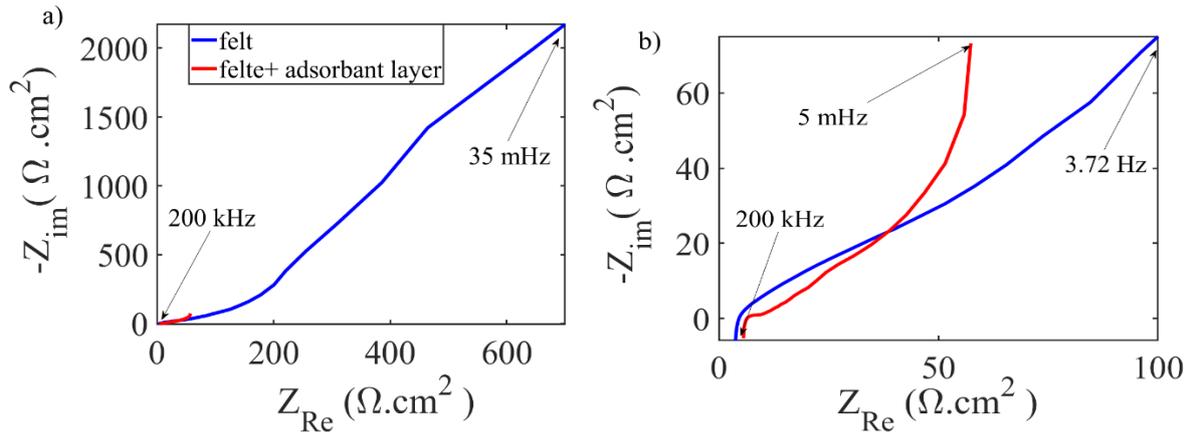


Figure 4. 16 : Le diagramme de Nyquist des différents feutres utilisés, pour une concentration de 100 g/L contre 1 g/L.(a) vue globale, (b) zoom.

L'impédance du feutre seul, présente une première résistance à haute fréquence (différente de zéro), qui est expliquée par la présence d'une résistance ohmique initiale interne non nulle avec une valeur proche du cas de la cellule avec des couches, puis une augmentation qui tend vers des valeurs très grandes. Ceci provient de l'absence de capacité qui limite le comportement diffusif des électrodes.

4.2.3.2 Rôle du débit :

Dans un deuxième lieu, l'impédance du système est analysée. Un balayage logarithmique autour du potentiel de circuit ouvert est réalisé avec une perturbation sinusoïdale d'une amplitude de 10 mV . Les fréquences vont de 200 kHz jusqu'à 10 kHz (cf la figure 4.16) . L'impédance à haute fréquence n'est pas affectée par le débit, les cinq courbes sont à une résistance de 5.7 $\Omega \cdot cm^2$. Une légère variation de la résistance à basse fréquence est mesurée. La résistance de fréquence nulle diminue en fonction du débit. Ceci suggère que le profil ionique proche des couches capacitives est influencé par ce débit. La résistance des pores est donc modifiée.

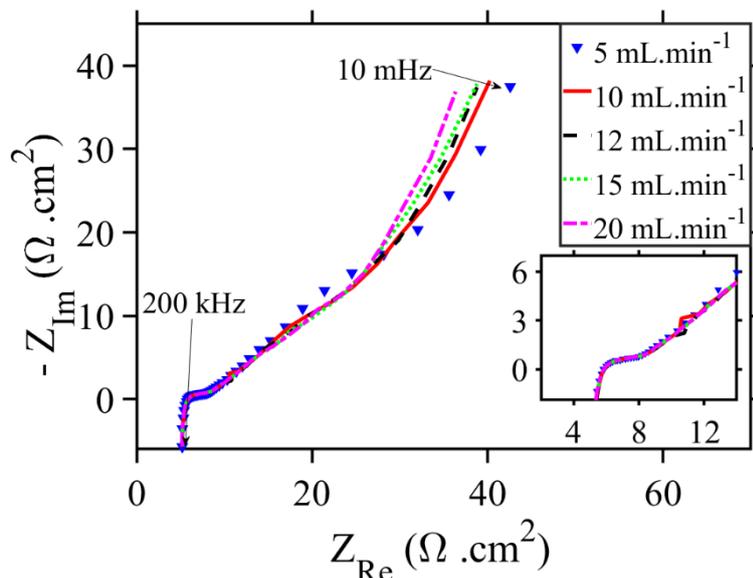


Figure 4. 17: L'effet du débit sur la variation de l'impédance.

4.2.3.3 Rôle de la température

La température des solutions est fixée et contrôlée avec une variation de plus ou moins 2°C. Le résultat est présenté dans la figure 4.17.

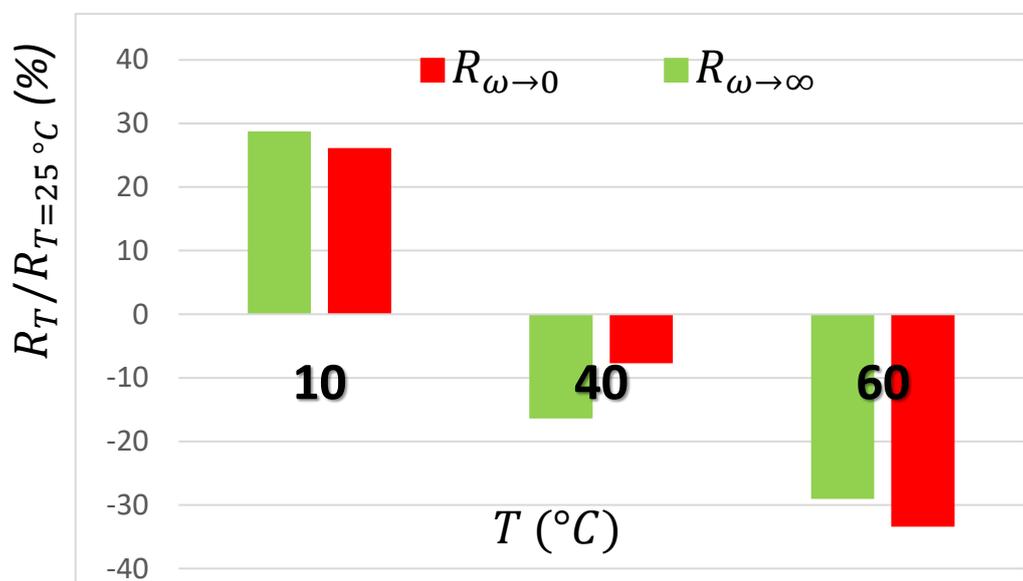


Figure 4. 18: La variation de la résistance à une température T par rapport celle à $T= 25^\circ\text{C}$.

La résistance à haute fréquence est influencée par la température, elle diminue avec l'augmentation de la température. Ceci est expliqué par l'augmentation de la conductivité des solutions salines, la diminution de la résistance des collecteurs et des électrodes.

Pour la résistance globale, elle varie également avec la température, en plus des causes qui affectent la résistance à haute fréquence, la diffusion des ions de l'extérieur à l'intérieur des pores augmente, ce qui diminue la résistance aux faibles fréquences également.

4.2.4 La chronopotentiométrie

Cette technique est utilisée pour déterminer la valeur exacte de la capacité de la cellule.

La même procédure est utilisée, en écoulement continu de l'ordre de 10 mL/min, deux solutions avec un gradient de 100 sont injectées des deux côtés de la membrane en circuit ouvert. Ensuite, un courant constant de 1mA est imposé aux électrodes, et la différence du potentiel est mesurée par le potentiostat.

Le résultat est présenté dans la figure 4.18.

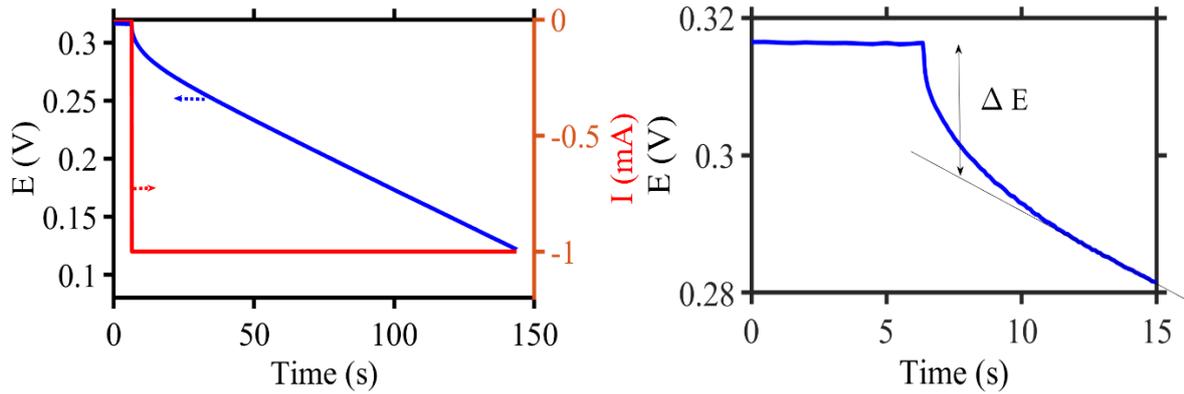


Figure 4. 19 : La variation du courant et de potentiel en fonction du temps au la mesure de chronopotentiométrie utilisé pour déterminer : (a) la capacité (b) la résistance de la cellule pour un courant appliqué de 1 mA

Comme indiqué dans l'équation 3.9, la valeur de la capacité est exprimée en fonction de la valeur du courant mesuré et de la vitesse imposée.

$$C = I\Delta t/\Delta E \quad (4.25)$$

Par une simple mesure de pente, on trouve que la valeur de la capacité après le cyclage vaut 0,842 F, une capacité qui confirme le résultat trouvé par la première mesure.

Une deuxième information très importante peut être attirée de cette mesure, est l'estimation de la résistance du système.

En se basant sur l'interprétation de Vermass et al.[26], le changement brusque au moment de l'application du courant correspond à la résistance de la cellule. Elle est exprimée par la loi d'Ohm :

$$\Delta E = R. I \quad (4.26)$$

Où le ΔE correspond au changement du potentiel des deux électrodes entre le moment où aucun courant est appliqué (le circuit est ouvert) et le moment où le système répond à l'application du courant par un comportement capacitif.

Par une analyse de la courbe, on trouve que le ΔE est égale à ~ 24 mV, ce qui correspond à une résistance de 24 Ω . Ce résultat est comparable à la résistance de la cellule trouvée aux basses fréquences.

4.2.5 La voltamétrie cyclique

Comme c'est expliqué dans le chapitre précédent, cette technique est utilisée pour caractériser le comportement capacitif de la cellule.

Un balayage du potentiel est appliqué entre les deux électrodes, l'électrode en contact avec l'eau douce et l'électrode en contact avec l'eau salée. Le potentiel varie entre 0,5 V et -0,5 V avec une vitesse de 2 mV/s . Le courant est tracé en fonction de cette variation.

La valeur de la capacité est exprimée en fonction de la valeur du courant mesuré et de la vitesse imposée.

$$C = I(t)/\nu \quad (4.27)$$

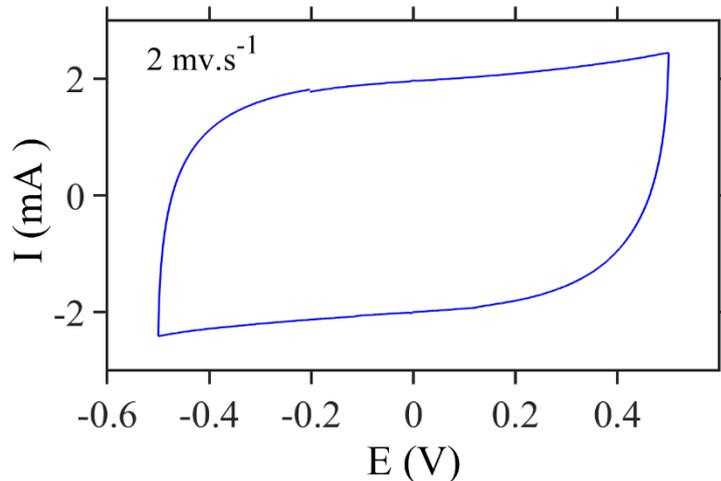


Figure 4. 20 : La voltamétrie cyclique de la cellule avec des couches capacitives pour un gradient de 100.

La courbe est rectangulaire et il n'y a pas des traces d'une montée exponentielle qui pouvait être expliquée par une réaction d'oxydoréduction entre les électrodes et les espèces présentes dans l'électrolyte, notamment la réaction de l'électrolyse de l'eau qui est dans ce cas, est hors gamme de potentiel ($< 1,3$ V).

La valeur moyenne de la capacité vaut alors après le cyclage 0,87 F.

4.3 Cellule à plusieurs membranes

4.3.1 Caractérisation globale de la cellule à trois membranes

Après la caractérisation et la modélisation de la cellule, nous allons vérifier les valeurs des potentiels trouvés en utilisant une cellule à plusieurs membranes.

Les mêmes cellules à Ag/AgCl et avec les couches capacitives sont utilisées. Ces cellules représentent l'unité de base où au milieu, deux compartiments (spacers), un pour l'eau salée et l'autre pour l'eau douce, sont rajoutés. Ces spacers sont séparés des autres compartiments (de l'unité de base) par des membranes. Pour la cellule capacitive, les couches capacitives se trouvent uniquement dans l'extrémités de l'unité de base (cf. figure 4.20).

Deux vannes à 4 voies et une pompe à 4 têtes sont utilisées avec un débit de 10 mL/min pour injecter une solution de 100 g/L pour l'eau de mer et de 1g/L de l'eau de rivière sont injectées dans les compartiments.

La figure suivante illustre l'expérience réalisée et le tableau résume les résultats trouvés.

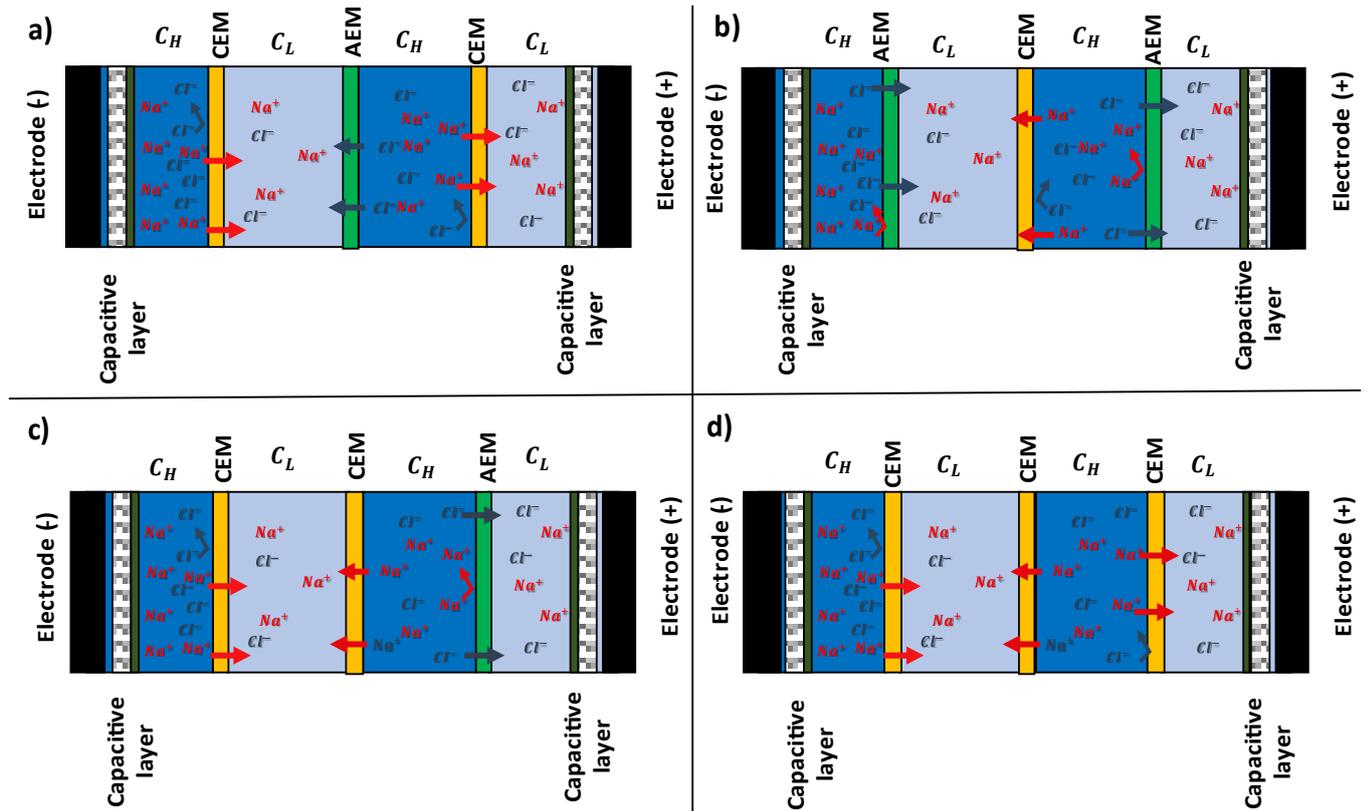


Figure 4. 21: les différentes configurations utilisées pour une cellule à trois membranes.

Les résultats sont donnés dans le tableau suivant :

Cas	Membrane à l'extrémité 1	Membrane du milieu	Membrane à l'extrémité 2	Potentiel de circuit ouvert pour Ag/AgCl	Potentiel de circuit ouvert pour la capacitive
a	Nafion 211	Fas 30	Nafion 211	385± 15	660±-10
b	Fas 30	Nafion 211	Fas 30	-210±10	-320±13
c	Nafion 211	Nafion 211	Fas 30	30±5	52±15
d	Nafion 211	Nafion 211	Nafion 211	200±5	315± 15

Tableau 4. 5 : Les résultats trouvés pour les quatre configurations de membranes

Le potentiel de la cellule dépend de l'emplacement de la membrane, par rapport les ions qui sont adsorbés (réagissent) dans le cas de la cellule capacitive (Ag/AgCl). Le potentiel de la membrane peut, dans certains cas, annule le potentiel crée par les couches adsorbantes, comme le cas C. le potentiel de la cellule est donnée par :

$$E_{OCV} = E_{membrane1} - E_{membrane2} + E_{membrane3} + E_{ele} \quad (4.28)$$

Avec

$$E_{ele} = \frac{k_B T}{ze} \ln \left(\frac{c_H}{c_L} \right) = \frac{RT}{F} \log \left(\frac{c_H}{c_L} \right) \quad (4.29)$$

Les potentiels de la membrane anionique et cationique sont exprimés respectivement par :

$$E_{AEM} = -\alpha \frac{RT}{F} \log \left(\frac{c_{Cl_H^-} \gamma_{Cl_H^-}}{c_{Cl_L^-} \gamma_{Cl_L^-}} \right) \quad (4.30)$$

$$\text{Et } E_{CEM} = \alpha \frac{RT}{F} \log \left(\frac{c_{Na_H^+} \gamma_{Na_H^+}}{c_{Na_L^+} \gamma_{Na_L^+}} \right) \quad (4.31)$$

Pour confirmer les potentiels trouvés précédemment avec la cellule Ag/AgCl, nous allons refait la mesure mais cette fois, nous allons utiliser trois membranes, comme le cas A de la figure 4.20, et en supposant que le potentiel de la membrane anionique est identique à celui de nafion. Le potentiel $(E_{ddp4})_{mesu}$ représente la différence du potentiel mesuré dans la cellule à trois membranes, $(E_{ddp4})_{cal}$ exprime la valeur du potentiel de cette cellule par un calcul basé sur le potentiel de la cellule Ag/AgCl à une membrane E_{ddp2} avec le potentiel de membrane mesuré dans cette dernière E_{ddp2} .

$$(E_{ddp4})_{cal} = 2 E_{mem} + E_{ddp2} \quad (4.32)$$

Le tableau suivant montre les résultats trouvés :

$C_H(g/L)$	$C_L(g/L)$	E_{ddp2} (mV)	E_{mem} (mV)	$(E_{ddp4})_{mesu}$ (mV)	$(E_{ddp4})_{cal}$ (mV)
100	0,1	259	92,6	489	444,21
100	1	203	92,3	385	388
30	10	49,5	24	98	98
30	1	156	75	301	306
30	0,1	253	116,6	460	486
10	1	107	56	208	217

Tableau 4. 6 : Comparaison entre le potentiel de circuit ouvert mesuré et le potentiel calculé

Le potentiel de la cellule à trois membranes varie avec le gradient et il est proche des valeurs calculées, ce qui confirme que le potentiel de la membrane trouvé dans la cellule avec une seule membrane est correct, de plus, ce potentiel des membranes est additif. Nous reviendrons sur ces considérations dans la conclusion.

4.3.2 Cellule capacitive à plusieurs membranes

Après la vérification du potentiel des membranes, une cellule capacitive avec plusieurs membranes est conçue.

Cette cellule doit permettre l'utilisation de plusieurs membranes, elle doit comporter uniquement deux entrées, une pour l'eau salée et une autre pour la solution salée, avec également deux sorties, une pour chaque solution. Elle doit permettre l'emplacement de plusieurs membranes en gardant une étanchéité suffisante pour que les solutions ne se mélangent pas.

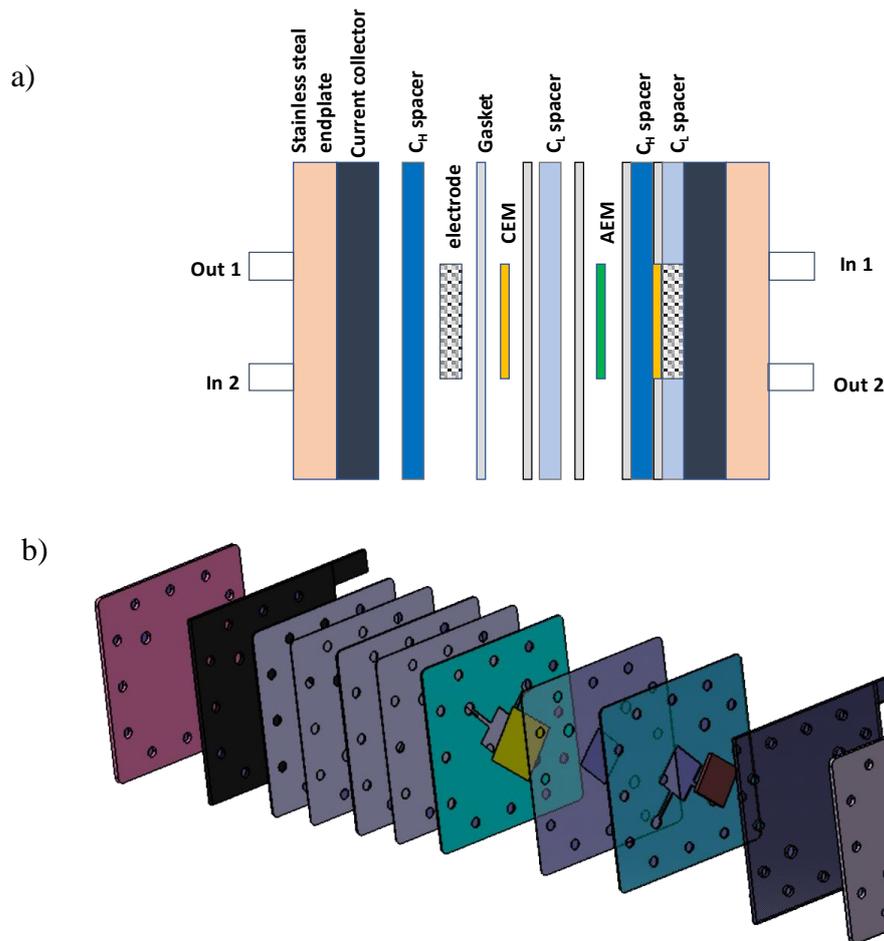


Figure 4. 22 : (a) Une coupe de la cellule à plusieurs membranes avec les composants (b) un CAO de cette cellule.

La figure 4.21 montre (a) : un schéma illustratif et (b) le CAO d'une cellule à trois membranes. Une cellule à assemblage est conçue, elle est composée d'un compartiment d'eau salée (spacer) dans laquelle se situe l'électrode et la couche suivie par le compartiment de l'eau douce, avec une membrane cationique du type nafion 211 qui sépare ces deux spacers. Une membrane anionique est placée ensuite à l'autre côté du spacer pour le séparer du deuxième compartiment d'eau salée. Ce dernier est séparé lui-même par une membrane cationique de la deuxième électrode avec la couche adsorbante située dans le compartiment de l'eau douce à l'extrémité 2. Cette configuration représente l'unité de base de la cellule à plusieurs membranes, si on veut aller au-delà de trois membranes, il faut rajouter à chaque fois deux membranes à l'extrémité

une alternance des solutions (salée et douce) et des membranes (une anionique et une cationique).

Deux plaques en acier inoxydable avec 12 trous sont utilisées pour partager une force uniforme de serrage avec deux collecteurs du courant en graphite pour la connexion électrique. Des joints en Mylar de 0,07 mm en épaisseur séparent entre les compartiments pour des raisons d'étanchéité. Un réseau de canaux est bien dessiné et imprimé par l'imprimant 3D dans les compartiments, pour assurer la circulation des fluides.

Les spacers qui contiennent les couches adsorbante aux extrémités, ont une épaisseur de 6 mm et les autres qui sont au milieu, ont une épaisseur de 0,3 mm et elles contiennent un tissu de filtration (toile à bluter) en nylon Nitex (300 μm) qui est placé à l'intérieur de ces derniers. La taille de l'électrode, ainsi de la membrane est de 1,8 x 1,8 cm.

Nombre total de membranes	Nombre des CEM	Nombre des AEM	Potentiel de circuit ouvert (mV)	Résistance à haute fréquence (Ω)
1	1	0	330	4,957
3	2	1	640	27
5	3	2	1023	51,8

Tableau 4. 7 : la variation de potentiel de circuit ouvert et de la résistance en fonction de nombre de membranes.

On remarque que plus on augmente le nombre des membranes, plus le potentiel devient important, et il peut dépasser le 1 V au-delà de 5 membranes pour un gradient de 100. L'emplacement des membranes est très important, si une membrane anionique est placée à la place d'une membrane cationique, le potentiel va chuter à cause de changement de signe au niveau de ces dernières, et par conséquent, les membranes cationiques doivent se placer aux extrémités pour séparer les compartiments des électrodes des autres compartiments.

La résistance augmente avec l'ajout des membranes, ceci est expliqué par le fait que l'ajout des membranes va engendrer une augmentation des compartiments d'eau salée et d'eau douce, ce dernier a une conductivité ionique faible. Cette résistance est en fonction de l'épaisseur des compartiments de l'eau douce au milieu (conductivité de 1,41 mS /cm, et l'épaisseur est $\pm 300 \mu\text{m}$).

La symétrie de la cellule en termes de potentiels ou de résistance est très difficile à maintenir, car les électrodes ne sont pas collées aux collecteurs de courant, et l'ajout des compartiments va diminuer la force appliquée sur ces électrodes ce qui diminue le contact électrique. Un calcul rapide montre que la puissance extraite ne sera pas augmentée en augmentant le nombre de membranes dans cette configuration. Nous reviendrons sur ce point dans nos conclusions finales.

4.4 Synthèse et Conclusion

Dans ce chapitre nous avons caractérisé la cellule utilisée pour l'extraction de l'énergie bleue. Cette étape est primordiale afin de calculer la puissance électrique produite lors du mélange des deux solutions salines. La caractérisation de la cellule consiste à étudier la différence de potentiel entre les deux électrodes, déterminer l'impédance électrochimique du système et analyser l'influence des différents paramètres.

Tout d'abord, nous avons commencé par la mesure du potentiel global généré aux bornes de la cellule, ce potentiel correspond à la somme du potentiel créé par les couches adsorbantes et le potentiel de la membrane. Le potentiel de la membrane est mesuré directement en utilisant une cellule avec des électrodes Ag/AgCl. Le potentiel est donné par la formule de Donnan. Il dépend du gradient salin et de la sélectivité de la membrane. La sélectivité, donc le potentiel, diminue lorsque le gradient ou la concentration est grand. En revanche le potentiel créé par les couches adsorbantes n'est pas affecté par cette augmentation de concentration. Il provient de l'adsorption des charges négatives des groupes COO^- créées sur la surface de charbon actif. Ces charges permettent l'adsorption des ions de sodium et la génération d'un potentiel qui selon le modèle de Gouy-Chapman-Stern, suit la même variation que la loi de Nernst. La valeur finale de ce potentiel n'est pas influencée ni par le débit des solutions, ni par la composition des solutions pour un gradient d'ions monovalents donné. Une augmentation de température augmente le potentiel.

La deuxième étude est l'étude de l'impédance électrochimique, cette impédance permet de déterminer la résistance de la cellule, et par conséquent, la puissance théoriquement exploitable par le système. La contribution de chaque composant de la cellule dans l'impédance a été identifiée par la technique de spectroscopie d'impédance électrochimique. Ceci permet de découper la cellule en petits éléments équivalents. A haute fréquence l'impédance est dominée par des résistances (la résistance de l'eau diluée, du feutre de carbone, du collecteur de courant et de la membrane) suivies par une impédance due aux contacts feutre-collecteur. Aux moyennes fréquences, l'impédance de la double couche apparaît. Elle est liée à des termes diffusifs. Cette impédance est limitée aux basses fréquences par le régime capacitif dû à la capacité très importante de la couche capacitive. Ce découpage a permis par la suite de modéliser le système en établissant un circuit électrique équivalent. L'effet des différentes conditions opératoires a été analysé.

En second lieu, des techniques utilisant un courant continu ont permis de caractériser la cellule. Dans la dernière partie, nous avons construit une cellule à plusieurs membranes, cette cellule a permis de confirmer la valeur des potentiels trouvée par une seule membrane avec des couches capacitives, de déterminer le bon emplacement des membranes cationiques et anioniques pour un fonctionnement correct, et finalement de montrer que ces potentiels sont additifs.

Quelques points à retenir

- L'ajout des couches capacitives permet de doubler le potentiel des membranes par un facteur de 2 voire un facteur 4 par effet d'accumulation de charge.
- Ce potentiel provient de la présence de charges négatives sur la surface du charbon actif. Ces charges permettent l'adsorption des ions de sodium
- La sélectivité de la membrane diminue aux grands gradients et hautes concentrations, ce qui diminue le potentiel de la membrane, en revanche le potentiel des couches n'est pas affecté par cette variation.
- La résistance globale de la cellule est la somme des résistances de la solution diluée, du feutre, du collecteur, de la membrane, du contact et de la résistance des ions dans les pores. Dans les pores la conductivité n'est pas homogène ce qui crée une résistance de polarisation.
- Le comportement capacitif est le comportement dominant sur la cellule.

Chapitre 5

5.L'extraction d'énergie du gradient de sel

Ce chapitre est consacré à l'analyse de l'extraction d'énergie du mélange produit par les systèmes caractérisés dans le chapitre précédent. Cette analyse commence par une estimation de la puissance brute exploitable en utilisant les potentiels et les impédances mesurés précédemment.

Par la suite l'efficacité du système est détaillée. Cette efficacité dépend de la résistance du circuit, de la période d'inversement des solutions et leurs concentrations. Des différentes mesures sont faites afin de modéliser la puissance brute réellement exploitable par le système. Les pertes de charge à l'intérieur de la cellule sont mesurées pour pouvoir déduire la puissance nette collectée par notre procédé.

L'influence des différents paramètres est analysée dans une dernière partie afin d'optimiser le procédé. Nous discutons le rôle de la géométrie des couches et de la membrane, du débit et de la température des solutions.

5.1 Estimation des puissances maximales possiblement extraites :

Pour des raisons de comparaison avec les autres techniques utilisées pour l'extraction d'énergie, notamment l'électrodialyse inverse[52], [60], nous avons estimé la valeur de la puissance brute extraite pour différents gradients où la solution la plus concentrée est fixée à 300g/L.

La puissance brute générée dans la résistance de charge est égale à :

$$P_{Load}(t) = \frac{R_{Load}}{(R_{Load}+R_{Cell})^2} E_{Cell}(t)^2 \quad (5.1)$$

Où R_{Cell} et E_{Cell} représente respectivement la résistance et la différence du potentiel de la cellule.

Par une simple étude de cette fonction, on trouve que son optimum est lorsque $R_{Load} = R_{Cell}$. Cette puissance exprime la puissance instantanée, or, pour un dispositif qui fonctionne en continu, la puissance brute moyenne est la puissance réellement extraite.

$$P_{gross} = \frac{1}{TA} \int_0^T \frac{E_{Load}^2(t)}{R_{Load}} dt \quad (5.2)$$

La valeur maximale de la puissance sera obtenue si E_{load} reste constant et égal à E_{ocv} et si $R_{cell} = R_{load}$. Dans ce cadre, nous obtenons :

$$(P_{gross})_{max} = \frac{E_{ocv}^2}{4AR_{Cell}} \quad (5.3)$$

Les valeurs des résistances, ainsi des différences du potentiel de circuit ouvert, utilisées pour le calcul ont été mesurées dans le chapitre précédent.

Le tableau 5.1 rapporte les résultats obtenus. Il indique les concentrations de la solution, le potentiel du circuit ouvert, la résistance du dispositif, les concentrations de la solution et la densité de puissance.

C_H (g/L)	C_L (g/L)	E_{ocv} (mV)	R_{cell} ($\Omega \cdot cm^2$)	$(P_{gross})_{th}$ (W/m ²)
300	1	211	44	2.5
300	10	136	8,5	5.44
300	30	98	5,51	4,36
300	100	54	4	1.82
100	1	175	55,85	1,37
30	1	138	72	0,66

Tableau 5. 1 : Les puissances brutes et nettes estimées par rapport les résistances et les potentiels de circuit ouvert.

Les valeurs reportées sont parmi les plus élevées rapportées de la littérature. Ces valeurs sont notamment plus élevées que celles reportées pour les membranes nanofluidiques.[99], [125]–

[128]. Nous notons que l'assemblage de la membrane que nous proposons a de très bonnes performances en présence de fortes concentrations en sel.

Dès à présent nous pouvons signaler un levier d'amélioration : réduire la résistance.

5.2 Efficacité du processus d'extraction d'énergie par une méthode capacitive.

5.2.1 Processus d'extraction d'énergie par une méthode capacitive

Le dispositif expérimental contient une vanne automatique qui facilite le changement des solutions dans les compartiments, comme montre la figure 2.10. Le principe de l'extraction d'énergie est le suivant :

Les deux solutions sont injectées en écoulement continu avec un débit fixé, les ions vont essayer d'équilibrer les concentrations, en migrant de la solution concentrée (100 g.L^{-1}) vers la solution diluée (1 g.L^{-1}). Ces deux concentrations seront utilisées tout au long du paragraphe 5.2.1. La membrane du nafion est sélective vis-à-vis les ions de sodium, qui vont aller vers la solution d'eau douce. Un courant ionique est créé suite au potentiel de Donnan. Les couches adsorbantes sont poreuses, capacitives et chargées avec des charges négatives, ce qui permet la formation des doubles couches électriques. Le courant ionique (des doubles couches et des membranes avec le potentiel) va induire un courant électronique capacitif qui est mesuré dans la résistance de charge. La différence du potentiel aux bornes de cette résistance est mesurée par un potentiostat. A terme, le contact électrique permet aux deux potentiels au niveau des électrodes de s'équilibrer. La différence du potentiel chute vers une valeur nulle. En inversant les solutions salines, le même phénomène prend place, mais avec un courant dans le sens opposé. Le temps entre chaque inversion est fixé.

La figure 5.1 suivante montre une évolution typique de la différence du potentiel pour une période de switch de 44 s de deux résistances 20Ω et 75Ω .

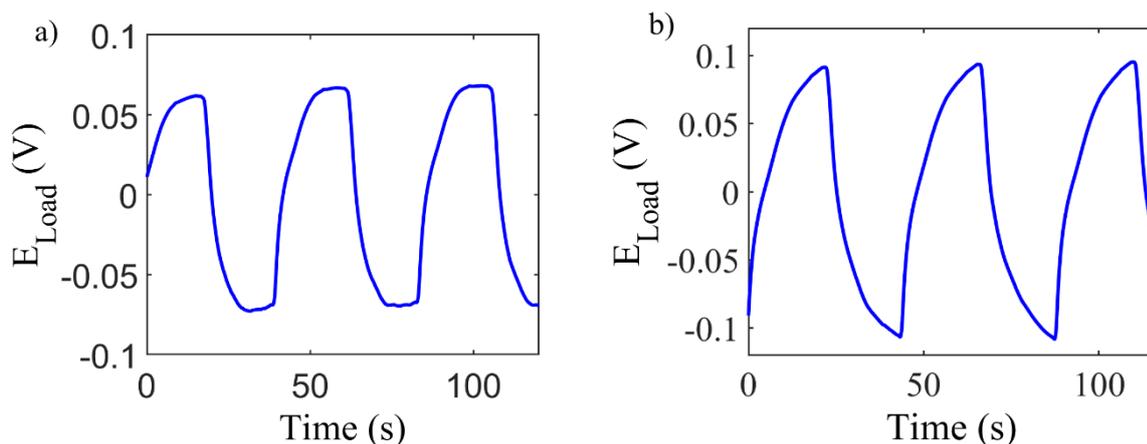


Figure 5. 1 : L'évolution temporelle typique du potentiel de la résistance de charge (a) de 20Ω et (b) de 75Ω pour un $T=44 \text{ s}$. La solution concentrée est à 100 g/L la solution diluée est à 1 g/L .

La figure 5.2 montre l'évolution des signaux pour une résistance fixée et une période variable :

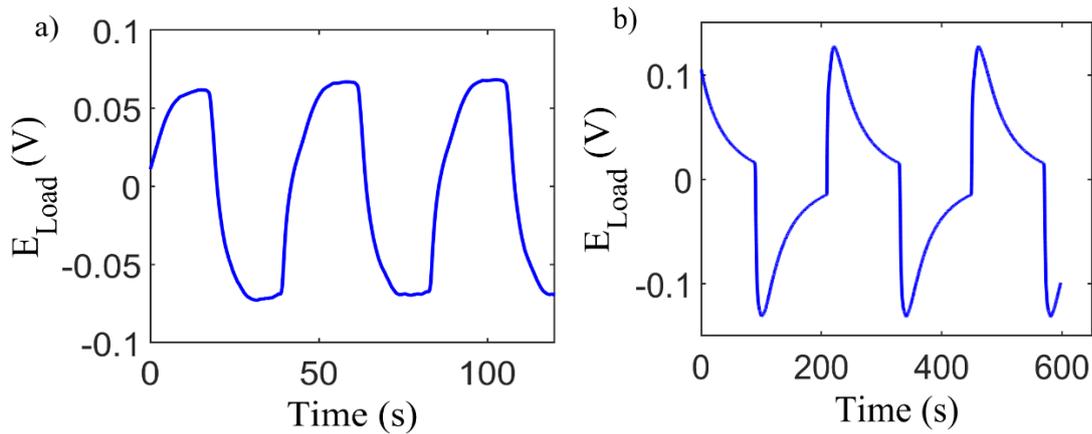


Figure 5. 2 : Evolution temporelle typique du potentiel de la résistance de charge de 10Ω pour une période de (a) 44 s,(b) de 240 s. La solution concentrée est à 100g/L la solution diluée est à 1g/L.

Une période exprime un cycle complet. Lors d'une période un compartiment voit initialement de l'eau douce puis de l'eau salée et la période se finit lorsque l'eau douce est à nouveau intégrée dans le compartiment.

Ces figures montrent que le signal mesuré dépend de la résistance de charge et de la période. Les figures suivantes décrivent l'évolution de la puissance en fonction de la résistance et de la période d'inversion des écoulements. La puissance est calculée grâce à la formule suivante :

$$P_{gross} = \frac{1}{TA} \int_0^T \frac{E_{Load}^2(t)}{R_{Load}} dt \quad (5.4)$$

La figure 5.3 montre que la puissance mesurée dépend de la résistance de la cellule et de la période d'inversion des écoulements.

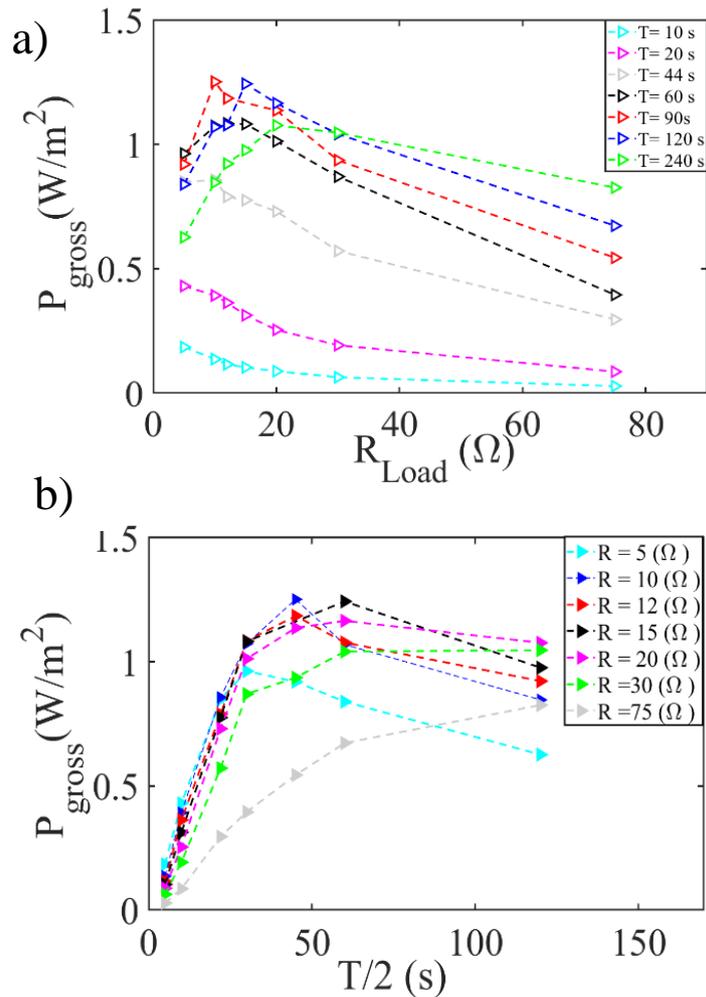


Figure 5. 3 : La variation de la puissance brute en fonction de la résistance et de la période d'inversion des écoulements. La solution concentrée est à 100 g/L la solution diluée est à 1g/L.

Pour une période donnée, la puissance mesurée est une courbe en cloche en fonction de la résistance. Il existe une résistance optimale qui permet de maximiser la puissance pour une période donnée. Ce maximum est atteint pour une plus grande résistance lorsque la période est longue. Pour les grandes périodes la résistance optimale tend vers la résistance de la cellule. En effet, dans ce cas, les hypothèses du cas simple i.e potentiel constant tout au long de la période et équilibre atteint sont pratiquement vérifiées tout au long de l'expérience.

Pour une résistance donnée, pour les courtes périodes d'inversion d'écoulement, la puissance est très faible et reste inférieure à $1 \text{ W}/\text{m}^2$. Lorsque la période devient relativement grande, la puissance augmente avant de diminuer pour les longues périodes. Pour les courtes périodes l'équilibre d'adsorption n'est pas atteint. Pour les grandes périodes, le temps caractéristique de la cellule est dépassé et le système est bloqué.

La puissance brute maximale $1,25 \text{ W}/\text{m}^2$ est obtenue pour une résistance de cellule entre 15 et 20 Ω et une période entre 45 secondes et 90 secondes.

L'efficacité du système est meilleure aux grandes résistances. Dans ce cas, le temps caractéristique de la cellule est grand. Les temps de mise à l'équilibre des charges (temps de diffusion dans les pores, temps de remplissage de la cellule) sont donc négligeables devant le temps caractéristique de la cellule. Ceci entraîne une meilleure efficacité du système qui fonctionne une grande partie du cycle dans des conditions très favorables.

5.2.2 En fonction de la concentration

La concentration de l'eau salée change d'une mer à une autre ; généralement, l'eau de mer a une concentration de 3 à 4 %, soit approximativement 30 à 40 g/L en NaCl, Les saumures, des unités de dessalement ou celles issues de la mer morte au Proche-Orient ou du Grand Lac Salé aux États-Unis, ont des concentrations de NaCl plus élevées (6 à 7 % pour l'eau des unités de dessalement et 24 à 34% pour l'eau des saumures naturelles).

Une unité d'extraction d'énergie bleue peut être placée proche d'une rivière qui se décharge dans l'eau de mer comme elle peut s'ajouter à une unité de dessalement.

L'étude de la puissance extraite pour différentes concentrations et gradients permet de rendre compte de ces cas. Trois concentrations pour la solution très salée sont choisies, 30 g/L, 100 g/L et 300 g/L, et la concentration de la solution diluée est fixée à 1 g/L.

Le débit est fixé à 10 mL/min pour toutes les solutions.

La figure 5.4, présente la variation de ces puissances brutes en fonction de la période de switch et de la résistance de charge pour des concentrations de 300 g/L, 100 g/L et 30 g/L pour l'eau la plus concentrée et 1 g/L pour la solution la moins concentrée.

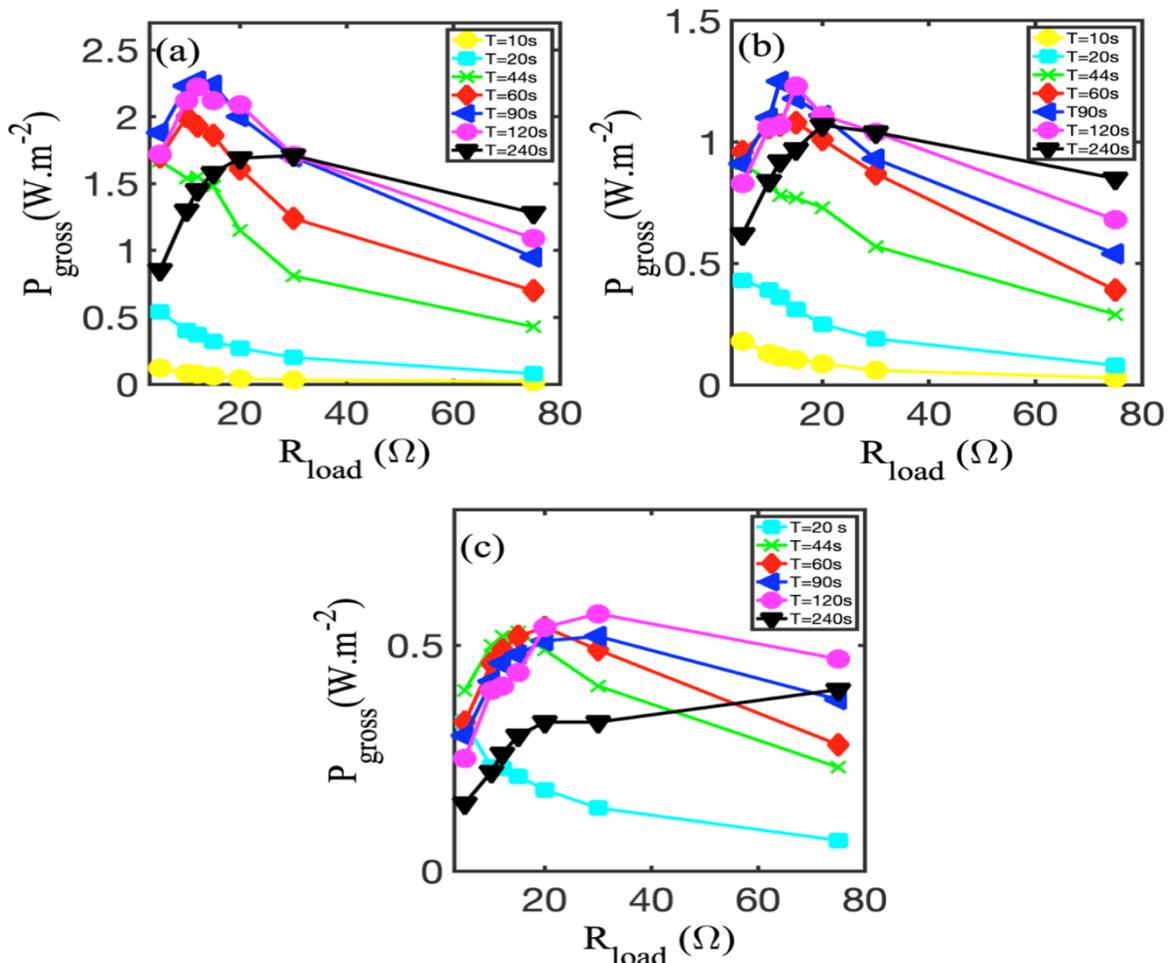


Figure 5.4 : La variation de la puissance brute en fonction de la résistance de de la période de switch pour un gradient de (a) 300,(b) 100 et (c) 30.

L'allure des courbes pour les trois gradients semble identique. Une résistance optimale et une période optimale pour maximiser la puissance sont définies.

La puissance brute dépend énormément du gradient de sel, pour la même période et la même résistance, la puissance maximale est plus grande à un gradient de 300, en raison du potentiel de circuit ouvert généré par les couches et la membrane.

La résistance de la cellule dépend principalement de la concentration de l'eau la moins concentrée, qui est la même pour les trois gradients. Or, entre une concentration de 30 g/L et une concentration de 300 g/L, une légère augmentation de la conductivité est mesurée, ce qui implique une augmentation dans la résistance de la cellule. Cette variation implique l'augmentation de la résistance optimale, et par conséquent, un déplacement du pic dans la courbe entre le gradient 30,100 et 300.

La période d'inversion des flux optimale est similaire pour les gradients 100 et 300 et légèrement différente pour le 30 g. L⁻¹.

Nous parvenons à produire 2,35 Watt par un m² de membrane, avec seulement une seule membrane échangeuse d'ions cationique, et dans un système capacitif, ce qui est largement plus grand que les puissances extraites dans le cap-mixing. **Les salinités des solutions sont certes différentes de celles utilisées dans le travail de Vermaas [26] qui conduit à une puissance de 1.15 Watt.m⁻². Toutefois si une concentration de 300 g.L⁻¹ était utilisée dans le dispositif de Vermaas cela conduirait à une puissance de 1.6 Watt.m⁻² du fait des problèmes de sélectivité de membranes à haute salinité à comparer au 2.15 Watt.m⁻² obtenu dans cette étude après retrait des pertes visqueuses . (Le 1.6 Watt.m⁻² est calculé en prenant les caractéristiques de la membrane Nafion cf tableau 4.1).**

5.3 Modélisation de la puissance brute produite

Dans cette partie, nous allons modéliser la puissance brute extraite.

Pour ce faire, nous considérons les hypothèses suivantes :

- Les impédances trouvées dans le chapitre précédent (Z_{pore} , R_S , R_{CT} et Q_{CT}), sont simplifiées à une résistance R_{Cell} en série avec un condensateur C .
- Les deux couches capacitives avec la membrane sont considérées comme un générateur de tension.
- La charge $q(t)$ est la charge accumulée sur les couches, qui vaut initialement $q(0)=0C$.
- L'évolution temporelle de la différence du potentiel aux bornes de la résistance de charge est trouvée en résolvant l'équation suivante :

$$E = R_{Load}I(t) \quad (5.5)$$

Nous supposons que la variation de la concentration de saumure est très rapide lorsque les flux sont échangés et que le potentiel de circuit ouvert varie comme une fonction de créneau avec une période T .

Le circuit équivalent utilisé pour le modèle est présenté dans la figure 5.5:

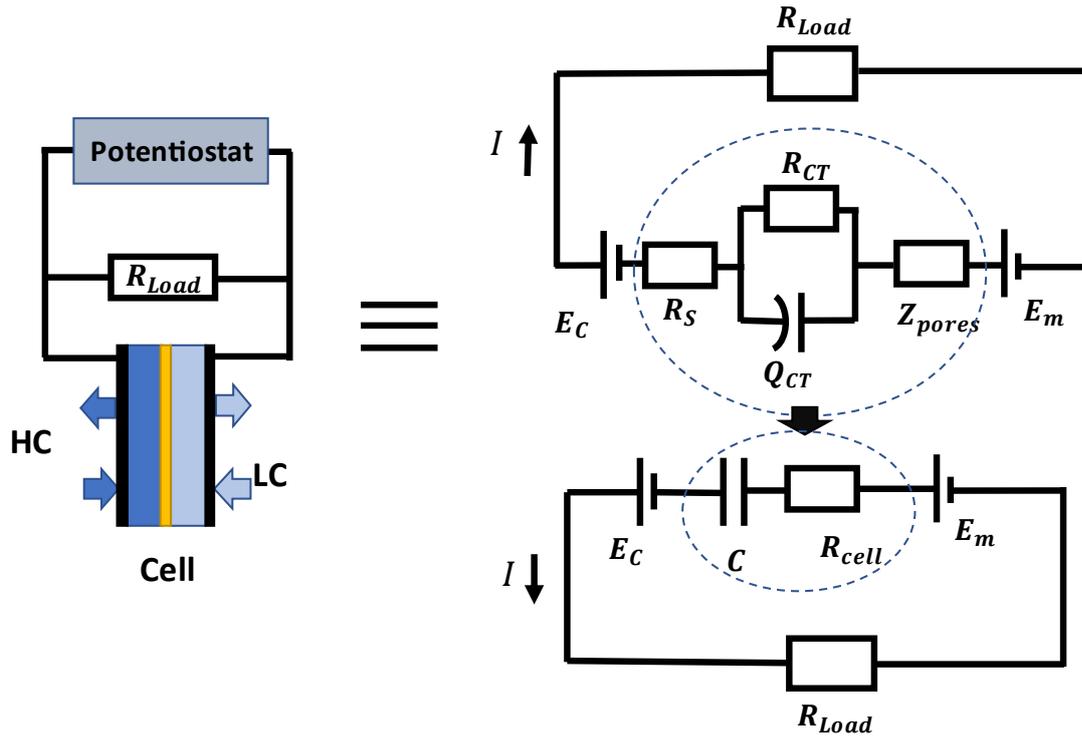


Figure 5. 5 : Un schéma qui illustre le dispositif expérimental, avec le circuit équivalent de l'impédance le circuit utilisé pour la modélisation.

L'équation établie dans ce circuit est l'équation classique pour un circuit RC :

$$E_{OCV} = (R_{Load} + R_{Cell})I(t) + \frac{q(t)}{c} \quad (5.6)$$

Avec

$$\frac{dq(t)}{dt} = I(t) \quad (5.7)$$

Après cinq périodes T, le signal atteint une variation périodique et la condition initiale n'est plus prise en compte. Nous calculons alors la densité de puissance brute en utilisant l'équation 5.4 sur une période T après l'état transitoire.

La comparaison entre les mesures et la modélisation est présentée dans la figure 5.6. La puissance de modélisation est calculée en utilisant les valeurs du potentiel, des résistances, et du condensateur mesuré expérimentalement par les méthodes électrochimiques pour les trois gradients 300,100 et 30, et pour différentes périodes. Ce modèle va nous permettre de qualifier l'efficacité du procédé.

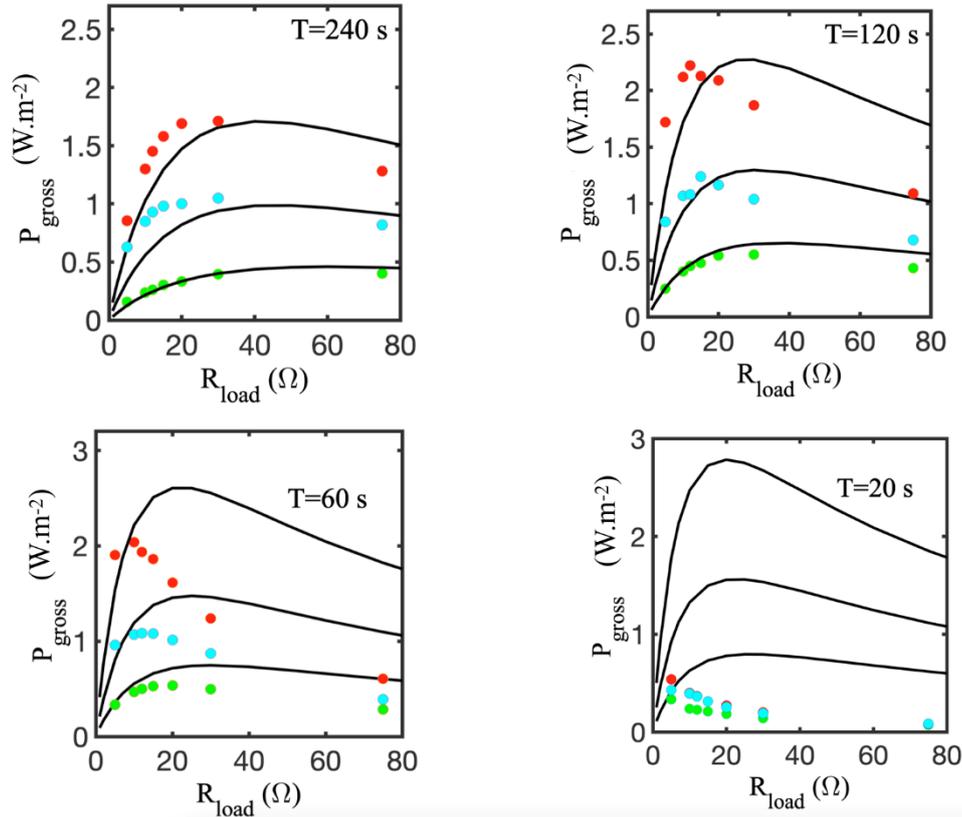


Figure 5. 6 : Une comparaison entre la variation expérimentale de la puissance brute en fonction de la résistance de charge pour 3 gradients, 300, 100 et 30 et la modèle de la puissance, pour 4 périodes : 240 s ; 120s ; 60 s et 20 s.

Une évolution qualitative similaire est trouvée lorsque la période du changement de salinité est supérieure à 120 s, ce qui signifie que dans ces conditions, l'efficacité du processus est bonne et que la diffusion ionique ou le remplissage du compartiment ne sont pas des processus limitants.

Pour une période inférieure à 60 s, la puissance de densité mesurée est inférieure à la puissance prédite. Cette différence provient du processus de remplissage et du processus de diffusion ionique qui n'a pas été pris en compte. Le temps de remplissage est égal à 8 s dans les expériences. Par conséquent, il est peu probable que les inhomogénéités de concentration le long de la membrane pendant les phases de remplissage soient responsables d'un désaccord aussi important pour une période égale à 60 s. Nous pensons que la différence entre le modèle et les données provient de la non-prise en compte du temps caractéristique impliqué dans le processus de diffusion ionique pendant le changement de salinité. Le temps nécessaire aux ions pour diffuser de l'intérieur à l'extérieur des pores lorsque les deux solutions sont inversées n'est pas estimé dans les impédances, car nous sommes en stationnaire et donc, l'impédance mesurée en stationnaire à basse fréquence ne prend pas compte de ces temps. En chronopotentiométrie, la mesure de cette impédance nécessiterait un modèle et une analyse fine de la déviation au comportement RC parfait. Nous n'avons pas effectué ce travail.

En conclusion, l'efficacité du processus est bonne pour les grandes périodes et moins bonne pour les courtes périodes en raison du processus de diffusion ionique et du remplissage de la cellule. Ceci constitue un levier d'amélioration possible.

5.4 Les pertes de charge

Pour mettre en évidence, le fonctionnement du système dans les conditions réelles, les pertes dues au pompage doivent être prises en compte. Ces pertes varient en fonction du débit utilisé. Pour les estimer nous avons construit un dispositif expérimental qui permet de mesurer la dépendance entre les pertes de pression avec le débit.

Nous connectons la cellule avec une seringue et appliquons une différence de pression entre le haut de la seringue et la sortie de la cellule grâce à un contrôleur de pression (Fluigent). La pression maximale appliquée par le contrôleur est de 700 mbar, et la précision sur toute la gamme de mesure est égale à 10 Pa selon les spécifications du fabricant. Pour corriger la mesure de la perte de charge, le dispositif doit être soumis à un étalonnage. Il est en effet nécessaire de mesurer dans un premier temps les pertes des charges dans la seringue et les connectiques situées sur la seringue et à l'entrée de la cellule, mais aussi dans les tubes. Ces pertes sont ensuite soustraites aux pertes de charge globales mesurées dans le dispositif. Le débit est mesuré en pesant la masse de l'électrolyte qui s'écoule de la cellule à l'aide d'une balance de précision. La solution utilisée dans les expériences est la plus concentrée, ce qui donne une estimation supérieure de la perte visqueuse (on rappelle que la viscosité du sel augmente avec la concentration et se situe entre 1 et 1,4 mPa.s-1). La figure 5.7 représente une vue schématique du dispositif expérimental.

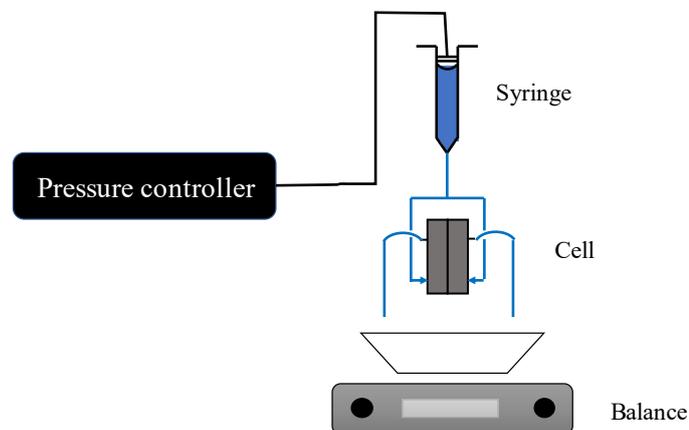


Figure 5. 7 : Schéma illustratif du dispositif expérimental utilisé pour la mesure des pertes de charge.

La perte de charge est représentée par la formule suivante :

$$P_{\text{loss}} = Q \Delta P \quad (5.8)$$

La variation de la différence de pression entre l'entrée et la sortie de la cellule est linéaire par rapport le débit volumique.

$$\Delta P = R_h Q \quad (5.9)$$

Avec R_h est la résistance hydrodynamique de la cellule.

La puissance perdue à cause dans la cellule P_{loss} , normalisée par rapport la surface de la membrane A est exprimée comme :

$$P_{loss} = RQ^2/A \quad (5.10)$$

Les résultats trouvés sont montrés dans la figure 5.8 :

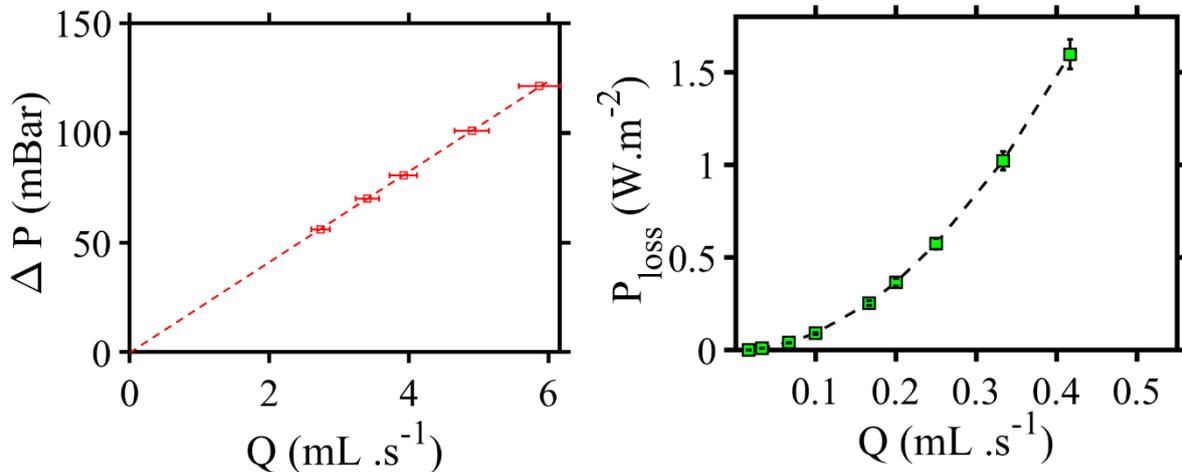


Figure 5. 8 : La variation des pertes de charge en fonction du débit (à gauche) et la puissance perdue en fonction du débit appliqué (à droite).

La résistance hydrodynamique de la cellule est de 205,93 107 kg/s.m⁴. Une valeur qui implique une puissance due aux pertes qui ne dépasse pas les 0,23 W/m² pour le débit utilisé lors de nos mesures d'extraction d'énergie (10 mL/min). Si le débit était à 20 mL/min, la perte sera 4 fois plus grande que celle avec un débit de 10 mL/min.

Pour calculer la puissance nette extraite par ce dispositif, il faut enlever la valeur de la puissance due aux pertes de charge de la puissance brute.

$$P_{net} = P_{gross} - P_{loss} \quad (5.10)$$

Cette perte est due principalement au serrage, si le serrage est plus fort, la résistance hydraulique sera largement plus importante, car le feutre va se compresser, ce qui diminue le chemin d'écoulement d'eau. Nous reviendrons sur ces points plus loin.

5.5 L'influence des différents composants sur la puissance

La cellule est composée de nombreux composants, qui peuvent intervenir dans le fonctionnement de la cellule, la production d'énergie, mais aussi dans la perte de puissance, et la consommation inutile d'électricité. Ils peuvent influencer les caractéristiques électriques et électrochimiques de la cellule comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent. Dans la partie qui vient, nous allons étudier ces effets.

5.5.1 Effet de l'épaisseur de feutre

Le feutre est la partie qui assure le contact électrique entre la couche du carbone activé et le collecteur de courant et permet aux solutions à circuler à l'intérieur de la cellule. Ce feutre

présente une forme complexe avec des fibres de carbone, il a une bonne compressibilité. Cependant, cette épaisseur peut affecter les pertes hydrauliques dans la cellule.

Pour analyser cet effet, deux couches capacitives sont préparées avec la même méthode et les mêmes caractéristiques, la seule différence est l'épaisseur du feutre de carbone utilisée.

Nous avons comparé entre ces deux électrodes en termes de caractéristique et de puissance nette produite.

Une concentration de 100 g/L pour 1 g/L est utilisée avec un débit de 10 mL/min.

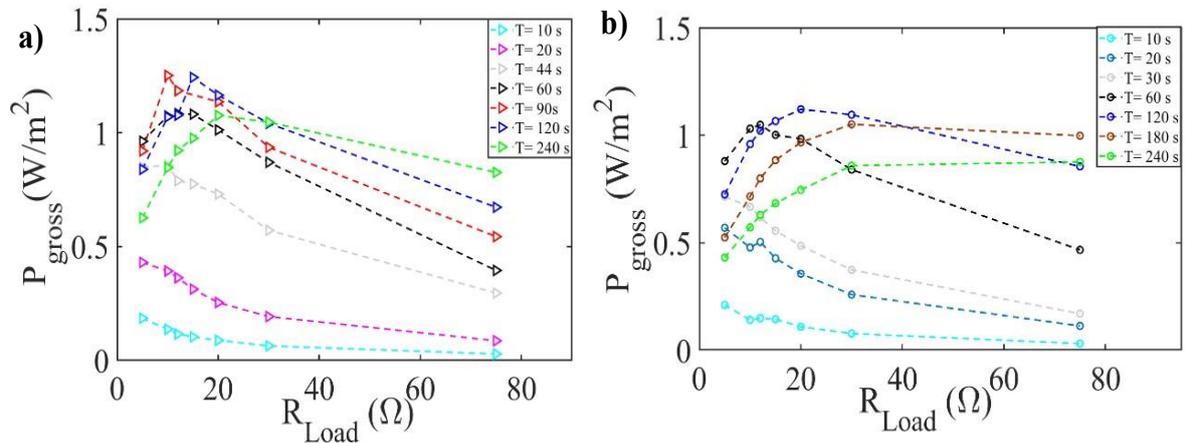


Figure 5. 9 : L'évolution de la puissance brute en fonction de la période et de la résistance pour une feutre d'épaisseur de : (a) 6 mm, (b) 2 mm.

L'évolution de la puissance est la même pour les deux cellules, où elles présentent une résistance optimale pour une période donnée.

La période d'inversion d'écoulement change légèrement à cause de temps de remplissage, mais ceci n'affecte pas la puissance. La valeur de la puissance brute maximale est identique (avec quelques variations inférieures à 10 % dues aux erreurs de manipulation).

Par contre, la valeur des pertes de charge est très différente, lorsque l'épaisseur passe de 6 mm à 2 mm. La puissance perdue dans le second cas est égale à 0,8 W/m². L'utilisation d'un feutre plus épais permet de réduire la résistance hydraulique. Il n'est pas possible de trop augmenter la taille du feutre car dans ce cas la résistance de la cellule va augmenter.

5.5.2 L'effet de la surface de la membrane :

L'électrode utilisée dans la cellule a une surface de 2,24 cm², c'est elle qui définit la taille de la membrane en dimension 2D. Pour analyser l'effet de ces dimensions sur la puissance extraite, trois cellules sont utilisées, la cellule normale (figure 2.1) avec une surface de membrane de 1,07 cm² sur la même cellule avec quelques modifications illustrées dans la figure 5.10.c, et une troisième cellule de 5,25 cm².

La solution utilisée dans la mesure est de 100 g/L pour l'eau de mer et de 1g/L pour l'eau douce, avec un débit de 1 g/L. La membrane est du nafion 211 et le feutre a une épaisseur de 6 mm.

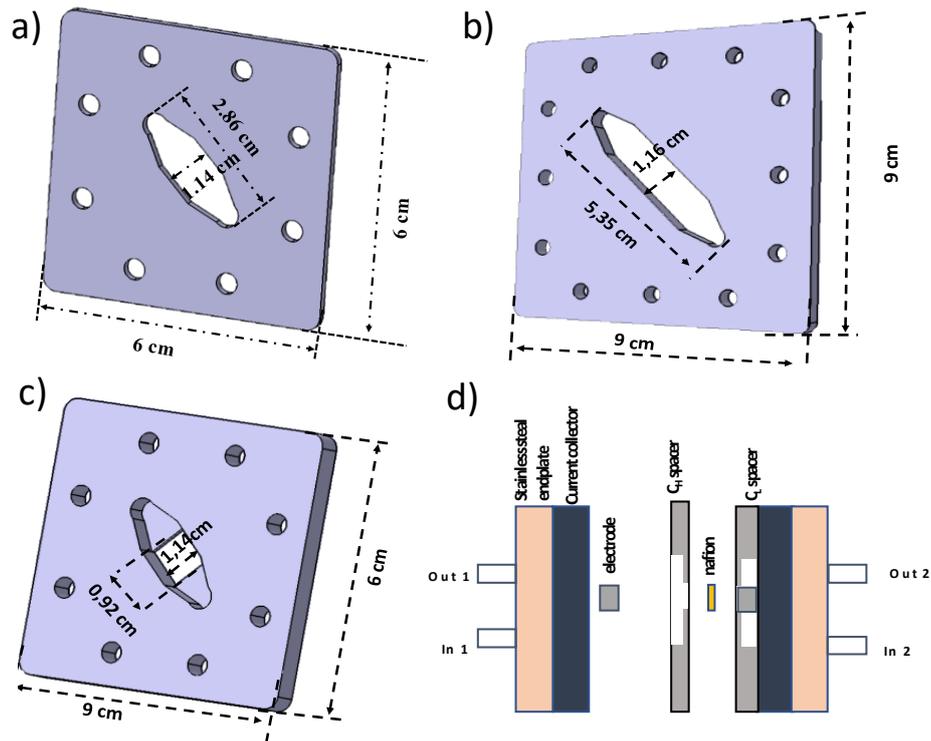


Figure 5. 10 : Un CAO du spacer utilisée dans : (a) la cellule normale, (b) cellule avec une grande membrane, (c) une petite surface de membrane (d) une coupe de face montre la petite cellule c.

Les résultats des puissances sont montrés dans la figure suivante :

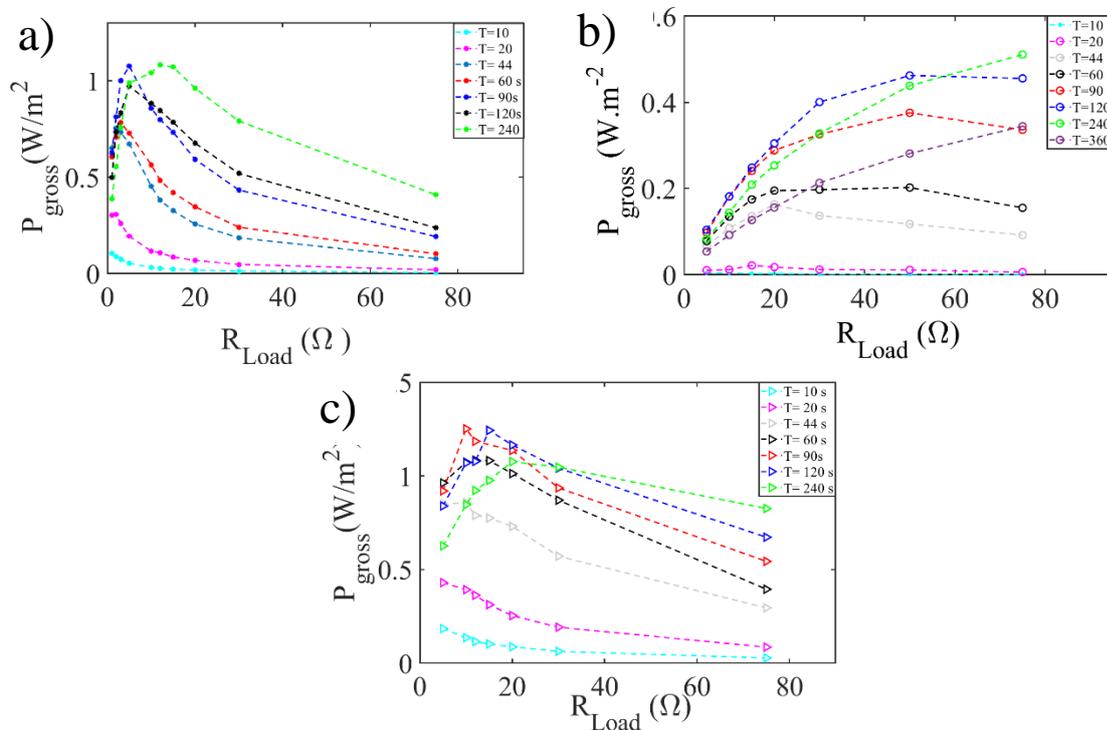


Figure 5. 11 : la puissance brute en fonction de la résistance de charge et la période de switch pour une surface de membrane de (a) 5,25 cm², (b) 1,07 cm² et (c) 2,24 cm².

La variation qualitative de la puissance est identique, quelle que soit la surface. La résistance optimale est plus petite lorsque la surface de la membrane/électrode diminue. Pour la surface

de 5,25 cm², la résistance optimale est inférieure à 20 Ω par contre, elle est de l'ordre de 75 Ω pour la plus petite.

Ceci est expliqué par le fait que ces résistances ne sont pas normalisées par rapport la surface, plus la surface d'un conducteur est grande, moins sa conductivité est importante. De plus, dans ces cellules, nous avons changé la longueur des couches. Le temps de remplissage des cellules devient plus long, et par la suite l'échange ionique entre la solution concentrée et la solution diluée devient plus lent, d'où la variation de l'impédance.

Les périodes changent, ceci est dû aux constantes de temps, pour la grande cellule, le temps de remplissage est plus grand, ce qui augmente la durée nécessaire pour balayer tous les ions et régénérer les doubles couches, et pour la petite, la résistance de cellule est très grande.

Les puissances maximales sont proches entre la surface de 2,24 cm² et de 5,25 cm², avec une barre d'erreur due aux conditions de préparation...etc. Par contre, la puissance maximale est largement inférieure pour une surface de 1,07 cm². La raison pour laquelle cette puissance ne dépasse pas les 0,6 W/m² est probablement liée à la conception de la cellule, comme nous pouvons voir sur la figure 5.10.d, lorsque l'eau salée et l'eau douce rentrent dans la cellule, elles trouvent un volume vide, et elles vont toucher le spacer avant de changer la direction de perpendiculaire en parallèle. Elles rentrent ensuite dans le feutre vont au contact de la couche capacitive et par la suite la membrane. La porosité du feutre est plus grande que celle de la couche capacitive, et par conséquent, une résistance hydrodynamique est plus petite, ceci, va créer des chemins préférentiels pour les solutions et diminue la quantité d'eau arrivée à la couche et à la membrane. Ceci affecte la formation de la double couche et la régénération des ions au niveau de la membrane.

5.5.3 Effet du débit

Nous avons vu dans le chapitre précédent que le débit ne joue aucun rôle sur le potentiel final de circuit ouvert ni sur la résistance à haute fréquence. Par contre, il affecte le temps nécessaire pour arriver au plateau, i.e le temps de la formation des doubles couches électrique, et donc, l'impédance de diffusion aux moyennes fréquences.

Pour la petite cellule, nous avons vu que la puissance est faible devant les cellules avec une plus grande surface et cette variation est expliquée par la circulation des solutions à l'intérieur, la régénération des ions au niveau de la membrane et des couches adsorbantes. Cette génération est lente pour un changement d'une concentration de 100 g/L directement vers 1 g/L où la concentration des ions est très faible.

Pour vérifier ceci, nous voulons faire une expérience où la solution la moins concentrée a déjà suffisamment d'ions pour former des doubles couches chargées en ions. Cependant, nous sommes limités par deux critères majeurs, la concentration de saturation de NaCl dans l'eau à la température ambiante et au gradient qui limite la différence du potentiel de circuit ouvert.

Le compromis entre ces deux critères est de garder un gradient minimal de 30, avec une concentration d'eau douce relativement élevée, ce qui correspond à une concentration de 300 g/L pour la solution très concentrée et de 10 g/L pour la solution la moins concentrée.

Sur ce système nous regardons l'influence du débit.

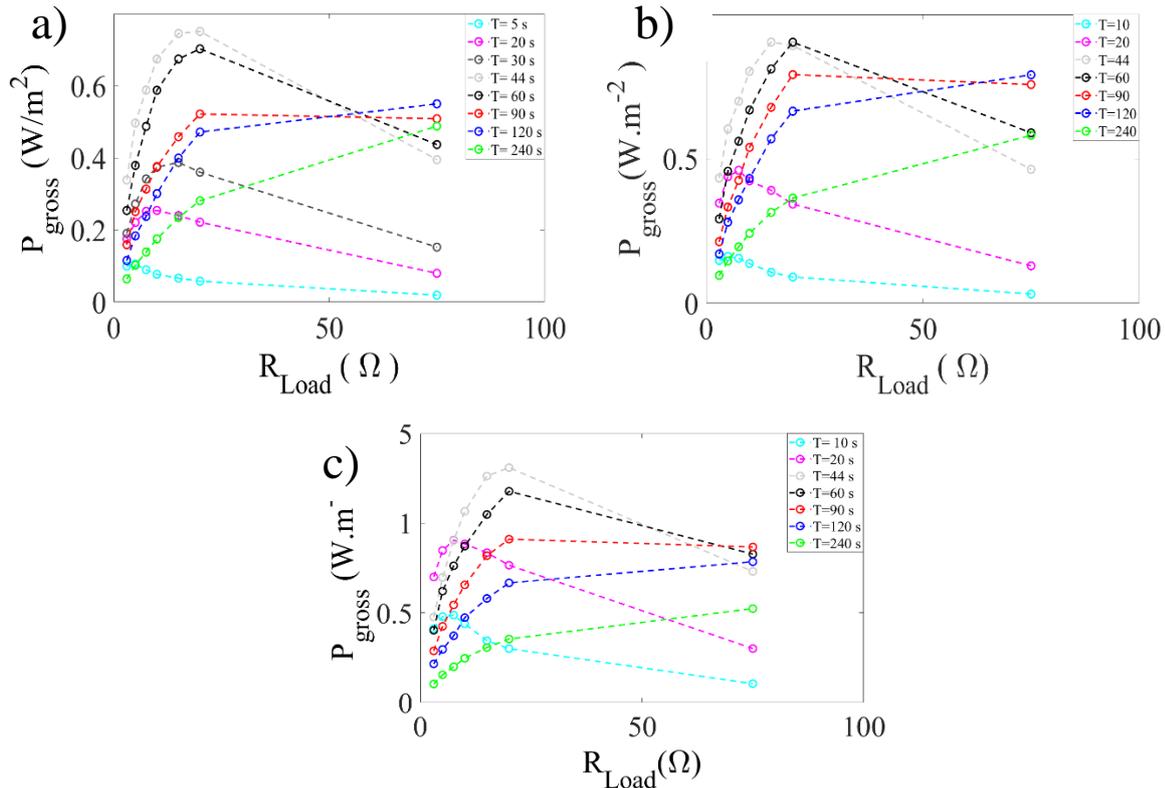


Figure 5. 12 : La variation de la puissance brute en fonction de la résistance de charge et la période de switch pour un débit de (a) 10 mL/min (b) 20 mL/min et (c) 30 mL/min.

La figure 5.12 montre la variation des puissances en fonction de la résistance de charge et de la période de switch pour la petite cellule pour trois débits 10 mL/min, 20 mL/min et 30 mL/min. La résistance optimale est diminuée de 75 Ω pour un gradient de 100 avec une solution diluée de 1 g/L à une valeur qui ne dépasse pas les 20 Ω pour un gradient de 30, mais cette fois la solution la moins concentrée est de 10 g/L, ce qui diminue la résistance globale de la solution. La période d'inversion d'écoulement qui donne une puissance maximale est comprise entre 44 s et 60 s. L'existence d'une période optimale se comprend comme suit : Lors de l'utilisation de périodes très courtes, le temps de remplissage de la cellule et le temps d'échange des ions affecte fortement les propriétés de la cellule. La différence de potentiel au niveau de la membrane n'a pas encore atteint sa valeur d'équilibre et est plus faible. Nous mesurons donc des puissances faibles. Lorsque les périodes d'inversion sont longues, les membranes atteignent leur niveau d'équilibre mais les condensateurs qui sont sur les électrodes atteignent leur charge maximale et bloque les échanges. Une partie du cycle ne sert à rien, la puissance chute. Pour une résistance donnée et pour une période donnée, la puissance varie avec le débit, plus l'écoulement est rapide, plus la puissance est grande, un résultat qui confirme l'analyse faite sur le potentiel de circuit ouvert, car plus le débit est grand, plus la régénération des ions au niveau de la membrane est rapide, et par conséquent, un flux ionique plus important apparaît dans les pores de la membrane. Les solutions sont forcées de rentrer dans la couche capacitive, précisément dans les pores de charbon actif. La puissance pour un gradient de 30 g/L est augmentée d'environ 50 % pour un débit de 30 mL/min par rapport 10 mL/min.

Cette mesure confirme que la conception de la cellule est la cause principale de la diminution de la puissance pour le gradient de 100 g/L dans la petite cellule par rapport les deux autres cellules.

En outre, la cellule a montré une excellente efficacité même dans pour les concentrations et les gradients très élevés, ce qui lui permet de travailler pas seulement avec de l'eau de mer et de l'eau de rivière, mais aussi avec des rejets des stations de dessalement et les solutions d'eau de mer non dessalées.

Pour illustrer l'effet de débit pour la totalité des solutions, nous revenons à la concentration de 100 g/L pour la solution concentrée et pour 1g/L pour la solution diluée.

Le débit dans cette expérience est variable de très faible, vers relativement fort, et nous avons choisi une période d'inversion de 120 s.

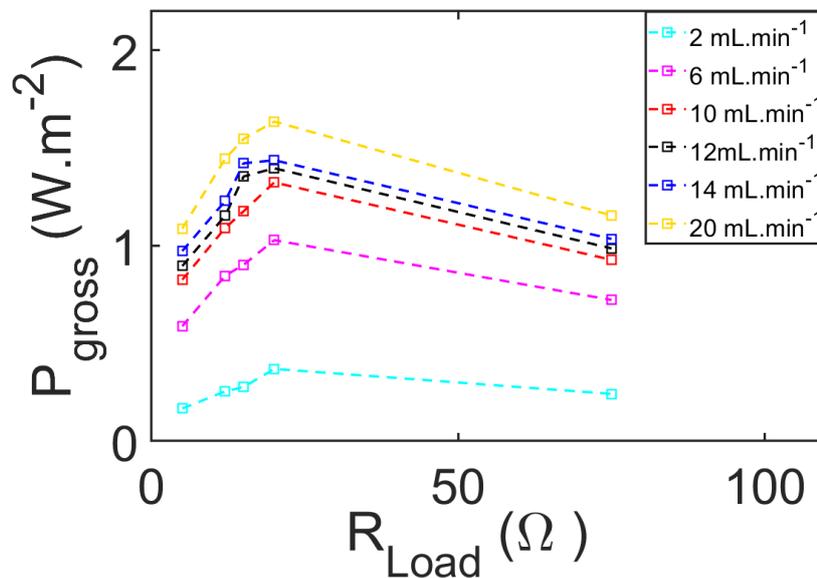


Figure 5. 13: La variation de la puissance brute en fonction de la résistance de charge et de débit pour une période de switch de 120s, les valeurs numériques des puissances reportées diffèrent de celles de la figure 5.12 car les couches capacitives sont différentes.

La variation de la puissance est identique pour tous les débits utilisés. La résistance optimale est comprise entre 15 Ω et 20 Ω ce qui correspond à la résistance de la cellule.

Pour un petit débit, la puissance ne dépasse pas le 0,4 W/m², une valeur très faible, due principalement à l'écoulement. Pour ce débit, les solutions n'ont pas le temps d'arriver à la membrane avant d'être inversées, et par conséquent, les ions n'ont pas le temps de se mettre en équilibre, et la résistance due à l'écoulement expliqué dans les travaux de Vermaas [26], va diminuer le potentiel de Donnan. Au niveau de la matière active, l'échange est très faible entre l'intérieur et l'extérieur de la couche capacitive, lorsque la solution concentrée est changée par une diluée, les ions de sodium n'ont pas le temps à diffusion à l'intérieur des pores. Les ions n'ont pas le temps à s'adsorber, et aux doubles couches à se former.

En utilisant un débit de 20 mL/min, la puissance atteint les 1,8 W/m². Une puissance grande, mais les pertes hydrauliques vont se doubler et la puissance perdue est 4 fois plus grande.

Finalement, l'augmentation du débit influe positivement la puissance brute, mais en même temps elle augmente la puissance perdue, et donc, il faut trouver un compromis entre les pertes et le débit d'écoulement imposé.

Une solution qui peut être envisagée, c'est d'augmenter la taille des entrées et des sorties des solutions avec des canaux plus larges en diamètre, ce qui diminue les pertes hydrauliques tout en permettant un grand débit, un échange ionique important, et une diffusion avec un temps court.

Il faut mentionner que durant cette expérience, la puissance est mesurée dans la même journée, en commençant par le débit le plus fort, la résistance la plus petite. La puissance à 10 mL/min semble plus grande que les mesures précédentes. Ceci est probablement causé par l'utilisation du fort débit en premier. Ce débit a agrandi la porosité de la couche et permet un échange plus important.

5.5.4 Effet de la température

Les mesures des puissances faites précédemment sont réalisées à température ambiante.

La température intervient dans tous les processus dans les systèmes électrochimiques. Les réactions sont plus rapides, les interactions plus importantes, et l'adsorption est plus grande lorsque la température est élevée.

Le potentiel de Donnan et de Nernst est directement lié à la température, et la conductivité des solutions augmente avec l'augmentation de la température.

Une mesure est faite pour prouver cet effet, pour une solution de 100 g/L vs 1 g/L. Le débit est fixé à 10 mL/min, et les solutions sont chauffées avant d'être injectées dans la cellule, qui a été déjà mise à la température de l'expérience. Cette mesure est réalisée directement après celle dans la partie 5.1, afin d'utiliser les mêmes conditions opératoires avec les mêmes caractéristiques électrochimiques que dans la même cellule.

Les résultats sont montrés dans la figure suivante :

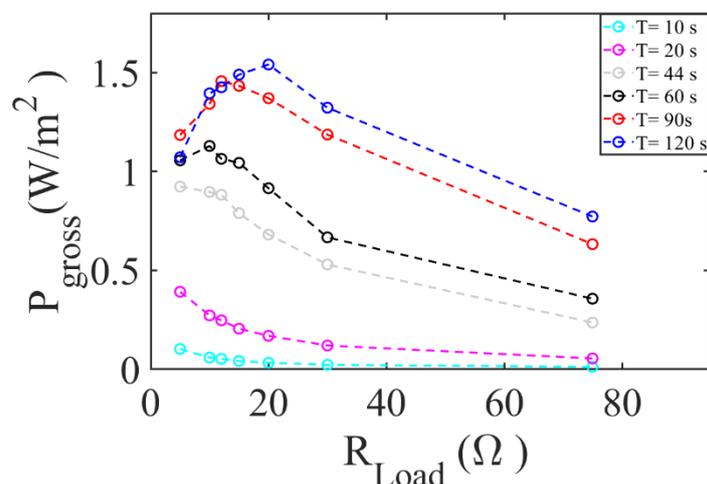


Figure 5. 14 : La variation de la puissance brute en fonction de la résistance de charge et la période de switch pour une température de 60 °C.

La puissance maximale a subi une augmentation de 25% avec la température, le potentiel de circuit ouvert est augmenté de 10 %, et la résistance est diminuée de 30%.

Comme c'était prévu, la température augmente l'adsorption et les performances des membranes.

5.6 Synthèse et conclusion

Après la caractérisation de la cellule avec des couches adsorbantes, nous avons présenté dans ce chapitre les résultats ayant trait à l'extraction de l'énergie de mélange.

Tout d'abord, nous avons estimé les puissances exploitables théoriquement par notre système en utilisant les méthodes décrites dans la littérature. Cette étude a montré qu'à un gradient de 30 avec une solution de 10 g/L dans le compartiment le moins diluée, la puissance peut dépasser les 5 W/m².

Par la suite nous avons analysé l'efficacité du système, en commençant par la mesure de la puissance réellement exploitable pour un gradient de 100. Cette puissance varie en fonction de la résistance de charge et de la période de l'inversement des solutions. Nous avons analysé l'effet du gradient sur l'énergie collectée, et nous sommes arrivés à produire 2,03 W/m² d'énergie nette pour un système à 300 g/L. Cette analyse a montré également que l'efficacité de procédé est meilleure pour les grandes résistances dans nos cellules. En utilisant le circuit électrique équivalent établi dans le quatrième chapitre, nous avons modélisé la puissance brute extraite par le système à des couches capacitives. Ce modèle est validé pour les longues périodes en raison du temps de remplissage et d'échange ionique dans ces couches adsorbantes. Au pompage des solutions.

La dernière partie est consacrée à l'étude de l'influence des différents facteurs comme l'épaisseur du feutre qui joue uniquement le rôle d'un agent de contact électrique, la surface et la longueur de la couche qui influence le temps de remplissage et d'échange ionique et par conséquent l'impédance et le potentiel final créé par la couche et la membrane, le débit qui avec son augmentation ce problème d'échange diminue et finalement la température qui affecte les deux paramètres l'impédance et le potentiel.

Quelques points à retenir

- La puissance brute théoriquement exploitable peut dépasser les 5 W/m² pour un gradient de 30 à forte concentration.
- La puissance nette réellement exploitable avec des couches adsorbantes est de l'ordre de 2,03 W/m² pour les grands gradients ce qui est un résultat meilleur que les valeurs de la littérature.
- L'efficacité du système est meilleure pour les grandes résistances.
- Le modèle proposé montre un bon résultat aux longues périodes.
- Les pertes de charges sont faibles au débit utilisé durant les expériences d'extraction d'énergie.
- L'échange ionique et le temps de remplissage sont le facteur déterminant dans l'efficacité de notre système.

Chapitre 6

6. Conclusion et Perspectives

Ce dernier chapitre présente une conclusion générale de notre méthode d'extraction d'énergie du mélange. Nous présentons aussi une étude préliminaire de l'effet de la modification de la charge de surface des couches capacitives sur l'adoption des ions de chlorures et les axes d'amélioration possibles pour augmenter les puissances électriques extraites.

6.1 Conclusion Générale

Le but de cette thèse était l'amélioration des méthodes d'extraction de l'énergie libérée lors du mélange des solutions à différente concentration.

Nous avons proposé de façon originale de travailler sur l'augmentation du potentiel de circuit ouvert. Nous avons rajouté des couches capacitatives sur les membranes sélectives, ce qui a doublé le potentiel de circuit ouvert, sans augmenter la résistance globale.

Ces travaux nous permettent d'obtenir une puissance maximale extractible de la membrane de 5.4 W/m^2 . Nous avons mesuré l'efficacité du procédé et nous avons pu extraire une puissance de 2.15 W/m^2 en valeur nette. Ces résultats sont meilleurs que les valeurs reportées dans la littérature.

Le but de la thèse est atteint. Dans la suite de ce dernier chapitre, nous présentons nos perspectives.

6.2 Perspectives

La technique de récupération capacitive telle que celle décrite dans la thèse présente des problèmes. Elle nécessite l'utilisation d'alternance de flux et au niveau d'une grande membrane elle nécessitera l'utilisation d'électrodes segmentées. En effet il sera compliqué d'alimenter une grande cellule avec un débit suffisant pour que le temps de remplissage reste faible. Rappelons que pendant que la cellule n'est pas remplie de façon homogène, le potentiel de l'électrode n'est pas défini. Il sera donc nécessaire d'équiper la cellule de plusieurs électrodes dans le sens de l'écoulement.

Pour contourner ces verrous, il y a deux possibilités :

- Revenir à un système de conversion électrochimique des flux au niveau des électrodes. Cela nécessite de sommer des cellules unitaires de façon à augmenter le potentiel mais cela nécessite d'avoir des membranes positives et négatives pour créer une différence de potentiel qui alimentera des électrodes faradiques.
- Changer la géométrie de l'écoulement pour favoriser la dynamique de la double couche.

Pour le premier point il est nécessaire de réaliser des membranes anioniques avec des couches capacitatives et de vérifier qu'il est possible de sommer tous les effets. Cette discussion est présentée dans les points suivants.

6.2.1 La modification de la charge de surface de la couche

Les différents chapitres de ce document présentent une étude détaillée sur des couches capacitatives à base du charbon actif, qui, avec le cyclage, gagne une charge surfacique négative très grande créée par des groupements carboxylates. Ces couches adsorbantes permettent de doubler la différence du potentiel aux bornes de la cellule. Cette charge fonctionne parfaitement avec les membranes échangeuses d'ions cationiques sélectives des ions positifs.

Le problème de ces couches est qu'elles ne sont pas adaptées pour l'adsorption des ions négatifs en général et les ions chlorures en particulier. L'utilisation des couches capacitives chargées négativement avec une membrane échangeuse d'ions anioniques, qui laisse passer les ions de chlorure annule la différence de potentiel créée dans la cellule.

Pour résoudre ce problème il faut des couches chargées positivement,

Les matériaux capacitifs du marché présentent généralement une charge négative et ils nécessitent un traitement chimique ou électrochimique pour avoir une charge positive.

Ce chapitre présente une étude sur des essais pour charger les couches capacitives avec une charge positive. Cette étude a permis de sélectionner des méthodes de fonctionnement pour le carbone.

Pour vérifier les succès ou échec de nos synthèses, nous mesurerons le potentiel de circuit ouvert ou nous ferons de l'XPS.

6.2.1.1 Le plasma

Le plasma est parmi les techniques les plus utilisées récemment pour fonctionnaliser des surfaces. La polymérisation par plasma désigne la formation d'un film mince déposé sur des matériaux sous l'influence d'un plasma, et est également appelée "polymérisation par décharge lumineuse". Cette technique offre une alternative attrayante et très polyvalente pour la préparation de revêtements polymères fonctionnels sur presque tous les substrats. La polymérisation par plasma permet d'utiliser des monomères fonctionnels qui ne contiennent pas de groupes polymérisables tels que les groupes vinyle [129], [130].

Nous avons utilisé la même méthode dans les travaux de Ladner et al.[129], [130]. Nous utilisons deux étapes principales : un prétraitement avec l'Argon pour éliminer les fragments moléculaire parasites présents à la surface et améliorer l'hydrophilie de la surface pour 5 min avec une puissance de 20 W et puis un traitement avec le précurseur chargé de groupement R-NH₂ avec une puissance de 20 W pour une durée de 15 min. Nous avons traitement au plasma d'argon ont été effectués à l'aide de l'appareil Flarion Series FLR300 (13,56 MHz - 300W) fourni par Plasmionique (Québec, Canada). Cette source a été utilisée pour le dépôt chimique en phase vapeur activée par plasma (PECVD) qui consiste à déposer un matériau solide sous la forme d'une couche mince (épaisseur de quelques nanomètres jusqu'à des micromètres) sur un substrat, à partir de réactions chimiques impliquant des précurseurs gazeux[130].

Le potentiel de circuit ouvert est analysé après le dépôt des groupements chargés positifs ;

- Une solution de 100 g/L pour l'eau salée et de 1 g/L pour l'eau douce sont injectée des deux côtés de la cellule avec un débit de 10 mL/min, en mode circuit ouvert, pour mesurer la différence de potentiel entre les deux électrodes. Les électrodes n'ont été pas cyclées par la voltamétrie cyclique, et elles sont directement utilisées
- Pour la mesure. La membrane utilisée est une membrane anionique de type FAS 30. Le potentiel de circuit ouvert avec un gradient de 100 pour une membrane anionique seule a pour valeur -92 mV. Nous rappelons que le potentiel est défini comme la différence de potentiel entre la faible concentration en sel et la forte concentration en sel. Le résultat est montré dans la figure 6.1 :

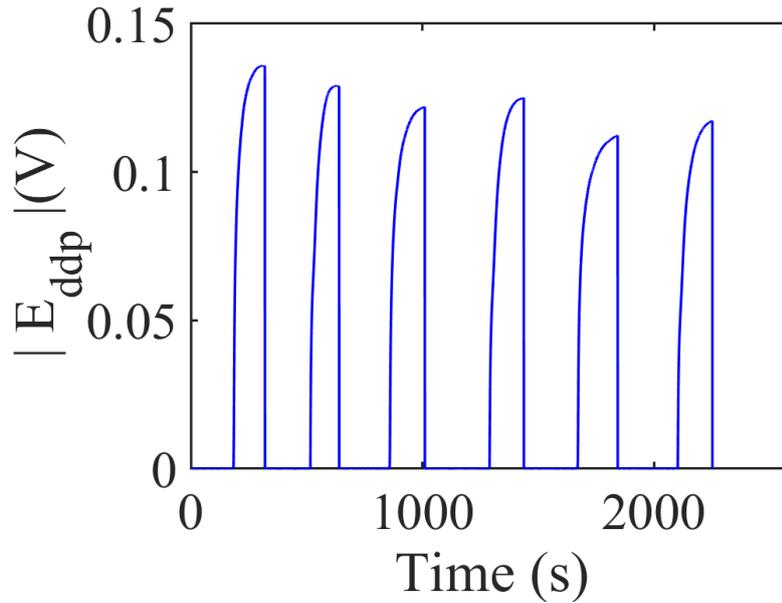


Figure 6. 1 : L'évolution de la valeur absolue de la différence de potentiel entre les électrodes pour des couches traitées par plasma.

Comme montré au chapitre 4 (cf figure 4.7), une membrane anionique avec des couches de carbone activé a un potentiel de -60 -75 mV. La chute en valeur absolue par rapport au -192 mV est liée à l'effet négatif des couches capacitatives.

Nous remarquons qu'avec une fonctionnalisation obtenue par la technique plasma, le potentiel de circuit ouvert, qui était avant le plasma à -60 -75 mV, est doublé et passe à -130mV. Ceci confirme que la charge au niveau de la surface de charbon, initialement négative a été modifiée. La deuxième remarque est la diminution du potentiel au cours de temps. La cellule est en écoulement continu, et le maximum de la valeur absolue du potentiel diminue au cours des cycles. Elle est passée de 135 mV à 115 mV dans une durée de moins d'une heure de fonctionnement ce qui est expliqué par le fait que cette charge au niveau de la surface des couches part avec l'eau. Cette charge est donc temporaire.

En analysant la somme des potentiels de la membrane et de l'électrode en se basant sur les mesures précédentes, on remarque que le potentiel global de la couche n'est pas inversé.

$$\frac{E_{ddp2}}{2} = \frac{135}{2} = E_{OCV} \quad (6.1)$$

$$E_{OCV} = E_C + E_m \quad (6.2)$$

$$E_C = E_{OCV} - E_m \quad (6.3)$$

$$\text{Or } E_m = E_{AEM} = -\alpha \frac{RT}{F} \log \left(\frac{c_{Cl_H^-} \gamma_{Cl_H^-}}{c_{Cl_L^-} \gamma_{Cl_L^-}} \right) = 92 \text{ mV} \quad (6.4)$$

$$E_C = 67,5 - 92 \quad (6.5)$$

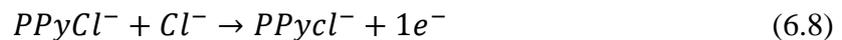
$$E_C = -24,5 \text{ mV} \quad (6.7)$$

Ceci confirme qu'un changement de la valeur de la charge de surface est produit par le plasma. Ce changement n'a pas inversé la charge de surface, mais il a juste neutralisé la charge négative initialement placée sur la surface de carbone.

6.2.1.2 Méthode électrochimique

Une autre méthode de capter les ions de chlorure est de préparer des électrode pseudo capacitives, qui peuvent stocker et libérer des ions de Cl^- . Parmi ces matériaux, on trouve les polymères conducteurs, tels le polypyrrole et la polyaniline, qui sont capables de stocker de manière réversible le chlorure dans des batteries de dessalement d'eau de mer[131] selon les réactions suivantes.

La réaction durant la charge :



La réaction durant la décharge :



Nous avons essayé de faire un dépôt de polypyrrole sur les couches capacitives, afin de capter ces ions de chlorure, en utilisant la méthode électrochimique proposée dans les travaux de L. Missoni[132]

Le dépôt a été fait par polymérisation électrochimique d'une solution aqueuse de pyrrole (sigma Aldrich) 0,1 M sur le composé (feutre-une couche de charbon actif capacitive), dans une solution de HCl 1,2 M dans l'eau. La polymérisation se fait en appliquant une différence de potentiel de 0,8-1V par rapport à Ag/AgCl, KCl 3 M, pendant 1 heure.

Les couches couvertes de polypyrrole ont été testées en mode OCV avec le même gradient de 100 et le même débit de 10 mL/min, en premier lieu avec une membrane de FAS-30 puis une membrane de nafion 211.

Le résultat n'est pas encourageant, nous n'avons pas remarqué de changement dans le comportement des électrodes. La valeur absolue de la différence de potentiel ne dépasse pas 60 mV pour une membrane anionique et qui est identique à celle d'une électrode capacitive non modifiée pour une membrane cationique (350 mV).

Nous n'avons donc pas pu changer la charge de surface sur la couche capacitive, probablement, à cause de la grande charge négative initiale, de la surface très importante de charbon actif, qui avec une durée d'une heure n'était pas couverte par le polymère, ou bien que la différence du potentiel entre les bornes de la cellule qui n'était pas suffisante pour provoquer les réactions redox de $PPyCl^-$.

La solution qui peut être envisagée, est d'augmenter le temps de la polymérisation et d'essayer cette électrode dans une cellule à plusieurs membranes où la différence du potentiel dépasse le 1V.

6.2.1.3 La méthode chimique

A. Modification chimique du charbon actif

Cette méthode consiste à greffer des charges positives sur la surface de l'électrode. Elle est utilisée généralement pour augmenter les performances du processus de dessalement à base de charbon actif, essentiellement la déionisation capacitive[133], [134].

Nous avons suivi la méthode de préparation reportée dans [133], [135] en la modifiant légèrement:

La poudre de charbon actif (Norit, SUPRA, Sigma Aldrich) a été oxydée avec de l'acide nitrique à 60 % à 40°C pendant 3 h pour obtenir un matériau partiellement oxydé, dans un ballon classique. La solution est ensuite rincée par l'eau distillée pour éliminer toute trace d'acide.

Pour les charges positives, 1 g du charbon actif partiellement oxydé a été dispersé dans 1000 ml d'acétone (Sigma_Aldrich) sous agitation pendant 1 h. Ensuite, 2,4 ml d'APTES a été ajouté à la solution sous agitation. Les groupes carboxy et hydroxy créés sur le carbone partiellement oxydé peuvent être attachés aux groupes hydroxyles de l'APTES ((3-Aminopropyl)triéthoxysilane).

Le charbon actif modifié est collecté par centrifugation, il est ensuite séché pendant la nuit pour évaporer l'acétone résiduelle et rincer à l'eau distillée.

Finalement, le charbon actif modifié est utilisé pour préparer une électrode avec la méthode de préparation décrite dans le deuxième chapitre.

Le potentiel de circuit ouvert est testé, avec un gradient de 100, et un débit de 10 mL/min avec une membrane échangeuse d'ions anionique de type FAS 30.

La différence de potentiel entre les deux électrodes était toujours à 65 mV, ce qui implique une non-modification de la surface., qui est due probablement à la surcharge négative ramenée par l'oxydation à l'acide nitrique.

Après une analyse de la méthode de préparation de cette électrode, nous avons décidé de passer directement à la seconde étape de la recette. La même procédure de préparation est refaite, mais sans oxydation initiale par l'acide nitrique.

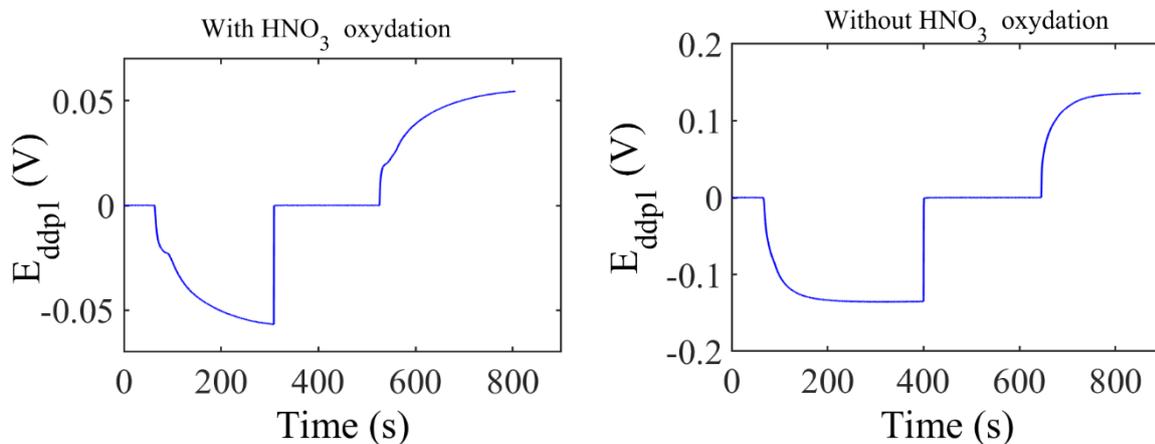


Figure 6.2 : L'évolution temporelle du potentiel de circuit ouvert de la cellule avec des couches traitées par l'APTES avec utilisation de l'acide nitrique et sans utilisation d'acide nitrique.

Nous remarquons que l'utilisation de l'acide nitrique pour créer des groupements COO^- , a un effet négatif sur la modification de la charge capacitive. La différence de potentiel n'a pas dépassé les 60 mV. Dans la deuxième recette, cette différence du potentiel est doublée, elle est à 136 mV, ce qui due à un changement au niveau de la surface du carbone.

Cependant, la valeur de potentiel reste faible, elle est similaire aux électrodes modifiées par plasma, mais cette fois, la charge reste sur l'électrode pour plusieurs cycles.

Pour conclure, nous pouvons expliquer le fait que nous ne pouvons pas inverser la charge au niveau de la couche capacitive par la structure et la chimie du carbone activé. Ce matériau présente une grande charge surfacique négative, avec une grande surface spécifique, ce qui rend la modification des sites négatifs en positifs très compliquée.

La solution de ce problème est d'essayer un autre type de matière active, qui a le pouvoir à capter les ions, avec une surface et nombre pores suffisamment grands, et qui présente une charge surfacique petite, tout en gardant des électrodes capacitatives, non faradiques, et de préférence à base de carbone.

Le matériau qui présente ces caractéristiques et qui peut être utilisé est le Graphene non oxydé.

B. Modification chimique de graphène

Le graphène, avec une structure 2D en couche d'une épaisseur d'un atome, est en train d'émerger comme un matériau carboné de morphologie unique. Il a des applications dans les dispositifs de stockage d'énergie électrochimique en raison de ses excellentes caractéristiques de stabilité chimique, de conductivité électrique élevée, et de grande surface spécifique. Récemment, il a été proposé d'utiliser le graphène pour la réalisation de supercondensateurs[136].

Nous avons utilisé la procédure précédente sur le graphène (Graphene, nanoplatelets aggregates, submicron particles S.A. 500 m²/g, Alfa Aesar) à la place du charbon actif. Seule modification au protocole, nous n'avons pas utilisé l'acide nitrique et avons directement opté pour la modification avec l'APTES. La séparation de la poudre de l'acétone se fait par filtration et par centrifugation du fait de la taille de graphène.

Le graphène modifié est ensuite mélangé avec les nanotubes de carbone et le PVDF dans le NMP pour préparer la pâte de la couche active avec les mêmes proportions détaillées dans le chapitre 2. Le temps de mélange, ainsi du séchage ont été plus grands pour éviter l'apparition des microfissures sur l'électrode qui peuvent être dues à la granulométrie des produits.

L'électrode est ensuite coupée et placée dans la cellule avec une membrane anionique de Fumasep FAS 30, et testée.

La même méthode de mesure de potentiel de circuit ouvert est appliquée avec un gradient de 100, et un débit de 10 mL/min. Les résultats sont montrés dans la figure.

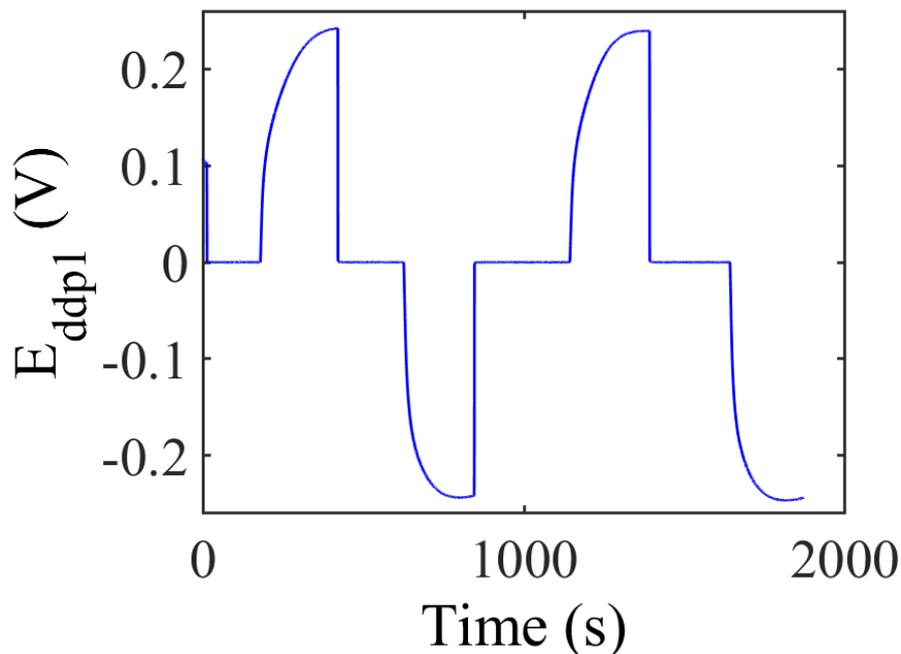


Figure 6. 3: la variation de différence du potentiel de la cellule avec des couches en graphène traité chimiquement par des charges positives en fonction du temps.

La courbe représente une augmentation exponentielle comme celle des électrodes capacitives, et dans le bon sens (l'eau la plus salée est dans le pôle positif), ce qui confirme la présence d'une capacité pour les deux électrodes, la valeur finale du potentiel est plus grande que celles des électrodes à base de charbon actif modifié par APTES.

La symétrie est présente pour le potentiel de la cellule, ce qui confirme que le greffage est fait de la même façon pour toute la surface des deux côtés de la cellule.

Nous passons au calcul du potentiel de la couche adsorbante en utilisant l'équation 6.3 :

$$E_C = 123 - 92$$

$$E_C = 31 \text{ mV}$$

Le potentiel de la couche est positif. Nous sommes arrivés à greffer des groupements NH_3^+ à la place des COO^- sur la surface des couches.

Nous avons fait d'autres études préliminaires pour caractériser les caractéristiques électrochimiques de cette couche adsorbante positive.

La première mesure est l'impédance électrochimique en imposant un potentiel sinusoïdal autour de potentiel de circuit ouvert avec une amplitude de de 10 mV et une variation logarithmique des fréquences allant de 200 kHz jusqu'à 5 mHz, en écoulement des deux solutions, salée avec la concentration de 100 g/L et la dilué avec 1g/L, avec un débit de 10 mL/min.

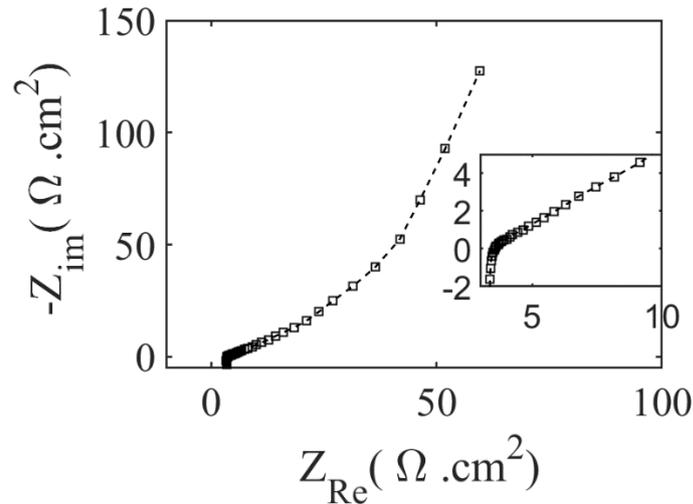


Figure 6. 4: Le Nyquist de la cellule avec du graphène traité positivement et avec un gradient salin de 100.

Le digramme de Nyquist de la cellule avec ces couches est identique à la cellule utilisée dans la thèse, avec une résistance ohmique qui semble légèrement plus petite par rapport de la cellule usuelle, ceci est probablement due à la conductivité du graphène qui est plus grande que le charbon actif, puis un demi-cercle de transfert de charge et une diffusion avec un comportement capacitif limitant. La résistance à faible fréquence est un peu plus grande qui peut venir de la structure du graphène qui présente une surface spécifique moins grande et par conséquent une capacité plus petite.

Pour confirmer cette information nous avons mesuré la capacité par une chronopotentiométrie en appliquant un courant constant de 1 mA.

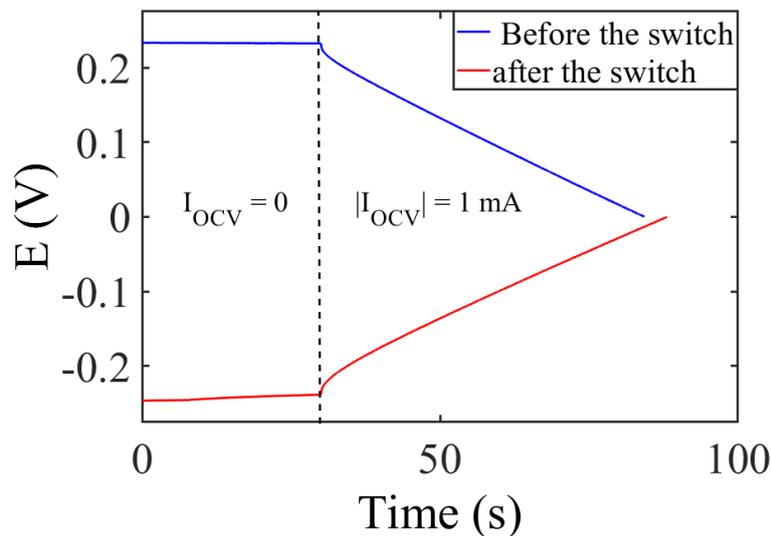


Figure 6. 5: La chronopotentiométrie des couches de graphène traité avant le switch des solutions et après le switch.

La valeur moyenne de la pente est de $3,7 \cdot 10^{-3}$ V/s pour les mêmes dimensions, ce qui implique une capacité de 0,27 F, une valeur qui correspond à environ 1/3 de la capacité du charbon actif. Ceci confirme le résultat de l'impédance, et cette capacité est petite, car la surface spécifique

du graphène est de 500 m²/g, c'est environ 1/3 de la surface affichée pour le Norit (charbon actif).

Cette étude a permis de trouver un composant alternatif pour le charbon actif afin de préparer des couches capacitives. Le graphène est un bon remplaçant grâce à ses propriétés physiques et chimiques, et le fait qu'il soit possible de modifier sa charge de surface.

Une perspective à ces travaux de thèse peut être la réalisation et l'étude d'une membrane anionique avec des couches capacitives réalisées avec du graphène. Il faudra améliorer et augmenter la valeur de la charge de surface ainsi que la surface spécifique de la couche. Utiliser du graphène oxydé avec une très grande porosité et surface spécifique puis le réduire avant modifier sa nature chimique, est une piste pour le dernier point.

6.2.2 Amélioration du potentiel de la cellule à plusieurs membranes

Nous avons montré dans le chapitre précédent que l'assemblage de plusieurs membranes est possible. Nous avons pu montrer que l'effet des couches capacitives est bénéfique, si celles-ci sont placées au niveau du collecteur. A ce stade, nous ne savons pas expérimentalement si la sommation est possible et si des couches capacitives ont un effet bénéfique lorsqu'elles sont insérées sur des feutres au contact des membranes au sein des cellules. Il est toutefois possible de faire ce schéma.

Considérons une membrane placée dans un gradient salin et deux couches capacitives placées à des distances supérieures à la longueur de Debye et calculons la différence de potentiel entre le collecteur au contact de la partie diluée et le collecteur au contact de la partie concentrée. Les potentiels respectifs sont donnés dans la cellule. Dans le cadre de couche capacitives décollées de la membrane le potentiel des solutions de saumures est égal à une constante si on se place à une distance supérieure à quelques longueurs de Debye des couches capacitives. Ainsi, le potentiel de la saumure au contact de la membrane est égal au potentiel de la saumure au point de mesure (1 ou 2). Dans ce cadre les couches capacitives ne sont d'aucun intérêt. Le potentiel de ces couches est par contre affecté et se fixe à une valeur différente de celui du point de mesure. On retrouve l'effet bénéfique des couches adsorbantes si on mesure $\varphi_{CL} - \varphi_{CH}$ avec φ_{CL} et φ_{CH} sont respectivement les potentiels de la couche dans l'eau douce et l'eau salée. Cette dernière différence de potentiel est supérieure à $\varphi_1 - \varphi_2$ (entre les deux électrode). Nous avons vérifié ce point expérimentalement.

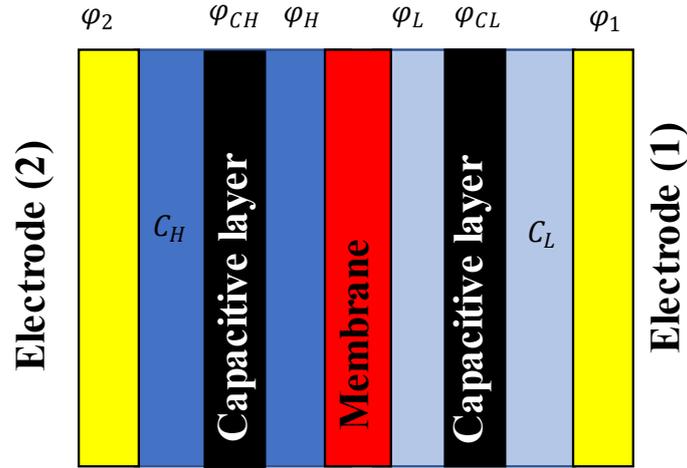


Figure 6.6 : Membrane décollée des couches capacitatives : le potentiel mesuré au niveau des parties jaunes qui représentent les électrodes est égal à $\varphi_1 - \varphi_2 = \varphi_L - \varphi_H$. Les couches capacitatives ne sont d'aucun bénéfice.

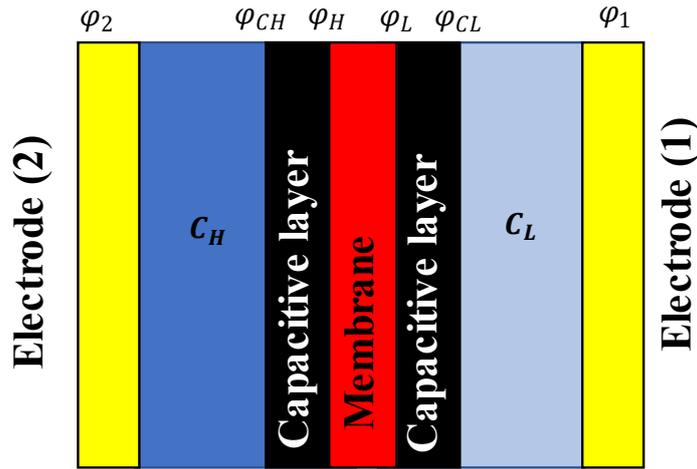


Figure 6.7 : Membrane collée sur les couches capacitatives : le potentiel mesuré au niveau des parties jaunes qui représentent les électrodes est égal à : $\varphi_1 - \varphi_2 = \varphi_1 - \varphi_{CL} + \varphi_L - \varphi_H + \varphi_{CH} - \varphi_2 = E_m + E_c$. Les couches capacitatives augmentent le potentiel de circuit ouvert.

Si les couches capacitatives sont collées sur la membrane, alors l'eau proche de la membrane (φ_L et φ_H) a un potentiel différent de celle proche du collecteur. Ainsi la différence $\varphi_1 - \varphi_2$ devient

$$\varphi_1 - \varphi_2 = \varphi_1 - \varphi_{CL} + \varphi_{CL} - \varphi_L + \varphi_L - \varphi_H + \varphi_H - \varphi_{CH} + \varphi_{CH} - \varphi_2 \quad (6.10)$$

Ce qui lorsque les saumures sont au potentiel des couches i.e lorsque $\varphi_H = \varphi_{CH}$ et $\varphi_L = \varphi_{CL}$ donne :

$$\varphi_1 - \varphi_2 = \varphi_1 - \varphi_{CL} + \varphi_L - \varphi_H + \varphi_{CH} - \varphi_2 = E_m + E_c \quad (6.11)$$

Les couches capacitatives ont dans ce cadre un effet bénéfique sur le potentiel en circuit ouvert.

Pour améliorer le procédé, il faut donc déposer la couche capacitive sur la membrane. Il semble possible d'imprimer une grille par technique additive. Une dispersion de polymères Nafion avec du noir de carbone activé semble être l'encre idéale pour réaliser ce point.

Si ce point est atteint, il sera alors possible d'utiliser notre concept dans des cellules de RED.

Si ce point n'est pas atteint il est nécessaire de modifier les conditions d'écoulement dans la cellule pour améliorer nos résultats. Nous abordons cette perspective dans le paragraphe suivant.

6.2.3 Modification des canaux de circulation des solutions

La diffusion des ions dans les pores domine la résistance globale de la cellule. Ce paramètre est caché dans la modélisation de ce que nous avons appelé la résistance des pores. Les échanges rapides des ions favoriseront aussi l'efficacité de la cellule car ils interviennent dans la dynamique temporelle d'établissement du potentiel de membrane et du potentiel capacitif. Améliorer les échanges améliorera l'efficacité du dispositif. Ceci est faisable en augmentant le débit, pour forcer les ions à diffuser. Les pertes hydriques dans ce cas posent un problème pour la consommation énergétique.

Pour résoudre ce problème, nous proposons de changer la conception de la cellule. Une perspective possible est de créer un chemin de circulation pour les solutions perpendiculaire à la couche capacitive et à la membrane pour améliorer l'échange ionique. Le temps de remplissage de la cellule posera moins de problème dans cette approche. La cellule ne sera pas soumise à un gradient de potentiel dans la couche.

Le dessin ci-dessous propose une telle approche. L'entrée des solutions se fait dans deux endroits, l'entrée et la sortie précédentes vont servir comme entrée de la cellule, et des nouvelles sorties vont être placées dans les compartiments de l'eau salée et de l'eau douce (dans les spacers).

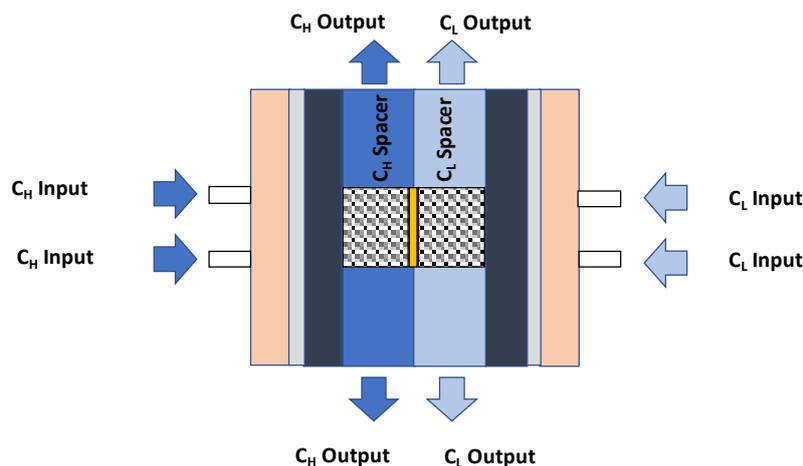


Figure 6. 8 : Schéma de la cellule avec des entrées perpendiculaires aux couches adsorbantes.

Dans cette configuration, les pertes de charge seront probablement plus faibles pour le même débit imposé, car, les solutions suivent un seul chemin et elles ne changent pas de direction comme dans la conception précédente.

Une étude plus approfondie et des améliorations de ce système devrait permettre de trouver un compromis entre la résistance hydraulique, électrique et ionique.

Quelques points à retenir

- La modification de la charge de la surface de charbon actif est compliquée à cause de nombre important des groupements COO^- .
- La modification du graphène par des groupement NH_3^+ donne une charge positive.
- Pour une meilleure efficacité du procédé, les couches capacitives doivent être collées sur la membrane.
- Amélioration de la circulation des eaux est une des solutions pour augmenter la puissance extraite.

Annexe 1

Le cyclage des couches adsorbantes

Voltamétrie cyclique

Durant les expériences de voltamétrie cyclique, nous nous sommes aperçus que la valeur du courant généré au cours de la mesure augmente avec le nombre des cycles.

Une mesure typique est présentée ci-dessous, les deux compartiments contiennent les mêmes saumures.

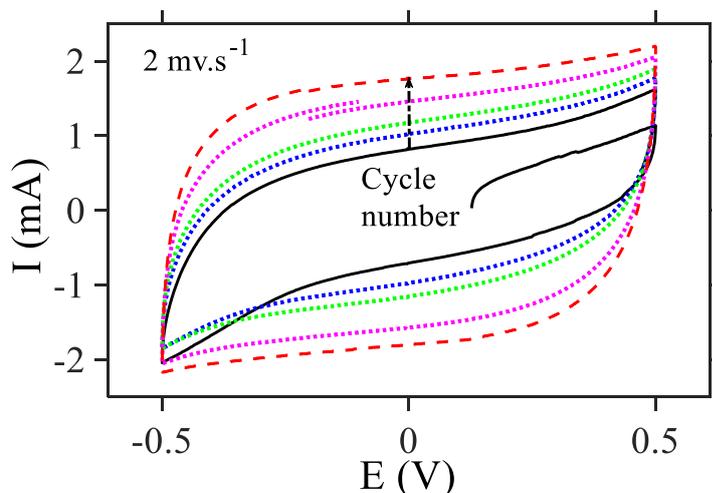


Figure : La variation du courant généré au cours de la voltamétrie cyclique en fonction de nombre de cycles.

Le courant électrique généré augmente de 0,85 mA à 1,76 mA entre le cycle initial et le 15^{ème} cycle. Après 15 cycles cette valeur ne varie pas. La vitesse de scan est de 2 mV/s. La valeur moyenne de la capacité vaut après le cyclage 0,87 F ; une valeur correcte pour la quantité de charbon actif utilisé lors de la préparation de l'électrode. Avant le cycle on mesure une capacité de 0,66 F.

Ce comportement peut être expliqué par le fait que certains pores se libèrent et se chargent au cours du cyclage. Pour comprendre ce qui se passe, nous avons effectué une caractérisation XPS sur la couche capacitive.

La spectroscopie au rayon X

Nous avons analysé deux échantillons, le premier est une couche fraîchement préparée, jamais cyclée et le deuxième est une couche déjà utilisée et déjà cyclée avec la voltamétrie cyclique.

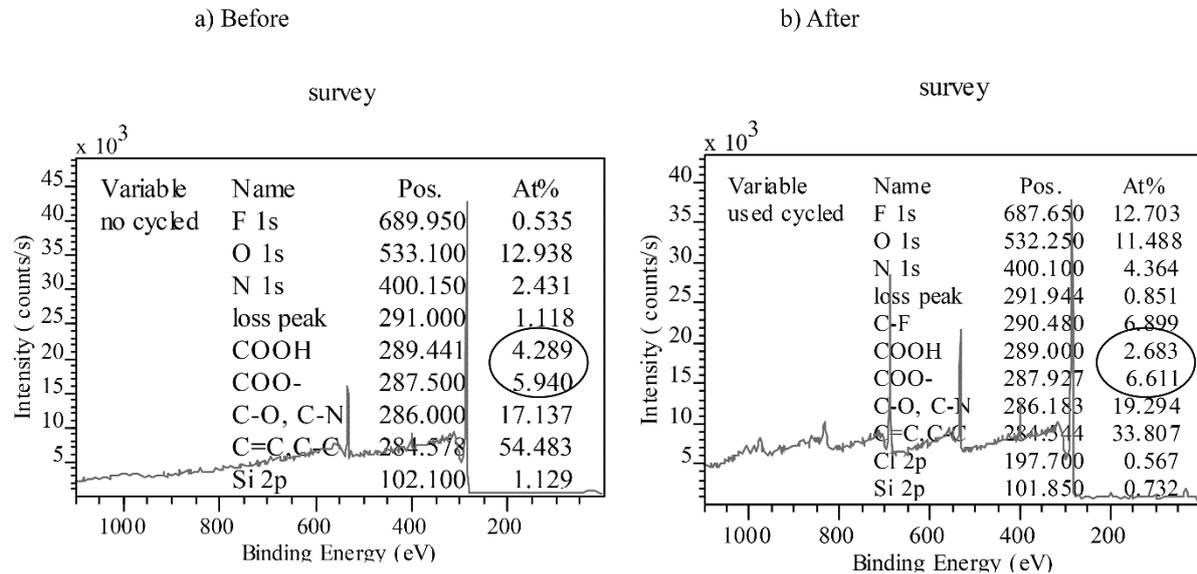


Figure : La spectroscopie XPS de la couche capacitive, (a) avant cyclage, (b) après cyclage.

On remarque que le rapport de groupement COO^- par rapport les COOH est plus grand dans le cas des électrodes après le cyclage par la voltamétrie cyclique.

Les groupements initialement présents sur le charbon actif ont donc été créés durant la préparation des couches et durant le cyclage qui provoque des réactions redox avec l'oxygène présent dans la solution de NaCl [137], [138].

Ce résultat confirme la grande charge de surface au niveau des électrodes et l'augmentation de la capacité d'adsorption pour les couches après le cyclage. Les ions Na^+ sont fortement attirés par cette charge, ce qui forme des doubles couches avec une charge plus grande et par conséquent, une capacité plus importante.

Le nombre de ces groupements carboxylate est stable en fonction de temps et il ne change pas durant un mois minimum.

Notons avant de conclure que la mesure en XPS était très délicate, en fait, l'XPS a une très mauvaise résolution spatiale. La zone analysée représente 1 mm qui correspond donc à une moyenne de l'échantillon.

Une analyse supplémentaire en infrarouge a été envisagée, mais la mesure n'était pas possible, car il est difficile d'avoir une bonne surface de contact entre le feutre de carbone et le cristal IR.

Annexe 2

Le potentiel des couches capacitives par rapport une électrode de référence

La figure suivante présente la variation des potentiels de l'électrode positive (E_{WE}), l'électrode négative (E_{CE}) par rapport une électrode de référence (Ag/AgCl, dans KCl 3,5 M, $E_{ref}=200$ mV) et la différence du potentiel aux borne de la cellule.

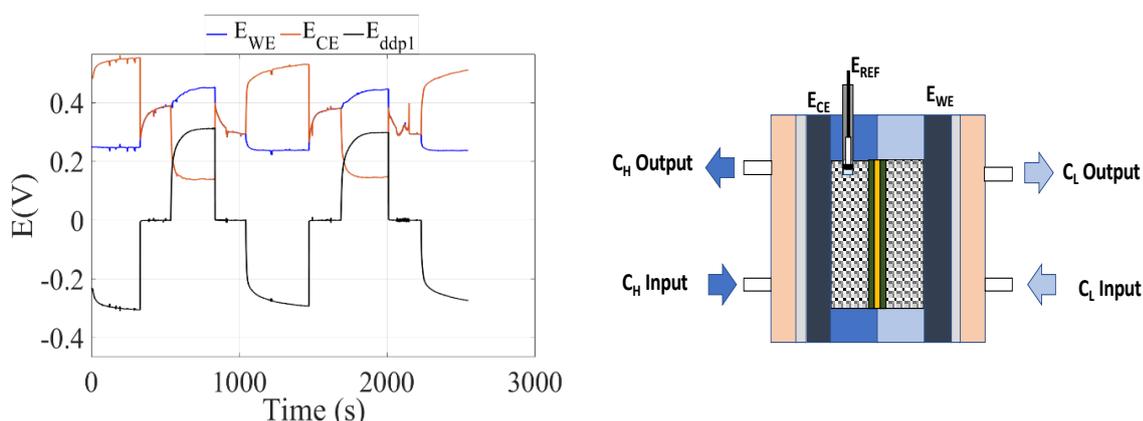


Figure : A gauche : La variation des potentiels de l'électrode de travail, la contre électrode et de la cellule par rapport Ag/AgCl, en fonction du temps. A droite : le schéma de la cellule avec l'électrode de référence.

La mesure est faite en mode OCV avec un court-circuit pour une période donnée avant d'inverser les solutions et mesurer le potentiel de circuit ouvert. La concentration de la solution la plus salée est de 100 g/L et celle de la moins salée est de 1 g/L, avec un écoulement continu à 10 mL/min.

Nous remarquons que le potentiel de circuit ouvert est inférieur à 350 mV (la valeur mesurée précédemment) à cause du non cyclage des électrodes avant l'expérience.

Le potentiel d'une couche capacitive varie entre 250 mV et 450 mV par rapport Ag/AgCl, lorsque les deux solutions sont alternées entre 100 g/L et 1 g/L respectivement. Par contre, celui de l'autre couche varie de 530 à 150 mV par rapport Ag/AgCl, lorsque la solution passe d'une concentration 100 g/L à 1 g/L. Cette variation n'est pas identique malgré la préparation similaire des deux électrodes. Ceci peut être dû essentiellement au potentiel de la charge zéro, E_{PTZ} , qui sera dans ce cas différent. Ce potentiel est généralement le potentiel d'immersion mesuré (par rapport à une électrode de référence) lorsque l'électrode sèche et fraîche est immergée dans une solution[139].

Le PZC dépend de l'état de la surface de l'électrode (par exemple, la présence de groupes de surface) et de la solution. Il peut changer pendant les processus électrochimiques en raison de changements de la surface de l'électrode[139]–[141]. Les deux électrodes initialement sont mises dans deux conditions complètement différentes, l'une est placée dans une solution avec une concentration de 100g/L et l'autre dans une solution de 1 g/L. L'adsorption des ions est donc différente. Les doubles couches formées ainsi que la charge des groupements fonctionnels négatifs sur la surface du carbone sont différentes. De plus, le potentiel de Donnan créée par la

membrane va affecter le potentiel de chaque électrode. Au fur et à mesure de l'écoulement, l'adsorption change l'état de la surface du carbone et la charge surfacique et donc, le potentiel au niveau des électrodes.

Lorsque nous court-circuitons la cellule, le potentiel atteint un état d'équilibre, les deux double couche se déchargent et se stabilisent à un potentiel qui se situe entre celui des deux électrodes.

La nomenclature

Lettre

Lettre	Unité	Signification
A	[cm ²]	Surface de la membrane
A_x	[$\frac{m}{sP}$]	La perméabilité
a_j	-	L'activité
C	[F]	Capacité
C_j	[mol/L] [g/L]	Concentration
E_j	[V]	Potentiel
e	[C]	Charge de l'électron
F	[C/mol]	Constante de Faraday
f	[Hz]	Fréquence
G_j	[J]	L'enthalpie libre
I	[mA]	Courant
J_x	[m/s]	Le flux
J	[mA/cm ²]	Densité de courant
k_b	[J/K]	Constante de Boltzmann
L	[m]	Longueur
l	[m]	Épaisseur
M	[g]	Masse
N	-	Nombre de membrane
n_j	[mol]	Nombre de mole
P_j	[W/m ²]	La puissance
P	[Pa]	Pression

p	[mV/s]	Pente
p	[%]	La porosité
Q_j	[F^x]	Elément constant de phase
Q	[mL/min]	Débit
q	[C]	La charge
R_j	[Ω]	Résistance
R	[J/K.mol]	Constante des gaz parfait
T	[K] [°C]	Température
T	[s]	Période
t	[s]	Temps
V	[L] [m ³]	Le volume
V_i	[m ³ /s]	Débit volumique
v	[mV/s]	Vitesse de scan
Z_j	[$\Omega.cm^{-2}$]	Impédance
z	-	Valence

Lettre grecque

α	[%]	Sélectivité
ϵ_j	[F/m]	Constant diélectrique
γ_j	-	Coefficient d'activité
σ_j	[C/m ²]	Charge de surface
ω	[rad]	Vitesse angulaire
φ_j	[V]	Potentiel
ΔP	[Pa]	Différence de pression
μ_i^i	[J/mol]	Le potentiel chimique
$\Delta\pi$	[Pa]	Pression osmotique

λ_D	[nm]	Langueur de Debye
λ_B	[nm]	longueur de Bjerrum
Σ	[C]	La charge de al surface de la membrane
τ	[%]	La tortuosité
ζ	[S/m]	La conductivité

Indice

AEM	Membrane échangeuse d'ions anionique
c	Couche capacitive
cal	Calculé
Cell	Cellule
CEM	Membrane échangeuse d'ions cationique
CT	Contact
CH	Couche capacitive dans l'eau salée
CL	Couche capacitive dans l'eau douce
d	Couche de diffusion
ddp	Différence de potentiel dans la cellule
ddp1	Différence de potentiel dans la cellule capacitive
ddp2	Différence de potentiel dans la cellule d'Ag/AgCl
ddp4	Différence de potentiel dans la cellule à plusieurs membranes
EI	Électrode
felt	Feutre
H	Hydraulique
H	Haute concentration
Im	Imaginaire
Ls	Couche de solution

L	Basse concentration
M	Membrane
Ohm	Ohmique
OCV	Potentiel de circuit ouvert
Re	Réelle
S	Solution
Th	Théorique

Abréviation

Accmix	Les accumulateurs de mélange
Capmix	Capacitive mixing
CDLE	capacitive double-layer expansion
DO	Diffusio osmose
EDL	Double couche électrique
EIS	Spectroscopie d'impédance électrochimique
ERS	Solution d'électrolyte de rinçage
FO	Osmose direct
IEM	Membrane échangeuse d'ions
MEB	Microscope électronique à balayage
PRO	Pression osmotique retardée
RO	L'osmose inverse
RED	Electrodialyse inverse
SGP	Puissance du gradient de sel
XPS	La spectrométrie photoélectronique X

Bibliographie

- [1] S. E. Skilhagen, J. E. Dugstad, et R. J. Aaberg, « Osmotic power — power production based on the osmotic pressure difference between waters with varying salt gradients », *Desalination*, vol. 220, n° 1-3, p. 476-482, mars 2008, doi: 10.1016/j.desal.2007.02.045.
- [2] J. N. Weinstein et F. B. Leitz, « Electric Power from Differences in Salinity: The Dialytic Battery », *Science*, vol. 191, n° 4227, p. 557-559, févr. 1976, doi: 10.1126/science.191.4227.557.
- [3] « EIA-Annual Energy Outlook 2010 ». <https://www.eia.gov/outlooks/archive/aeo10/> (consulté le oct. 12, 2021).
- [4] « Statistical Review of World Energy | Energy economics | Home », *bp global*. <https://www.bp.com/en/global/corporate/energy-economics/statistical-review-of-world-energy.html> (consulté le sept. 29, 2021).
- [5] « WORLD ENERGY OUTLOOK 2019 », *World Energy Outlook*, p. 11, 2019.
- [6] R. E. Pattle, « Production of Electric Power by mixing Fresh and Salt Water in the Hydroelectric Pile », *Nature*, vol. 174, n° 4431, Art. n° 4431, oct. 1954, doi: 10.1038/174660a0.
- [7] R. S. Norman, « Water Salination: A Source of Energy », *Science*, vol. 186, n° 4161, p. 350-352, oct. 1974, doi: 10.1126/science.186.4161.350.
- [8] F. Helfer, C. Lemckert, et Y. G. Anissimov, « Osmotic power with Pressure Retarded Osmosis: Theory, performance and trends – A review », *Journal of Membrane Science*, vol. 453, p. 337-358, mars 2014, doi: 10.1016/j.memsci.2013.10.053.
- [9] R. E. Lacey, « Energy by reverse electro dialysis », *Ocean Engineering*, vol. 7, n° 1, p. 1-47, janv. 1980, doi: 10.1016/0029-8018(80)90030-X.
- [10] S. Loeb, « Energy production at the Dead Sea by pressure-retarded osmosis: challenge or chimera? », *Desalination*, vol. 120, n° 3, p. 247-262, déc. 1998, doi: 10.1016/S0011-9164(98)00222-7.
- [11] S. Loeb, « One hundred and thirty benign and renewable megawatts from Great Salt Lake? The possibilities of hydroelectric power by pressure-retarded osmosis », *Desalination*, vol. 141, n° 1, p. 85-91, déc. 2001, doi: 10.1016/S0011-9164(01)00392-7.
- [12] D. Brogioli, « Extracting Renewable Energy from a Salinity Difference Using a Capacitor », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 103, n° 5, p. 058501, juill. 2009, doi: 10.1103/PhysRevLett.103.058501.
- [13] F. La Mantia, M. Pasta, H. D. Deshazer, B. E. Logan, et Y. Cui, « Batteries for Efficient Energy Extraction from a Water Salinity Difference », *Nano Lett.*, vol. 11, n° 4, p. 1810-1813, avr. 2011, doi: 10.1021/nl200500s.
- [14] G. Micale, A. Cipollina, et A. Tamburini, « 1 - Salinity gradient energy », in *Sustainable Energy from Salinity Gradients*, A. Cipollina et G. Micale, Éd. Woodhead Publishing, 2016, p. 1-17. doi: 10.1016/B978-0-08-100312-1.00001-8.
- [15] S. E. Skilhagen, « Osmotic power — a new, renewable energy source », *Desalination and Water Treatment*, vol. 15, n° 1-3, p. 271-278, mars 2010, doi: 10.5004/dwt.2010.1759.
- [16] N. Y. Yip, D. Brogioli, H. V. M. Hamelers, et K. Nijmeijer, « Salinity Gradients for Sustainable Energy: Primer, Progress, and Prospects », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 50, n° 22, p. 12072-12094, nov. 2016, doi: 10.1021/acs.est.6b03448.

- [17] A. Siria, M.-L. Bocquet, et L. Bocquet, « New avenues for the large-scale harvesting of blue energy », *Nature Reviews Chemistry*, vol. 1, n° 11, Art. n° 11, nov. 2017, doi: 10.1038/s41570-017-0091.
- [18] O. Schaetzle et C. J. N. Buisman, « Salinity Gradient Energy: Current State and New Trends », *Engineering*, vol. 1, n° 2, p. 164-166, juin 2015, doi: 10.15302/J-ENG-2015046.
- [19] J. Kim, M. Park, S. A. Snyder, et J. H. Kim, « Reverse osmosis (RO) and pressure retarded osmosis (PRO) hybrid processes: Model-based scenario study », *Desalination*, vol. 322, p. 121-130, août 2013, doi: 10.1016/j.desal.2013.05.010.
- [20] D. I. Kim, J. Kim, H. K. Shon, et S. Hong, « Pressure retarded osmosis (PRO) for integrating seawater desalination and wastewater reclamation: Energy consumption and fouling », *Journal of Membrane Science*, vol. 483, p. 34-41, juin 2015, doi: 10.1016/j.memsci.2015.02.025.
- [21] W. Li, W. B. Krantz, E. R. Cornelissen, J. W. Post, A. R. D. Verliefde, et C. Y. Tang, « A novel hybrid process of reverse electrodialysis and reverse osmosis for low energy seawater desalination and brine management », *Applied Energy*, vol. 104, p. 592-602, avr. 2013, doi: 10.1016/j.apenergy.2012.11.064.
- [22] A. Achilli, J. L. Prante, N. T. Hancock, E. B. Maxwell, et A. E. Childress, « Experimental Results from RO-PRO: A Next Generation System for Low-Energy Desalination », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 48, n° 11, p. 6437-6443, juin 2014, doi: 10.1021/es405556s.
- [23] M. Kurihara et M. Hanakawa, « Mega-ton Water System: Japanese national research and development project on seawater desalination and wastewater reclamation », *Desalination*, vol. 308, p. 131-137, janv. 2013, doi: 10.1016/j.desal.2012.07.038.
- [24] B. B. Sales, M. Saakes, J. W. Post, C. J. N. Buisman, P. M. Biesheuvel, et H. V. M. Hamelers, « Direct Power Production from a Water Salinity Difference in a Membrane-Modified Supercapacitor Flow Cell », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 44, n° 14, p. 5661-5665, juill. 2010, doi: 10.1021/es100852a.
- [25] B. E. Logan et M. Elimelech, « Membrane-based processes for sustainable power generation using water », *Nature*, vol. 488, n° 7411, p. 313-319, août 2012, doi: 10.1038/nature11477.
- [26] D. A. Vermaas, M. Saakes, et K. Nijmeijer, « Doubled Power Density from Salinity Gradients at Reduced Intermembrane Distance », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 45, n° 16, p. 7089-7095, août 2011, doi: 10.1021/es2012758.
- [27] A. Siria *et al.*, « Giant osmotic energy conversion measured in a single transmembrane boron nitride nanotube », *Nature*, vol. 494, n° 7438, p. 455-458, févr. 2013, doi: 10.1038/nature11876.
- [28] Y. Kim et B. E. Logan, « Microbial Reverse Electrodialysis Cells for Synergistically Enhanced Power Production », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 45, n° 13, p. 5834-5839, juill. 2011, doi: 10.1021/es200979b.
- [29] R. D. Cusick, Y. Kim, et B. E. Logan, « Energy Capture from Thermolytic Solutions in Microbial Reverse-Electrodialysis Cells », *Science*, vol. 335, n° 6075, p. 1474-1477, mars 2012, doi: 10.1126/science.1219330.
- [30] « Phys. Rev. Lett. 103, 058501 (2009) - Extracting Renewable Energy from a Salinity Difference Using a Capacitor ». <https://journals.aps.org/prl/abstract/10.1103/PhysRevLett.103.058501> (consulté le mars 19, 2020).
- [31] D. Brogioli, R. Ziano, R. A. Rica, D. Salerno, et F. Mantegazza, « Capacitive mixing for the extraction of energy from salinity differences: Survey of experimental results

- and electrochemical models », *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 407, p. 457-466, oct. 2013, doi: 10.1016/j.jcis.2013.06.050.
- [32] K. Gerstandt, K.-V. Peinemann, S. E. Skillhagen, T. Thorsen, et T. Holt, « Membrane processes in energy supply for an osmotic power plant », *Desalination*, vol. 224, n° 1-3, p. 64-70, avr. 2008, doi: 10.1016/j.desal.2007.02.080.
- [33] W. Finley et E. Pscheidt, « Hydrocratic generator », US6313545B1, nov. 06, 2001 Consulté le: mars 21, 2020. [En ligne]. Disponible sur: <https://patents.google.com/patent/US6313545B1/en>
- [34] W. Finley, A. T. Jones, et C. Guay, « Development of a salinity gradient power: upwelling tests using FLIP », in *Oceans '04 MTS/IEEE Techno-Ocean '04 (IEEE Cat. No.04CH37600)*, Kobe, Japan, 2004, vol. 4, p. 1880-1886. doi: 10.1109/OCEANS.2004.1406432.
- [35] M. Olsson, G. L. Wick, et J. D. Isaacs, « Salinity Gradient Power: Utilizing Vapor Pressure Differences », *Science*, vol. 206, n° 4417, p. 452-454, oct. 1979, doi: 10.1126/science.206.4417.452.
- [36] X. Zhu, W. Yang, M. C. Hatzell, et B. E. Logan, « Energy Recovery from Solutions with Different Salinities Based on Swelling and Shrinking of Hydrogels », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 48, n° 12, p. 7157-7163, juin 2014, doi: 10.1021/es500909q.
- [37] A. Achilli et A. E. Childress, « Pressure retarded osmosis: From the vision of Sidney Loeb to the first prototype installation — Review », *Desalination*, vol. 261, n° 3, p. 205-211, oct. 2010, doi: 10.1016/j.desal.2010.06.017.
- [38] K. L. Lee, R. W. Baker, et H. K. Lonsdale, « Membranes for power generation by pressure-retarded osmosis », *Journal of Membrane Science*, vol. 8, n° 2, p. 141-171, janv. 1981, doi: 10.1016/S0376-7388(00)82088-8.
- [39] Y. C. Kim et M. Elimelech, « Adverse Impact of Feed Channel Spacers on the Performance of Pressure Retarded Osmosis », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 46, n° 8, p. 4673-4681, avr. 2012, doi: 10.1021/es3002597.
- [40] X. Li, S. Zhang, F. Fu, et T.-S. Chung, « Deformation and reinforcement of thin-film composite (TFC) polyamide-imide (PAI) membranes for osmotic power generation », *Journal of Membrane Science*, vol. 434, p. 204-217, mai 2013, doi: 10.1016/j.memsci.2013.01.049.
- [41] T.-S. Chung, X. Li, R. C. Ong, Q. Ge, H. Wang, et G. Han, « Emerging forward osmosis (FO) technologies and challenges ahead for clean water and clean energy applications », *Current Opinion in Chemical Engineering*, vol. 1, n° 3, p. 246-257, août 2012, doi: 10.1016/j.coche.2012.07.004.
- [42] N. Y. Yip *et al.*, « Thin-Film Composite Pressure Retarded Osmosis Membranes for Sustainable Power Generation from Salinity Gradients », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 45, n° 10, p. 4360-4369, mai 2011, doi: 10.1021/es104325z.
- [43] S. Chou, R. Wang, L. Shi, Q. She, C. Tang, et A. G. Fane, « Thin-film composite hollow fiber membranes for pressure retarded osmosis (PRO) process with high power density », *Journal of Membrane Science*, vol. 389, p. 25-33, févr. 2012, doi: 10.1016/j.memsci.2011.10.002.
- [44] A. Achilli, T. Y. Cath, et A. E. Childress, « Power generation with pressure retarded osmosis: An experimental and theoretical investigation », *Journal of Membrane Science*, vol. 343, n° 1-2, p. 42-52, nov. 2009, doi: 10.1016/j.memsci.2009.07.006.
- [45] S. Loeb, F. Van Hessen, et D. Shahaf, « Production of energy from concentrated brines by pressure-retarded osmosis: II. Experimental results and projected energy costs », *Journal of Membrane Science*, vol. 1, p. 249-269, janv. 1976, doi: 10.1016/S0376-7388(00)82271-1.

- [46] T. Thorsen et T. Holt, « The potential for power production from salinity gradients by pressure retarded osmosis », *Journal of Membrane Science*, vol. 335, n° 1-2, p. 103-110, juin 2009, doi: 10.1016/j.memsci.2009.03.003.
- [47] V. A. Shaposhnik et K. Kesore, « An early history of electro dialysis with permselective membranes », *Journal of Membrane Science*, vol. 136, n° 1, p. 35-39, déc. 1997, doi: 10.1016/S0376-7388(97)00149-X.
- [48] T. Xu, « Ion exchange membranes: State of their development and perspective », *Journal of Membrane Science*, vol. 263, n° 1, p. 1-29, oct. 2005, doi: 10.1016/j.memsci.2005.05.002.
- [49] Y. Mei et C. Y. Tang, « Recent developments and future perspectives of reverse electro dialysis technology: A review », *Desalination*, vol. 425, p. 156-174, janv. 2018, doi: 10.1016/j.desal.2017.10.021.
- [50] G. M. Geise, D. R. Paul, et B. D. Freeman, « Fundamental water and salt transport properties of polymeric materials », *Progress in Polymer Science*, vol. 39, n° 1, p. 1-42, janv. 2014, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2013.07.001.
- [51] K. Hu, T. Xu, W. Yang, et Y. Fu, « Preparation of novel heterogeneous cation-permeable membranes from blends of sulfonated poly(phenylene sulfide) and poly(ether sulfone) », *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 91, n° 1, p. 167-174, 2004, doi: 10.1002/app.13163.
- [52] E. Güler, R. Elizen, D. A. Vermaas, M. Saakes, et K. Nijmeijer, « Performance-determining membrane properties in reverse electro dialysis », *Journal of Membrane Science*, vol. 446, p. 266-276, nov. 2013, doi: 10.1016/j.memsci.2013.06.045.
- [53] J. M. M. Peeters, M. H. V. Mulder, et H. Strathmann, « Streaming potential measurements as a characterization method for nanofiltration membranes », *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 150, n° 1-3, p. 247-259, mai 1999, doi: 10.1016/S0927-7757(98)00828-0.
- [54] A. H. Galama *et al.*, « Membrane resistance: The effect of salinity gradients over a cation exchange membrane », *Journal of Membrane Science*, vol. 467, p. 279-291, oct. 2014, doi: 10.1016/j.memsci.2014.05.046.
- [55] P. Długołęcki, J. Dąbrowska, K. Nijmeijer, et M. Wessling, « Ion conductive spacers for increased power generation in reverse electro dialysis », *Journal of Membrane Science*, vol. 347, n° 1, p. 101-107, févr. 2010, doi: 10.1016/j.memsci.2009.10.011.
- [56] P. Długołęcki, P. Ogonowski, S. J. Metz, M. Saakes, K. Nijmeijer, et M. Wessling, « On the resistances of membrane, diffusion boundary layer and double layer in ion exchange membrane transport », *Journal of Membrane Science*, vol. 349, n° 1, p. 369-379, mars 2010, doi: 10.1016/j.memsci.2009.11.069.
- [57] D. A. Vermaas, M. Saakes, et K. Nijmeijer, « Power generation using profiled membranes in reverse electro dialysis », *Journal of Membrane Science*, vol. 385-386, p. 234-242, déc. 2011, doi: 10.1016/j.memsci.2011.09.043.
- [58] M. Tedesco *et al.*, « Reverse electro dialysis with saline waters and concentrated brines: A laboratory investigation towards technology scale-up », *Journal of Membrane Science*, vol. 492, p. 9-20, oct. 2015, doi: 10.1016/j.memsci.2015.05.020.
- [59] J. W. Post, H. V. M. Hamelers, et C. J. N. Buisman, « Energy Recovery from Controlled Mixing Salt and Fresh Water with a Reverse Electro dialysis System », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 42, n° 15, p. 5785-5790, août 2008, doi: 10.1021/es8004317.
- [60] D. A. Vermaas, E. Güler, M. Saakes, et K. Nijmeijer, « Theoretical power density from salinity gradients using reverse electro dialysis », *Energy Procedia*, vol. 20, p. 170-184, 2012, doi: 10.1016/j.egypro.2012.03.018.

- [61] D. Vermaas, « Energy generation from mixing salt water and fresh water : smart flow strategies for reverse electrodialysis », PhD, University of Twente, Enschede, The Netherlands, 2014. doi: 10.3990/1.9789036535731.
- [62] D. A. Vermaas, M. Saakes, et K. Nijmeijer, « Enhanced mixing in the diffusive boundary layer for energy generation in reverse electrodialysis », *Journal of Membrane Science*, vol. 453, p. 312-319, mars 2014, doi: 10.1016/j.memsci.2013.11.005.
- [63] P. Dlugolecki, K. Nijmeijer, S. Metz, et M. Wessling, « Current status of ion exchange membranes for power generation from salinity gradients », *Journal of Membrane Science*, vol. 319, n° 1-2, p. 214-222, juill. 2008, doi: 10.1016/j.memsci.2008.03.037.
- [64] S. Pawlowski, J. G. Crespo, et S. Velizarov, « Pressure drop in reverse electrodialysis: Experimental and modeling studies for stacks with variable number of cell pairs », *Journal of Membrane Science*, vol. 462, p. 96-111, juill. 2014, doi: 10.1016/j.memsci.2014.03.020.
- [65] J. Veerman, M. Saakes, S. J. Metz, et G. J. Harmsen, « Reverse electrodialysis: Performance of a stack with 50 cells on the mixing of sea and river water », *Journal of Membrane Science*, vol. 327, n° 1-2, p. 136-144, févr. 2009, doi: 10.1016/j.memsci.2008.11.015.
- [66] A. Daniilidis, D. A. Vermaas, R. Herber, et K. Nijmeijer, « Experimentally obtainable energy from mixing river water, seawater or brines with reverse electrodialysis », *Renewable Energy*, vol. 64, p. 123-131, avr. 2014, doi: 10.1016/j.renene.2013.11.001.
- [67] O. Scialdone, C. Guarisco, S. Grispo, A. D. Angelo, et A. Galia, « Investigation of electrode material – Redox couple systems for reverse electrodialysis processes. Part I: Iron redox couples », *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 681, p. 66-75, août 2012, doi: 10.1016/j.jelechem.2012.05.017.
- [68] O. S. Burheim, F. Seland, J. G. Pharoah, et S. Kjelstrup, « Improved electrode systems for reverse electro-dialysis and electro-dialysis », *Desalination*, vol. 285, p. 147-152, janv. 2012, doi: 10.1016/j.desal.2011.09.048.
- [69] R. Audinos, « Electrodialyse inverse. Etude de l'énergie électrique obtenue à partir de deux solutions de salinités différentes », *Journal of Power Sources*, vol. 10, n° 3, p. 203-217, janv. 1983, doi: 10.1016/0378-7753(83)80077-9.
- [70] R. Audinos, « Electric power produced from two solutions of unequal salinity by reverse electrodialysis », *IJC-A Vol.31A(06) [June 1992]*, juin 1992, Consulté le: mars 31, 2020. [En ligne]. Disponible sur: <http://nopr.niscair.res.in/handle/123456789/46081>
- [71] J. Jagur-Grodzinski et R. Kramer, « Novel process for direct conversion of free energy of mixing into electric power », *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, vol. 25, n° 2, p. 443-449, avr. 1986, doi: 10.1021/i200033a016.
- [72] D. A. Vermaas, D. Kunteng, M. Saakes, et K. Nijmeijer, « Fouling in reverse electrodialysis under natural conditions », *Water Research*, vol. 47, n° 3, p. 1289-1298, mars 2013, doi: 10.1016/j.watres.2012.11.053.
- [73] Y. Oren, « Capacitive deionization (CDI) for desalination and water treatment — past, present and future (a review) », *Desalination*, vol. 228, n° 1-3, p. 10-29, août 2008, doi: 10.1016/j.desal.2007.08.005.
- [74] D. Brogioli *et al.*, « Exploiting the spontaneous potential of the electrodes used in the capacitive mixing technique for the extraction of energy from salinity difference », *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, n° 12, p. 9870, 2012, doi: 10.1039/c2ee23036d.
- [75] D. Brogioli et F. L. Mantia, « Capacitive Energy Extraction From Double Layer Expansion (CDLE). Fundamentals of the Method », in *Interface Science and Technology*, vol. 24, Elsevier, 2018, p. 87-117. doi: 10.1016/B978-0-12-811370-7.00005-X.

- [76] R. A. Rica, R. Ziano, D. Salerno, F. Mantegazza, M. Z. Bazant, et D. Brogioli, « Electro-diffusion of ions in porous electrodes for capacitive extraction of renewable energy from salinity differences », *Electrochimica Acta*, vol. 92, p. 304-314, mars 2013, doi: 10.1016/j.electacta.2013.01.063.
- [77] R. Rica, R. Ziano, D. Salerno, F. Mantegazza, R. van Roij, et D. Brogioli, « Capacitive Mixing for Harvesting the Free Energy of Solutions at Different Concentrations », *Entropy*, vol. 15, n° 12, p. 1388-1407, avr. 2013, doi: 10.3390/e15041388.
- [78] L. Bonnefoi, P. Simon, J. F. Fauvarque, C. Sarrazin, et A. Dugast, « Electrode optimisation for carbon power supercapacitors », *Journal of Power Sources*, vol. 79, n° 1, p. 37-42, mai 1999, doi: 10.1016/S0378-7753(98)00197-9.
- [79] C. Largeot, C. Portet, J. Chmiola, P.-L. Taberna, Y. Gogotsi, et P. Simon, « Relation between the Ion Size and Pore Size for an Electric Double-Layer Capacitor », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 130, n° 9, p. 2730-2731, mars 2008, doi: 10.1021/ja7106178.
- [80] J. Gamby, P. L. Taberna, P. Simon, J. F. Fauvarque, et M. Chesneau, « Studies and characterisations of various activated carbons used for carbon/carbon supercapacitors », *Journal of Power Sources*, vol. 101, n° 1, p. 109-116, oct. 2001, doi: 10.1016/S0378-7753(01)00707-8.
- [81] P. M. Biesheuvel, S. Porada, M. Levi, et M. Z. Bazant, « Attractive forces in microporous carbon electrodes for capacitive deionization », *J Solid State Electrochem*, vol. 18, n° 5, p. 1365-1376, mai 2014, doi: 10.1007/s10008-014-2383-5.
- [82] S. Porada, R. Zhao, A. van der Wal, V. Presser, et P. M. Biesheuvel, « Review on the science and technology of water desalination by capacitive deionization », *Progress in Materials Science*, vol. 58, n° 8, p. 1388-1442, oct. 2013, doi: 10.1016/j.pmatsci.2013.03.005.
- [83] D. Brogioli, R. Zhao, et P. M. Biesheuvel, « A prototype cell for extracting energy from a water salinity difference by means of double layer expansion in nanoporous carbon electrodes », *Energy Environ. Sci.*, vol. 4, n° 3, p. 772, 2011, doi: 10.1039/c0ee00524j.
- [84] M. Marino *et al.*, « Modification of the surface of activated carbon electrodes for capacitive mixing energy extraction from salinity differences », *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 436, p. 146-153, déc. 2014, doi: 10.1016/j.jcis.2014.08.070.
- [85] F. Liu, O. Schaetzle, B. B. Sales, M. Saakes, C. J. N. Buisman, et H. V. M. Hamelers, « Effect of additional charging and current density on the performance of Capacitive energy extraction based on Donnan Potential », *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, n° 9, p. 8642, 2012, doi: 10.1039/c2ee21548a.
- [86] B. B. Sales, O. S. Burheim, F. Liu, O. Schaetzle, C. J. N. Buisman, et H. V. M. Hamelers, « Impact of Wire Geometry in Energy Extraction from Salinity Differences Using Capacitive Technology », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 46, n° 21, p. 12203-12208, nov. 2012, doi: 10.1021/es302169c.
- [87] O. Burheim, B. B. Sales, O. Schaetzle, F. Liu, et H. V. M. Hamelers, « Auto Generative Capacitive Mixing for Power Conversion of Sea and River Water by the Use of Membranes », p. 10, 2011.
- [88] D. A. Vermaas, S. Bajracharya, B. B. Sales, M. Saakes, B. Hamelers, et K. Nijmeijer, « Clean energy generation using capacitive electrodes in reverse electrodialysis », *Energy Environ. Sci.*, vol. 6, n° 2, p. 643-651, 2013, doi: 10.1039/C2EE23562E.
- [89] M. Marino, L. Misuri, R. Ruffo, et D. Brogioli, « Electrode kinetics in the “capacitive mixing” and “battery mixing” techniques for energy production from salinity differences », *Electrochimica Acta*, vol. 176, p. 1065-1073, sept. 2015, doi: 10.1016/j.electacta.2015.07.069.

- [90] M. C. Hatzell, K. B. Hatzell, et B. E. Logan, « Using Flow Electrodes in Multiple Reactors in Series for Continuous Energy Generation from Capacitive Mixing », *Environ. Sci. Technol. Lett.*, vol. 1, n° 12, p. 474-478, déc. 2014, doi: 10.1021/ez5003314.
- [91] Z. Jia, B. Wang, S. Song, et Y. Fan, « A membrane-less Na ion battery-based CAPMIX cell for energy extraction using water salinity gradients », *RSC Adv.*, vol. 3, n° 48, p. 26205, 2013, doi: 10.1039/c3ra44902e.
- [92] L. Bocquet et E. Charlaix, « Nanofluidics, from bulk to interfaces », *Chem. Soc. Rev.*, vol. 39, n° 3, p. 1073-1095, 2010, doi: 10.1039/B909366B.
- [93] D.-K. Kim, C. Duan, Y.-F. Chen, et A. Majumdar, « Power generation from concentration gradient by reverse electrodialysis in ion-selective nanochannels », *Microfluid Nanofluid.*, vol. 9, n° 6, p. 1215-1224, déc. 2010, doi: 10.1007/s10404-010-0641-0.
- [94] X. Liu *et al.*, « Power generation by reverse electrodialysis in a single-layer nanoporous membrane made from core-rim polycyclic aromatic hydrocarbons », *Nat. Nanotechnol.*, vol. 15, n° 4, p. 307-312, avr. 2020, doi: 10.1038/s41565-020-0641-5.
- [95] Y. P. Shan *et al.*, « Surface modification of graphene nanopores for protein translocation », *Nanotechnology*, vol. 24, n° 49, p. 495102, déc. 2013, doi: 10.1088/0957-4484/24/49/495102.
- [96] J. Feng *et al.*, « Single-layer MoS₂ nanopores as nanopower generators », *Nature*, vol. 536, n° 7615, p. 197-200, août 2016, doi: 10.1038/nature18593.
- [97] S. Balme, T. Ma, E. Balanzat, et J.-M. Janot, « Large osmotic energy harvesting from functionalized conical nanopore suitable for membrane applications », *Journal of Membrane Science*, vol. 544, p. 18-24, déc. 2017, doi: 10.1016/j.memsci.2017.09.008.
- [98] X. Zhu *et al.*, « Unique ion rectification in hypersaline environment: A high-performance and sustainable power generator system », *Sci. Adv.*, vol. 4, n° 10, p. eaau1665, oct. 2018, doi: 10.1126/sciadv.aau1665.
- [99] R. Li, J. Jiang, Q. Liu, Z. Xie, et J. Zhai, « Hybrid nanochannel membrane based on polymer/MOF for high-performance salinity gradient power generation », *Nano Energy*, vol. 53, p. 643-649, nov. 2018, doi: 10.1016/j.nanoen.2018.09.015.
- [100] J. Gao, X. Liu, Y. Jiang, L. Ding, L. Jiang, et W. Guo, « Understanding the Giant Gap between Single-Pore- and Membrane-Based Nanofluidic Osmotic Power Generators », *Small*, vol. 15, n° 11, p. 1804279, 2019, doi: 10.1002/sml.201804279.
- [101] P. Simon et Y. Gogotsi, « Capacitive Energy Storage in Nanostructured Carbon-Electrolyte Systems », *Acc. Chem. Res.*, vol. 46, n° 5, p. 1094-1103, mai 2013, doi: 10.1021/ar200306b.
- [102] Q. Gao, « Optimizing carbon/carbon supercapacitors in aqueous and organic electrolytes », p. 156.
- [103] Y. Liu, « Caractérisations de matériaux pour la réalisation de supercondensateurs pour des applications automobiles », p. 242.
- [104] H. Iwasaki, N. Sugo, et G. Uehara, « Activated carbon, process for producing the same, polarisable electrode, and electric double layer capacitor », AU5596101A, janv. 31, 2002 Consulté le: août 11, 2021. [En ligne]. Disponible sur: <https://patents.google.com/patent/AU5596101A/en>
- [105] State Key Lab of Oil and Gas Reservoir Geology & Exploitation, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China et Z. Zhu, « Effects of Various Binders on Supercapacitor Performances », *Int. J. Electrochem. Sci.*, p. 8270-8279, oct. 2016, doi: 10.20964/2016.10.04.

- [106] A. Laforgue, P. Simon, C. Sarrazin, et J.-F. Fauvarque, « Polythiophene-based supercapacitors », *Journal of Power Sources*, vol. 80, n° 1, p. 142-148, juill. 1999, doi: 10.1016/S0378-7753(98)00258-4.
- [107] L. Bonnefoi, P. Simon, J. F. Fauvarque, C. Sarrazin, J. F. Sarrau, et A. Dugast, « Electrode compositions for carbon power supercapacitors », *Journal of Power Sources*, vol. 80, n° 1, p. 149-155, juill. 1999, doi: 10.1016/S0378-7753(99)00069-5.
- [108] A. Bottino, G. Capannelli, S. Munari, et A. Turturro, « Solubility parameters of poly(vinylidene fluoride) », *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol. 26, n° 4, p. 785-794, 1988, doi: 10.1002/polb.1988.090260405.
- [109] F. Marcq, « Elaboration, caractérisation et vieillissement d'adhésifs conducteurs hybrides époxy/microparticules d'argent/nanotubes de carbone », phd, Université de Toulouse, Université Toulouse III - Paul Sabatier, 2012. Consulté le: août 22, 2021. [En ligne]. Disponible sur: <http://thesesups.ups-tlse.fr/1750/>
- [110] K. A. Mauritz et R. B. Moore, « State of Understanding of Nafion », *Chem. Rev.*, vol. 104, n° 10, p. 4535-4586, oct. 2004, doi: 10.1021/cr0207123.
- [111] K. Scott, « 10 - Microbial fuel cells: transformation of wastes into clean energy », in *Membranes for Clean and Renewable Power Applications*, A. Gugliuzza et A. Basile, Éd. Woodhead Publishing, 2014, p. 266-300. doi: 10.1533/9780857098658.4.266.
- [112] J.-B. Jorcin, « Spectroscopie d'impédance électrochimique locale : caractérisation de la délamination des peintures et de la corrosion des alliages Al-Cu », phd, 2007. Consulté le: oct. 12, 2021. [En ligne]. Disponible sur: <http://ethesis.inp-toulouse.fr/archive/00000494/>
- [113] S. H. Liu, T. Kaplan, et L. J. Gray, « AC response of fractal interfaces », *Solid State Ionics*, vol. 18-19, p. 65-71, janv. 1986, doi: 10.1016/0167-2738(86)90090-1.
- [114] H. Keiser, K. D. Beccu, et M. A. Gutjahr, « Abschätzung der Porenstruktur poröser Elektroden aus Impedanzmessungen », *Electrochimica Acta*, vol. 21, n° 8, p. 539-543, août 1976, doi: 10.1016/0013-4686(76)85147-X.
- [115] J. Ruste, « Microscopie électronique à balayage - Principe et équipement », p. 24, 2013.
- [116] « Vapor-Liquid Equilibria of Electrolyte-Containing Mixtures - DDBST GmbH ». <http://www.ddbst.com/ddb-ele.html> (consulté le sept. 06, 2021).
- [117] L. Daniels, M. Scott, et Z. L. Mišković, « The role of Stern layer in the interplay of dielectric saturation and ion steric effects for the capacitance of graphene in aqueous electrolytes », *J. Chem. Phys.*, vol. 146, n° 9, p. 094101, mars 2017, doi: 10.1063/1.4976991.
- [118] H. M. Coromina, B. Adeniran, R. Mokaya, et D. A. Walsh, « Bridging the performance gap between electric double-layer capacitors and batteries with high-energy/high-power carbon nanotube-based electrodes », *J. Mater. Chem. A*, vol. 4, n° 38, p. 14586-14594, sept. 2016, doi: 10.1039/C6TA05686E.
- [119] C.-L. Liu, W.-S. Dong, G.-P. Cao, J.-R. Song, L. Liu, et Y.-S. Yang, « Influence of KOH followed by oxidation pretreatment on the electrochemical performance of phenolic based activated carbon fibers », *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 611, n° 1, p. 225-231, déc. 2007, doi: 10.1016/j.jelechem.2007.09.003.
- [120] Y.-R. Nian et H. Teng, « Influence of surface oxides on the impedance behavior of carbon-based electrochemical capacitors », *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 540, p. 119-127, janv. 2003, doi: 10.1016/S0022-0728(02)01299-8.
- [121] K. H. An *et al.*, « Electrochemical Properties of High-Power Supercapacitors Using Single-Walled Carbon Nanotube Electrodes », *Advanced Functional Materials*, vol. 11, n° 5, p. 387-392, 2001, doi: 10.1002/1616-3028(200110)11:5<387::AID-ADFM387>3.0.CO;2-G.

- [122] H. A. Kuo *et al.*, « Understanding resistances in capacitive deionization devices », *Environ. Sci.: Water Res. Technol.*, vol. 6, n° 7, p. 1842-1854, juill. 2020, doi: 10.1039/D0EW00169D.
- [123] N. Ogihara, S. Kawauchi, C. Okuda, Y. Itou, Y. Takeuchi, et Y. Ukyo, « Theoretical and Experimental Analysis of Porous Electrodes for Lithium-Ion Batteries by Electrochemical Impedance Spectroscopy Using a Symmetric Cell », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 159, n° 7, p. A1034, juill. 2012, doi: 10.1149/2.057207jes.
- [124] A. H. Avci *et al.*, « Energy Harvesting from Brines by Reverse Electrodialysis Using Nafion Membranes », *Membranes*, vol. 10, n° 8, p. 168, 2020, doi: 10.3390/membranes10080168.
- [125] Z. Zhang, L. Wen, et L. Jiang, « Nanofluidics for osmotic energy conversion », *Nat Rev Mater*, vol. 6, n° 7, p. 622-639, juill. 2021, doi: 10.1038/s41578-021-00300-4.
- [126] H. Cheng *et al.*, « Electrokinetic Energy Conversion in Self-Assembled 2D Nanofluidic Channels with Janus Nanobuilding Blocks », *Advanced Materials*, vol. 29, n° 23, p. 1700177, 2017, doi: 10.1002/adma.201700177.
- [127] L. Ding *et al.*, « Oppositely Charged Ti₃C₂T_x MXene Membranes with 2D Nanofluidic Channels for Osmotic Energy Harvesting », *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 59, n° 22, p. 8720-8726, 2020, doi: 10.1002/anie.201915993.
- [128] J. Ji *et al.*, « Osmotic Power Generation with Positively and Negatively Charged 2D Nanofluidic Membrane Pairs », *Advanced Functional Materials*, vol. 27, n° 2, p. 1603623, 2017, doi: 10.1002/adfm.201603623.
- [129] Y. Ladner *et al.*, « Surface Functionalization by Plasma Treatment and Click Chemistry of a New Family of Fluorinated Polymeric Materials for Microfluidic Chips », *Plasma Processes and Polymers*, vol. 11, n° 6, p. 518-523, 2014, doi: 10.1002/ppap.201300120.
- [130] Y. Ladner *et al.*, « Surface Functionalization of COC Microfluidic Materials by Plasma and Click Chemistry Processes », *Plasma Processes and Polymers*, vol. 10, n° 11, p. 959-969, 2013, doi: 10.1002/ppap.201300066.
- [131] H. Kong, M. Yang, Y. Miao, et X. Zhao, « Polypyrrole as a Novel Chloride-Storage Electrode for Seawater Desalination », *Energy Technology*, vol. 7, n° 11, p. 1900835, 2019, doi: 10.1002/ente.201900835.
- [132] L. L. Missoni, F. Marchini, M. del Pozo, et E. J. Calvo, « A LiMn₂O₄-Polypyrrole System for the Extraction of LiCl from Natural Brine », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 163, n° 9, p. A1898, juill. 2016, doi: 10.1149/2.0591609jes.
- [133] T. Yan, B. Xu, J. Zhang, L. Shi, et D. Zhang, « Ion-selective asymmetric carbon electrodes for enhanced capacitive deionization », *RSC Adv.*, vol. 8, n° 5, p. 2490-2497, janv. 2018, doi: 10.1039/C7RA10443J.
- [134] X. Gao, S. Porada, A. Omosibi, K.-L. Liu, P. M. Biesheuvel, et J. Landon, « Complementary surface charge for enhanced capacitive deionization », *Water Research*, vol. 92, p. 275-282, avr. 2016, doi: 10.1016/j.watres.2016.01.048.
- [135] P. Liu, H. Wang, T. Yan, J. Zhang, L. Shi, et D. Zhang, « Grafting sulfonic and amine functional groups on 3D graphene for improved capacitive deionization », *J. Mater. Chem. A*, vol. 4, n° 14, p. 5303-5313, mars 2016, doi: 10.1039/C5TA10680J.
- [136] Y. Wang *et al.*, « Supercapacitor Devices Based on Graphene Materials », *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, n° 30, p. 13103-13107, juill. 2009, doi: 10.1021/jp902214f.
- [137] P. M. Biesheuvel, Y. Fu, et M. Z. Bazant, « Diffuse charge and Faradaic reactions in porous electrodes », *Phys Rev E Stat Nonlin Soft Matter Phys*, vol. 83, n° 6 Pt 1, p. 061507, juin 2011, doi: 10.1103/PhysRevE.83.061507.

- [138] C. Zhang, D. He, J. Ma, W. Tang, et T. D. Waite, « Faradaic reactions in capacitive deionization (CDI) - problems and possibilities: A review », *Water Research*, vol. 128, p. 314-330, janv. 2018, doi: 10.1016/j.watres.2017.10.024.
- [139] H. Tobias et A. Soffer, « The immersion potential of high surface electrodes », *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, vol. 148, n° 2, p. 221-232, juin 1983, doi: 10.1016/S0022-0728(83)80398-2.
- [140] I. Cohen, E. Avraham, Y. Bouhadana, A. Soffer, et D. Aurbach, « Long term stability of capacitive de-ionization processes for water desalination: The challenge of positive electrodes corrosion », *Electrochimica Acta*, vol. 106, p. 91-100, sept. 2013, doi: 10.1016/j.electacta.2013.05.029.
- [141] E. Avraham, M. Noked, Y. Bouhadana, A. Soffer, et D. Aurbach, « Limitations of Charge Efficiency in Capacitive Deionization: II. On the Behavior of CDI Cells Comprising Two Activated Carbon Electrodes », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 156, n° 10, p. P157, août 2009, doi: 10.1149/1.3193709.

RÉSUMÉ

Pour lutter efficacement contre le réchauffement climatique, il est nécessaire d'augmenter la production d'énergies propres et renouvelables. L'énergie solaire, l'énergie éolienne, l'hydroélectrique et l'énergie marémotrice sont des technologies matures. L'augmentation de la production d'énergie renouvelable nécessite l'utilisation de sources d'énergie peu ou pas exploitées, comme l'énergie bleue. Cette forme d'énergie correspond à l'énergie générée lors du mélange d'eau douce et d'eau salée. Cependant, les procédés actuels d'extraction d'énergie à partir de gradients de sel restent inefficaces, principalement parce que les membranes sélectives commerciales sont peu performantes comme le cas de l'électrodialyse inverse ou l'Osmose à pression retardée qui ne sont toujours pas économiquement rentable. Les espoirs de membranes non sélectives dotées de canaux nanofluidiques chargés qui ont été conçus pour réduire la résistance interne de la cellule semblent être vains. Une nouvelle solution est proposée qui consiste à augmenter le potentiel de circuit ouvert de la membrane en y attachant des électrodes capacitatives avec des groupements fonctionnels chargés négativement qui permet l'adsorption des ions, essentiellement les ions positifs. Une telle configuration nous permet de doubler le potentiel du circuit ouvert de la cellule sans trop modifier la résistance ohmique globale et donc de multiplier par 4 la puissance brute potentiellement récupérable.

Après une étude approfondie réalisée dans le but de caractériser le procédé et une optimisation de la consommation énergétique due aux pertes de charge, nous présentons un dispositif de quelques centimètres carrés avec une seule membrane récoltant une densité de puissance nette de 2 Watts par mètre carré de membrane (densité de puissance potentielle nette estimée à 5.4 W.m^{-2} , ce qui rend le système économiquement viable.

MOTS CLÉS

Capacitive, Membrane, Energie bleue, Diffusion osmotique, Electrode, Adsorption.

ABSTRACT

To effectively combat global warming, it is necessary to increase the production of clean, renewable energy. Solar, wind power, hydroelectric dams and tidal power plants are mature technologies. Increasing the production of this energy requires the use of energy sources that are little or not exploited like the blue energy which is the a less-known source with enormous potential that can be generated directly from the mixing of fresh and salt water. However, current processes for energy harvesting from salt gradients remain inefficient mainly because commercial selective membranes have poor performance as in the reverse electro dialysis or in the pressure retarded osmosis and still not economically viable. Hopes for nonselective membranes with charged nanofluidic channels which have been designed to reduce the internal resistance of the cell seem to be in vain. Here we present a novel solution that involves increasing the open circuit potential of the membrane by attaching tailored capacitive layers with negatively charged functional groups on the surface that adsorb ions, mainly the positive ones. Such a configuration allows us to double the potential of the open circuit of the cell without modifying too much the global ohmic resistance and thus to multiply by 4 the potentially recoverable power.

After a thorough study carried out in order to characterize the process and an optimization of the energy consumption caused by the hydraulic pressure drop, we display a device of a few squared centimeters with only one membrane harvesting a net power density of 2 Watts per square meter of the membrane (estimated net potential power density 5.4 W.m^{-2}) which makes the system economically viable.

KEYWORDS

Capactive, Membrane, Blue Energy, Diffusio-osmotic, Eectrode, adsorption