N°d'ordre NNT : 2018LYSEI080

THÈSE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE LYON
opérée au sein de
l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon

École Doctorale N° ED 34
Matériaux de Lyon

Spécialité de doctorat : Matériaux

Soutenue publiquement le 09/11/2018, par :
Justine PAPILLON

Fabrication, caractérisation et intégration de matériaux innovants pour électrodes de piles à combustible microbiennes

---

Devant le jury composé de :

MAIRE, Éric	Directeur de recherche	INSA de Lyon	Directeur de thèse
ONDEL, Olivier	Maître de conférences	École Centrale de Lyon	Co-encadrant de thèse
BARRIÈRE, Frédéric	Maître de conférences	Université de Rennes 1	Rapporteur
BERGEL, Alain	Directeur de recherche	INP Toulouse	Rapporteur
TINGRY, Sophie	Directrice de recherche	Université de Montpellier	Examinatrice
TER-OVANESSIAN, Benoît	Maître de conférences	INSA de Lyon	Invité

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

Département FEDORA – INSA Lyon - Ecoles Doctorales – Quinquennal 2016-2020

SIGLE	ECOLE DOCTORALE	NOM ET COORDONNEES DU RESPONSABLE
CHIMIE	**CHIMIE DE LYON** **http://www.edchimie-lyon.fr** Sec. : Renée EL MELHEM Bât. Blaise PASCAL, 3e étage **secretariat@edchimie-lyon.fr** INSA : R. GOURDON	M. Stéphane DANIELE Institut de recherches sur la catalyse et l'environnement de Lyon IRCELYON-UMR 5256 Équipe CDFA 2 Avenue Albert EINSTEIN 69 626 Villeurbanne CEDEX **directeur@edchimie-lyon.fr**
E.E.A.	**ÉLECTRONIQUE, ÉLECTROTECHNIQUE, AUTOMATIQUE** **http://edeea.ec-lyon.fr** Sec. : M.C. HAVGOUDOUKIAN **ecole-doctorale.eea@ec-lyon.fr**	M. Gérard SCORLETTI École Centrale de Lyon 36 Avenue Guy DE COLLONGUE 69 134 Écully Tél : 04.72.18.60.97 Fax 04.78.43.37.17 **gerard.scorletti@ec-lyon.fr**
E2M2	**ÉVOLUTION, ÉCOSYSTÈME, MICROBIOLOGIE, MODÉLISATION** **http://e2m2.universite-lyon.fr** Sec. : Sylvie ROBERJOT Bât. Atrium, UCB Lyon 1 Tél : 04.72.44.83.62 INSA : H. CHARLES **secretariat.e2m2@univ-lyon1.fr**	M. Philippe NORMAND UMR 5557 Lab. d'Ecologie Microbienne Université Claude Bernard Lyon 1 Bâtiment Mendel 43, boulevard du 11 Novembre 1918 69 622 Villeurbanne CEDEX **philippe.normand@univ-lyon1.fr**
EDISS	**INTERDISCIPLINAIRE SCIENCES-SANTÉ** **http://www.ediss-lyon.fr** Sec. : Sylvie ROBERJOT Bât. Atrium, UCB Lyon 1 Tél : 04.72.44.83.62 INSA : M. LAGARDE **secretariat.ediss@univ-lyon1.fr**	Mme Emmanuelle CANET-SOULAS INSERM U1060, CarMeN lab, Univ. Lyon 1 Bâtiment IMBL 11 Avenue Jean CAPELLE INSA de Lyon 69 621 Villeurbanne Tél : 04.72.68.49.09 Fax : 04.72.68.49.16 **emmanuelle.canet@univ-lyon1.fr**
INFOMATHS	**INFORMATIQUE ET MATHÉMATIQUES** **http://edinfomaths.universite-lyon.fr** Sec. : Renée EL MELHEM Bât. Blaise PASCAL, 3e étage Tél : 04.72.43.80.46 Fax : 04.72.43.16.87 **infomaths@univ-lyon1.fr**	M. Luca ZAMBONI Bât. Braconnier 43 Boulevard du 11 novembre 1918 69 622 Villeurbanne CEDEX Tél : 04.26.23.45.52 **zamboni@maths.univ-lyon1.fr**
Matériaux	**MATÉRIAUX DE LYON** **http://ed34.universite-lyon.fr** Sec. : Marion COMBE Tél : 04.72.43.71.70 Fax : 04.72.43.87.12 Bât. Direction **ed.materiaux@insa-lyon.fr**	M. Jean-Yves BUFFIÈRE INSA de Lyon MATEIS - Bât. Saint-Exupéry 7 Avenue Jean CAPELLE 69 621 Villeurbanne CEDEX Tél : 04.72.43.71.70 Fax : 04.72.43.85.28 **jean-yves.buffiere@insa-lyon.fr**
MEGA	**MÉCANIQUE, ÉNERGÉTIQUE, GÉNIE CIVIL, ACOUSTIQUE** **http://edmega.universite-lyon.fr** Sec. : Marion COMBE Tél : 04.72.43.71.70 Fax : 04.72.43.87.12 Bât. Direction **mega@insa-lyon.fr**	M. Jocelyn BONJOUR INSA de Lyon Laboratoire CETHIL Bâtiment Sadi-Carnot 9, rue de la Physique 69 621 Villeurbanne CEDEX **jocelyn.bonjour@insa-lyon.fr**
ScSo	**ScSo*** **http://ed483.univ-lyon2.fr** Sec. : Viviane POLSINELLI Brigitte DUBOIS INSA : J.Y. TOUSSAINT Tél : 04.78.69.72.76 **viviane.polsinelli@univ-lyon2.fr**	M. Christian MONTES Université Lyon 2 86 Rue Pasteur 69 365 Lyon CEDEX 07 **christian.montes@univ-lyon2.fr**

*ScSo : Histoire, Géographie, Aménagement, Urbanisme, Archéologie, Science politique, Sociologie, Anthropologie

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

Remerciements

Aventure autant scientifique qu'humaine, une thèse c'est 3 années intenses ponctuées de joies, parfois de doutes, mais c'est aussi 3 années de rencontres et de partage. C'est pour cela que je tenais vivement à remercier toutes celles et ceux qui m'ont guidé/aidé/soutenu durant cet épisode de ma vie et m'ont permis d'en sortir grandie.

En tout premier lieu, je remercie bien évidemment mes directeurs de thèse : Eric, merci de croire en moi (à ma place parfois), pour ton soutien dans les moments difficiles et puis aussi pour la super ambiance dont tu es le garant à Métal (et ça c'est un énorme chance de bosser dans une équipe pareille !) ; Olivier pour m'avoir laissé ma chance de faire cette thèse et pour la confiance aveugle que tu as eu en moi.

Un merci également à l'Arc Energie de la région Auvergne Rhône Alpes qui a soutenu financièrement ces travaux et à Bernard Normand, son directeur mais également chercheur au sein de MATEIS et nos discussions entre mécaniciens qui s'attaquent à l'électrochimie.

J'exprime ma profonde gratitude envers mon jury : Alain Bergel pour les conseils réconfortants que vous avez su me donner dans les différentes conférences où l'on a pu se rencontrer ; Frédéric Barrière pour la très grande rigueur avec laquelle vous avez examiné mon travail et Sophie Tingry pour avoir accepté d'être ma présidente de jury. Et enfin, un immense merci au dernier membre de mon jury, Benoît, qu'aurais-je fait sans toi en électrochimie ? ! Merci de m'avoir transmis la fibre de la Spectroscopie avec ta gentillesse et ton engouement qui te caractérisent tant :)

Un immense merci aussi à ceux que m'ont aidé au quotidien pour réaliser les manip'. Alors merci au laboratoire DEEP de l'INSA et plus spécialement à Pierre Buffière et Boram Kim pour les conseils dans le domaine du traitement des eaux usées et à Nathalie Dumont et Richard Poncet pour leur aide technique et les m^3 de milieu minimum qu'ils m'ont permis de réaliser. Merci à Didier Coupet pour les m^3 de boues activées détournés du hall expérimental de l'IRSTEA. Une pensée également pour Ana-Maria Sfarghiu du Lamcos et Annie Malchère qui ont réalisé avec moi les observations au microscope à épifluorescence et au MEB environnemental. Pour finir, je remercie Kader de l'atelier et les employés du magasin de l'INSA que j'ai pas mal embêtés lorsque je fabriquais les prototypes et le laboratoire Ampère de l'École Centrale où j'ai pu réaliser toutes les cathodes-air qui ont servies durant ces 3 années d'essais.

Je voudrais aussi remercier les membres du laboratoire MATEIS et en particulier ceux de l'équipe Métal ! Sans la bonne humeur qui y règne je ne sais pas si je serai allé au

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

bout de cette aventure ! Merci à Frida (notre maman à tous :), Michel (notre nouveau chef ultra motivé !), Patrice, Sylvain, Julien, Joël C., JYB (né en 1903, tu les fais pas ;)), Xtof, Steph', Damien (on va finir par le publier cet article sur Mg-Ca, ne désespère pas !), Florian, Carole et Hugo, Véronique, John, Sophie, Pierre-Antoine et puis Jojo qui m'a sauvé la mise la veille de rendre ce manuscrit et que j'embête maintenant avec Fiji et les machines du rdc et Jéjé mon nouveau co-bureau qui me transmet dorénavant son savoir en tomo avec toute sa patience et sa gentillesse.

Et puis merci aussi aux doctorants/amis (c'est la même chose en fait ^^). Merci à ma Baubau, compagnone de galère et nos discussions sur le sens de la vie, à Théo, pour ta bonne humeur inentamable, Gwen, ma co-bureau qui a su me supporter toutes ces années, Sib', caravane du tour de France, Morgane Mo., Zack et puis les plus vieux (Fanf', Malgo, Nico, Titi, Erik, Claire, Marta, Victor, Seb', Josselin, Thibaud, Mélanie, Morgane Ma., William, Yasin) et les plus jaunes (mon Gabichou ! !, Cadiou, Julie, Aléthéa, Alexis, Amin, Clément) et les encore plus jeunes (Alex, Arnaud, Marion (et Mathieu), Lucille, Quentin, Qinqin, Flore) et maintenant les tout-tout-nouveaux (Maxime, Arnaud, Thibault, Manon, Ce, Javier). Merci pour toutes ces soirées, ces week-end,... partagés avec vous :) c'est un peu la famille Métal !

Merci à mes copines adorées, ma Flo, Fannoch', Laulau, Manouille, Clem',..... à mon coloc' depuis maintenant un bail, Oriol (Visca Catalunya) !

Et puis cette thèse c'est aussi grâce à ma famille et surtout mes parents qu'elle s'est aboutie (je vous aime !), mon frangin d'amour, Gagou et nos repas hebdomadaires et Professeur Roger, spécialiste en muridologie (private joke hein !). Merci Alex pour ces derniers mois et la confiance que tu me redonnes au quotidien :)

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

Résumé

Les Piles À Combustible Microbiennes (PACMs) permettent de convertir directement en électricité une partie de l'énergie contenue dans des substrats biodégradables et ce, grâce à la formation d'un biofilm électroactif à la surface de leur anode. Solutions de grapillage énergétique d'avenir, ces systèmes bioélectrochimiques pourraient ainsi, à titre d'exemple, servir à l'alimentation autonome de capteurs en zone isolée ou être plus généralement implantés au sein de stations d'épuration.

Néanmoins, après maintenant une vingtaine d'années de développement, les performances des PACMs ont tendance à stagner. La solution fréquemment retenue pour améliorer leurs résultats est de développer de nouveaux matériaux d'anode en optimisant leur structure ou leur surface mais très souvent en négligeant les critères de longévité, de prix et de transposabilité à une échelle industrielle, essentiels pour cette application.

L'objectif de cette étude est de proposer des anodes performantes, avec un procédé de fabrication simple, bon marché et stables dans le temps.

Constituées de monofilaments d'acier inoxydable 304L enchevêtrés, les anodes que nous développons ont été dans un premier temps caractérisées mécaniquement (par compression œdométrique) et d'un point de vue microstructural (par tomographie à rayons X).

Puis, leur intégration au sein de prototypes de PACMs inoculés avec des boues activées a permis de mesurer l'influence de divers paramètres architecturaux de la pile (distance inter-électrodes, surface d'électrodes, ...) et de l'anode (taille de pores, diamètre de fil, ...) sur les performances électriques, avec comme objectif principal de maximiser leur surface spécifique tout en limitant leur colmatage.

Des mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique ont également été réalisées afin d'étudier plus en détail les différents phénomènes électrochimiques entrant en jeu.

Ces anodes 3D inédites s'avèrent prometteuses car elles ont permis d'obtenir des densités de puissance de l'ordre de 200 mW/m^2 avec un coût d'électrode, comparativement à la littérature, considérablement diminué.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

Table des matières

Liste des écoles doctorales **i**

Remerciements **iii**

Résumé **v**

Table des matières **vii**

Table des figures **xiii**

Liste des tableaux **xxi**

Introduction générale **xxiii**

1 Les Piles À Combustible Microbiennes : état de l'art **1**
1.1 Conversion de la biomasse en énergie électrique par les PACMs : un procédé d'électrogénèse . . . 2
1.1.1 Quelques repères historiques . . . 2
1.1.2 Principe de fonctionnement des PACMs . . . 3
1.2 Élément-clé des PACMs : le biofilm électroactif . . . 4
1.2.1 Notion de biofilm . . . 4
1.2.2 Les bactéries exoélectrogènes . . . 5
1.2.3 Les mécanismes de transfert électronique à l'anode . . . 6
1.2.3.1 Transfert direct via le contact entre un cytochrome membranaire et l'électrode (Figure 1.5 (1)) . . . 6
1.2.3.2 Transfert direct via des pilis conducteurs synthétisés par la bactérie (Figure 1.5 (2)) . . . 7
1.2.3.3 Transfert indirect via un médiateur chimique (Figure 1.5 (3)) . . . 7
1.3 Principes fondamentaux de la conversion énergétique au sein des PACMs . 8
1.3.1 Performances idéales . . . 8
1.3.1.1 Mécanismes énergétiques . . . 8
1.3.1.2 Génération de tension aux bornes d'une PACM . . . 9
1.3.2 Pertes au sein des PACMs . . . 10
1.3.2.1 Pertes de tension . . . 10
1.3.2.2 Pertes de courant . . . 13

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

1.4 Optimisation des PACMs 14
1.4.1 Conception des PACMs 15
1.4.1.1 Architecture du réacteur 15
1.4.1.2 Conditions hydrodynamiques 18
1.4.1.3 Mise à l'échelle 18
1.4.1.4 Associations de piles 20
1.4.2 Inoculums 22
1.4.2.1 Cultures pures 22
1.4.2.2 Cultures mixtes 23
1.4.3 Substrats 24
1.4.3.1 Substrats simples 24
1.4.3.2 Substrats complexes 24
1.4.3.3 Influence de la concentration en substrat 25
1.4.4 Électrolyte 25
1.4.4.1 Influence de la température 26
1.4.4.2 Influence du pH 27
1.4.4.3 Influence de la conductivité 28
1.4.5 Résistance externe 29
1.4.6 Cathode 30
1.4.6.1 Cathodes aqueuses (Figure 1.22 a)) 30
1.4.6.2 Cathode-air (Figure 1.22 b)) 31
1.4.6.3 Biocathodes (Figure 1.22 c)) 31
1.4.6.4 Ajout de médiateurs chimiques (Figure 1.22 d)) 32
1.4.7 Anode 32
1.4.7.1 Caractéristiques essentielles des anodes 32
1.4.7.2 Anodes en carbone traditionnelles 33
1.4.7.3 Anodes métalliques 34
1.4.7.4 Modification des anodes 34
1.4.7.5 Focus sur l'utilisation d'acier inoxydable comme matériau d'anode dans le domaine des PACMs 36
1.5 Bilan et positionnement de l'étude 38

2 Développement d'anodes en enchevêtrement de fil d'acier inoxydable 41
2.1 Fabrication des anodes 43
2.1.1 Matériau utilisé 43
2.1.2 Mise en forme des anodes 43
2.2 Caractérisation mécanique et microstructurale des anodes 45
2.2.1 Caractérisation mécanique par essais de compression oedométrique . 45
2.2.1.1 Comportement caractéristique des matériaux enchevêtrés . 45
2.2.1.2 Influence de la vitesse de sollicitation 47
2.2.1.3 Effet du contact entre l'échantillon et la matrice 47
2.2.1.4 Effet du coefficient de frottement entre fibres 48
2.2.1.5 Effet de la nature du contact entre fibres 49
2.2.1.6 Modélisation du comportement mécanique des matériaux enchevêtrés 49

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

2.2.2 Caractérisation microstructurale par tomographie à rayons X 52
2.2.2.1 Principe général de la tomographie à rayons X 52
2.2.2.2 Traitement d'image 53
2.2.2.3 Essais *in-situ* 53
2.2.2.4 Microstructure-type 54
2.2.3 Corrélation entre propriétés mécaniques et microstructure, influence de divers paramètres d'enchevêtrement 56
2.2.3.1 Influence du diamètre de fil 56
2.2.3.2 Influence du diamètre de la matrice 57
2.2.3.3 Influence de la nature du fil 59
2.2.3.4 Influence de la forme initiale du fil 60
2.2.4 Taille des pores 61
2.2.4.1 Répartition type 61
2.2.4.2 Influence de la fraction volumique 63
2.2.4.3 Influence du diamètre de fil 63
2.2.4.4 Influence du diamètre de matrice 64
2.3 Résumé et principales conclusions 66

3 Développement d'un prototype de Pile À Combustible Microbienne 67
3.1 Conception et fabrication des cellules d'essais 68
3.1.1 Architecture des cellules d'essais 68
3.1.2 Prix de revient des cellules d'essais 69
3.2 Protocole d'essais 70
3.2.1 Conditions opératoires 70
3.2.2 Caractérisation électrochimique 72
3.2.2.1 Chronopotentiométrie sous résistance fixe 73
3.2.2.2 Détermination de la puissance générée 73
3.2.2.3 Courbes de polarisation et de puissance 74
3.2.3 Observation du biofilm 78
3.2.3.1 Observation du biofilm anodique par microscopie à épifluorescence 78
3.2.3.2 Observation du biofilm anodique par Microscopie à Balayage Électronique Environnementale 79
3.2.3.3 Observation de la surface interne de la cathode-air par Microscopie à Balayage Électronique et analyses EDX 80
3.2.4 Caractérisation biochimique 80
3.2.4.1 Suivi de la Demande Chimique en Oxygène 80
3.2.4.2 Efficacité de conversion des PACMs 81
3.3 Validation du prototype et illustration de résultats typiques 83
3.3.1 Anodes testées 84
3.3.2 Résultats 85
3.3.2.1 Performances électrochimiques 85
3.3.2.2 Morphologie du biofilm à la surface des enchevêtrements d'acier inoxydable 87
3.4 Bilan 89

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

4 Optimisation de l'architecture de la PACM **91**
4.1 Encrassement de la cathode . . . 91
4.2 Influence de la distance inter-électrodes . . . 98
4.2.1 Réacteurs utilisés . . . 98
4.2.2 Résultats . . . 98
4.2.2.1 Chronopotentiométries sous 1 $k\Omega$ . . . 98
4.2.2.2 Courbes de polarisation et de puissance . . . 99
4.2.3 Discussion . . . 100
4.3 Influence de la surface de cathode . . . 103
4.3.1 Réacteurs utilisés . . . 103
4.3.2 Résultats . . . 104
4.3.2.1 Chronopotentiométries . . . 104
4.3.2.2 Courbes de polarisation . . . 104
4.3.3 Discussion . . . 107
4.4 Influence de la surface d'anode . . . 107
4.4.1 Réacteurs utilisés . . . 107
4.4.2 Résultats . . . 109
4.4.2.1 Courbes de polarisation . . . 109
4.4.3 Discussion . . . 111
4.5 Résumé et principales conclusions . . . 112

5 Optimisation de l'architecture d'anode **115**
5.1 Comparaison d'anodes 2D/3D . . . 116
5.1.1 Anodes testées . . . 116
5.1.2 Résultats des essais . . . 117
5.1.2.1 Évolution des performances dans le temps . . . 117
5.1.2.2 Détails des performances électriques au 25ème jour d'essais 117
5.1.3 Discussion . . . 117
5.2 Influence des dimensions intrinsèques de l'enchevêtrement . . . 121
5.2.1 Influence de la taille de pores . . . 121
5.2.2 Influence du diamètre de fil . . . 124
5.3 Influence du nombre de collecteurs . . . 126
5.3.1 Anodes testées . . . 127
5.3.2 Résultats . . . 127
5.3.3 Discussion . . . 127
5.4 Essais longue durée . . . 129
5.5 Résumé et principales conclusions . . . 131

6 Évaluation des propriétés électrochimiques de PACMs équipées d'anodes en acier inoxydable **133**
6.1 La Spectroscopie d'Impédance Électrochimique (SIE) appliquée aux PACMs 134
6.1.1 Définition et principe de la SIE . . . 134
6.1.2 Analyse des résultats de SIE . . . 135
6.1.2.1 Représentation des données . . . 135

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

6.1.2.2 Interprétations graphiques et circuits équivalents adaptés aux PACMs . . . 137
6.2 Instrumentation et approche expérimentale . . . 139
6.2.1 Réacteur utilisé . . . 139
6.2.2 Protocole expérimental . . . 140
6.2.3 Méthodes de caractérisation électrochimiques . . . 140
6.2.3.1 Chronoampérométrie (CA) . . . 141
6.2.3.2 Courbes de polarisation . . . 142
6.2.3.3 Spectroscopie d'Impédance Électrochimique . . . 142
6.3 Analyse des résultats . . . 142
6.3.1 Chronoampérométrie en phase d'inoculation . . . 142
6.3.2 Courbes de polarisation . . . 145
6.3.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique . . . 146
6.3.3.1 Évolution de l'impédance anodique au cours des essais . . . 146
6.3.3.2 Caractérisation par SIE des PACMs . . . 149
6.4 Résumé et principales conclusions . . . 152

Conclusion générale et Perspectives **157**

Nomenclature **161**

Acronymes **163**

Références bibliographiques **165**

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

Table des figures

1 La récupération d'énergie, capter l'énergie partout dans l'environnement ambiant, adapté de [BUS 18] et [INS 18]. xxiv

1.1 Nombre de publications annuelles sur le thème des PACMs (Source : Scopus, 21 février 2018). 3
1.2 Principe de fonctionnement d'une pile à combustible microbienne à un compartiment équipée d'une cathode-air, d'après [LOG 07a]. 4
1.3 Cycle de vie d'un biofilm, d'après [LEB 12]. 5
1.4 Mécanisme de transfert électronique extracellulaire de la souche *Geobacter sulfurreducens* (extrait de [LOV 06]). 6
1.5 Les mécanismes de transfert électronique à l'anode (adapté de [SAB 17]). . 7
1.6 Courbe de polarisation caractéristique des PACMs. 11
1.7 Pertes liées aux courants internes. 11
1.8 Pertes de tension au sein des PACMs, adapté de [SCH 07]. 13
1.9 Les différentes voies d'optimisation des PACMs. 14
1.10 Les différents types d'architecture de PACMs ; a) PACM à 2 compartiments ; b) PACM à 1 compartiment ; c) PACM à 1 compartiment avec ajout d'un séparateur. 15
1.11 Exemples de prototypes de PACMs à 2 compartiments ; a) cellule de type "H", d'après [LOG 05] ; b) cellule cubique, d'après [RAB 05a]. 16
1.12 Exemples de prototypes de PACMs à 1 compartiment ; a) cellule cubique, d'après [LIU 04a] ; b) cellule cubique équipée de 4 cathodes-air, d'après [CHE 11b]. 17
1.13 Exemples de prototypes de PACMs alimentés en flux continu ; a) cellule tubulaire à deux compartiments avec électrodes sous forme de lits granulaires, d'après [HE 05] ; b) cellule plate avec écoulement en serpentin, d'après [MIN 04] ; c) cellule tubulaire à un compartiment avec une cathode-air concentrique et des anodes en tiges de graphite, d'après [LIU 04b]. . . . 19
1.14 Exemples de prototypes de PACMs de différentes contenances ; a) 1,5 μL [QIA 09] ; b) 28 mL [CHE 11b] ; c) 1 L [CHE 11b] ; d) 1,6 L [CHE 11b] ; e) 25 L (prototype de PACM à sédiments marins développé par le laboratoire de génie Chimique de Toulouse en 2008). 19
1.15 Puissance surfacique en fonction du volume de réacteur, d'après [LOG 15]. . 20

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

1.16 a) Connexion en série avec flux en parallèle ; b) Connexion en parallèle avec flux en parallèle ; c) Connexion en série avec flux en série ; d) Connexion en parallèle avec flux en série ; e) Connections individuelles avec flux en série ; f) Connexion au sein d'un même réacteur avec flux en série, adapté de [CHO 13]. 21
1.17 Exemples de prototypes de PACMs ; a) empilement de 12 modules de 3 m de hauteur pour un volume total de 1000 L, développé par l'université de Queensland et implanté dans la brasserie Foster ; b) empilement de 6 modules pour un volume total de 360 mL, développé par [AEL 06] ; c) empilement de 96 PACMs pour un volume total de 200 L, développé par [GE 16]. 22
1.18 Influence de la concentration initiale en acétate, d'après [KHA 16]. 25
1.19 Influence de la température, d'après [KHA 16]. 26
1.20 Influence du pH, d'après [HE 08]. 27
1.21 Influence de la conductivité, d'après [CHE 11b]. 28
1.22 Amélioration des cinétiques de réaction à la cathode ; a) par l'ajout d'une couche de catalyseur à la surface de l'électrode ; b) par l'utilisation de cathodes-air ; c) par le développement de biocathodes ; d) par l'ajout de médiateurs chimiques dans le compartiment cathodique, adapté de [RIS 08]. 30
1.23 Anodes en carbone couramment utilisées dans le domaine des PACMs. . . . 33
1.24 Résistivité électrique (à 25 °C) et coût des divers matériaux d'anodes métalliques et du carbone, d'après *Goodfellow*, *London Métal Exchange* consulté en juin 2018, et *http ://northerngraphite.com/graphite-pricing/*. 35
1.25 Modification à l'échelle de la bactérie, adapté de [GUO 15]. 35
1.26 Modification à l'échelle du biofilm, adapté de [GUO 15]. 36
1.27 Modification à l'échelle du process, adapté de [GUO 15]. 37
1.28 Évolution des densités de puissance obtenues avec les PACMs, adapté de [LOG 06b] et [LOG 09], *[OLI 17b]. 39

2.1 Développement des matériaux architecturés pour combler les vides des cartes de sélection des matériaux, adapté de [ASH 13]. 42
2.2 Mise en forme des anodes ; a) préformage manuel ; b) compression oedométrique. 44
2.3 a) Dispositif expérimental INSTRON 3365 ; b) Matrice et piston en PTFE pour la compression oedométrique. 45
2.4 Courbes de compression caractéristiques des matériaux enchevêtrés. 46
2.5 Hystérésis relevée lors des essais en chargement cyclique, d'après [COU 12a]. 46
2.6 Influence de la vitesse de compression. 47
2.7 Influence du contact avec la matrice ; a) Comparaison des compression oedométrique et uniaxiale, d'après [COU 12a] ; b) Essais avec des échantillons de différentes hauteurs initiales. 48
2.8 Influence du coefficient de frottement entre les fils ; a) Courbes de compression ; b) Observation de l'état de surface des fils par microscopie optique. . 48
2.9 a) Courbes de compression pour des enchevêtrements avec et sans contacts permanents b) Microscopie de fibres de carbone avec des contacts permanents par collage avec une résine epoxy, d'après [MAS 13b]. 50

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

2.10 Détermination expérimentale du coefficient n utilisé dans le modèle de Toll [TOL 98]. 51
2.11 Comparaison du modèle analytique adapté par Courtois à partir du modèle de Toll avec les courbes de compression expérimentales, pour un fil de diamètre 127 μm. 51
2.12 Principe de fonctionnement de la tomographie à rayons X, d'après [MAI 00]. 52
2.13 a) Coupes après reconstruction ; b) Coupes après traitement d'images ; c) Dimensions caractéristiques de l'enchevêtrement accessibles par la tomograhie à rayons X (ici, (i) profil radial de densité et (ii) granulométrie des pores). 53
2.14 Photographie du montage expérimental de tomographie *in-situ*. 54
2.15 Reconstructions 3D de l'enchevêtrement d'un monofilament d'acier inoxydable au cours de la compression. 54
2.16 a) Détermination de la densité axiale ; b) Détermination de la densité radiale. 55
2.17 Évolution de la répartition de la densité volumique au cours de la compression ($\emptyset_{fil}$ = 200 μm et $\emptyset_{matrice}$ = 40 mm) ; a) Densité radiale ; b) Densité radiale normalisée ; c) Densité axiale ; d) Densité axiale normalisée. 56
2.18 Influence du diamètre de monofilament ($\emptyset_{matrice}$ = 15 mm) ; a) Distribution axiale, V_f=10 % ; b) Distribution radiale, V_f=10 % ; c) Courbes de compression. 57
2.19 Influence du diamètre de la matrice (15 et 40 mm) ; a) Densité axiale pour un fil de diamètre 127 μm ; b) Densité radiale normalisée pour un fil de diamètre 127 μm ; c) Densité axiale pour un fil de diamètre 280 μm ; d) Densité radiale normalisée pour un fil de diamètre 280 μm ; e) Courbes de compression pour des fils de diamètre 200 μm. 58
2.20 Influence de la limite d'élasticité du matériau ; a) Courbes de compression ; b) Densité radiale, V_f=5 %, d'après [COU 12a]. 59
2.21 Influence de la forme initiale du fil ; a) Courbes de compression ; b) Densité radiale, V_f=8 %, d'après [COU 12a]. 60
2.22 a) Résultats obtenus avec des outils de granulométrie appliqués à un volume binarisé ; b) Image sur laquelle les porosités sont représentées avec différentes couleurs en fonction de leur diamètre ; c) Distribution de tailles des pores ; d) Erreur sur l'estimation du diamètre de porosité induite par l'outil de granulométrie. 62
2.23 Cartographies de la taille des pores au sein de l'échantillon a) ; b) Coupe dans la partie haute ; c) Coupe dans la partie centrale ; d) Coupe dans la partie basse. 62
2.24 Distribution de la taille des pores pour différentes fractions volumiques. . . 63
2.25 Diamètres moyens des pores en fonction de la fraction volumique, pour différents diamètres de fils. 64
2.26 Influence du diamètre de fil sur la distribution de la taille des pores ; a) pour V_f=5 % ; b) pour V_f=20 %. 64
2.27 Reconstruction 3D et coupe au centre de l'échantillon (Vf= 5%) pour un monofilament de diamètre a) 127 μm ; b) 200 μm ; c) 280 μm. 65

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

2.28 Diamètres moyens des pores en fonction du diamètre de matrice, pour différentes fractions volumiques 65
2.29 Répartition de la taille des pores avec des fils de diamètre 127 μm et des fractions volumiques de 20 % dans deux diamètres de matrice différents. . . 66

3.1 Éclaté 3D des réacteurs utilisés durant cette étude 69
3.2 Prix de revient des prototypes. 70
3.3 Banc d'essais regroupant les huit piles que nous avons conçues et installées au laboratoire MATEIS. 71
3.4 Protocole expérimental. 72
3.5 Chronopotentiométrie. 73
3.6 Courbes de polarisation et de puissance. 75
3.7 Détermination de la résistance interne des PACMs ; à partir de la courbe de puissance ; b) à partir de la courbe de polarisation. 76
3.8 Influence de la fréquence d'échantillonnage sur : a) la courbe de polarisation ; b) la courbe de puissance, d'après [KHA 16]. 77
3.9 Phénomène d'overshoot observé ; a) sur la courbe de puissance ; b) sur la courbe de polarisation. 78
3.10 Biofilm à la surface d'une anode en tôle d'acier inoxydable observé par microscopie à épifluorescence. 79
3.11 Biofilm à la surface d'une anode en enchevêtrement d'acier inoxydable observé par ESEM. 80
3.12 Phénomènes de fermentation des boues activées au sein de nos PACMs. . . 82
3.13 Les anodes testées : a) Brosse de carbone ; b) Enchevêtrement d'acier inoxydable. 84
3.14 Évolution de la tension au cours du temps, les deux marqueurs # correspondent aux courbes de polarisation et de puissance détaillées à la Figure 3.15. 85
3.15 Courbes de polarisation et de puissance ; a) et b) au jour 10 ; c) et d) au jour 21. 86
3.16 Évolution de la tension aux bornes de la PACM et de la concentration en DCO au cours du temps. 87
3.17 Images ESEM d'un biofilm anodique à la surface d'un enchevêtrement d'acier inoxydable âgé de 18 jours ; a) grossissement × 2000 ; b) grossissement × 8000 88

4.1 Évolution de P_{max} dans le temps. 92
4.2 Photographies de la surface interne de la cathode-air ; a) neuve ; b) après 5 mois de fonctionnement. 93
4.3 a) Surface interne de la cathode-air après grattage ; b) biofouling de la cathode a) après 23 jours de fonctionnement, i) à la fin des essais et ii) après séchage ; c) Effet du grattage et du remplacement de la cathode-air sur P_{max}. 94

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

4.4 a) Photographie, après séchage, de la surface interne de la cathode-air d'une PACM alimentée seulement avec des boues activées ; images MEB au grossissement : b) ×750 de la zone brune ; c) ×750 de la zone blanchâtre. 95
4.5 a) Photographie, après séchage, de la surface interne de la cathode-air d'une PACM alimentée avec des boues activées puis du milieu minimum ; images MEB au grossissement : b) ×32 ; c) ×300 ; d) en coupe, ×150. 96
4.6 Hétérogénéité des résultats lorsque la cathode-air est encrassée, effet sur a) les courbes de polarisation b) les courbes de puissance. 97
4.7 Réacteurs avec différentes distances inter-électrodes. 98
4.8 Effet de la distance inter-électrodes sur l'évolution de la tension aux bornes des PACMs sous une résistance externe fixe de 1 $k\Omega$. 99
4.9 Performances des PACMs alimentées avec des boues activées ; a) Courbes de polarisation ; b) Courbes de puissance. 100
4.10 Performances des PACMs alimentées avec du milieu minimum ; a) Courbes de polarisation ; b) Courbes de puissance. 101
4.11 Résumé de P_{max} en fonction de $d_{inter-électrodes}$, pour une PACM alimentée avec des boues activées. 102
4.12 Résumé de P_{max} en fonction de $d_{inter-électrodes}$, pour une PACM alimentée avec du MM. 102
4.13 Réacteurs utilisés avec différentes surfaces de cathode. 103
4.14 Effet de la surface de cathode sur l'évolution de la tension aux bornes des PACMs sous une résistance externe fixe de 1 $k\Omega$. 104
4.15 Performances électriques des PACMs alimentées avec des boues activées ; a) Courbes de polarisation ; b) Courbes de puissance. 105
4.16 Performances électriques des PACMs alimentées avec des boues activées normalisées par la surface de cathode ; a) Courbes de polarisation ; b) Courbes de puissance. 105
4.17 Performances électriques des PACMs alimentées avec du MM ; a) Courbes de polarisation ; b) Courbes de puissance. 106
4.18 Performances électriques des PACMs alimentées avec du MM normalisées par la surface de cathode ; a) Courbes de polarisation ; b) Courbes de puissance. 106
4.19 Résumé, au 7ème jour d'essais, de ; a) P_{max} en fonction de $S_{cathode}$; b) $P_{max}/S_{cathode}$ en fonction de $S_{cathode}$. 108
4.20 Résumé, au 23ème jour d'essais, de ; a) P_{max} en fonction de $S_{cathode}$; b) $P_{max}/S_{cathode}$ en fonction de $S_{cathode}$. 108
4.21 Anodes testées avec différentes surfaces développées. 109
4.22 Performances électriques des PACMs alimentées avec des boues activées ; a) Courbes de polarisation ; b) Courbes de puissance. 110
4.23 Performances électriques des PACMs alimentées avec des boues activées normalisées par la surface d'anode ; a) Courbes de polarisation ; b) Courbes de puissance. 110
4.24 Performances électriques des PACMs alimentées avec du milieu minimum ; a) Courbes de polarisation ; b) Courbes de puissance. 111

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

4.25 Performances électriques des PACMs alimentées avec du milieu minimum normalisées par la surface développée d'anode ; a) Courbes de polarisation ; b) Courbes de puissance. 111
4.26 Résumé, au 10ème jour d'essais, de ; a) P_{max} en fonction de S_{anode} ; b) P_{max}/S_{anode} en fonction de S_{anode}. 113
4.27 Résumé, au 21ème jour d'essais, de ; a) P_{max} en fonction de S_{anode} ; b) P_{max}/S_{anode} en fonction de S_{anode}. 113

5.1 Anodes testées ; a) plaque d'acier inoxydable 304L ; b) enchevêtrement de fil d'acier inoxydable 304L. 116
5.2 Évolution dans le temps : a) de la tension aux bornes des PACMs sous 1 $k\Omega$; b) de la puissance maximale relevée lors des essais de polarisation. . . . 118
5.3 Performances électriques des PACMs au 25ème jour d'essais ; a) Courbes de polarisation ; b) Courbes de puissance. 119
5.4 Résumé de P_{max} en fonction du type d'anode, au 25ème jour d'essais. 119
5.5 Images de microscopie à épifluorescence obtenues à la fin des essais pour ; a) la plaque ; b) l'enchevêtrement. 120
5.6 Image de microscopie à épifluorescence du biofilm qui se forme à une jonction au sein de l'enchevêtrement. 121
5.7 Effet de la fraction volumique et de la surface d'anode combinés (au 24ème jour d'essais) ; a) Paramètres des anodes testées ; b) Valeurs de P_{max} relevées. 122
5.8 Effet de la fraction volumique d'anode et de la distance inter-électrodes combinés (au 32ème jour d'essais) ; a) Paramètres des anodes testées ; b) Valeurs de P_{max} relevées. 124
5.9 Effet du diamètre de fil et de la fraction volumique combinés (au 25ème jour d'essais) ; a) Paramètres des anodes testées ; b) Valeurs de P_{max} relevées. . . 125
5.10 Illustration des anodes composées d'un ou plusieurs collecteurs de courant. 127
5.11 Performances électriques au 19ème jour d'essais ; a) Courbes de polarisation ; b) Courbes de puissance. 128
5.12 Résumé des P_{max} obtenues en fonction du nombre de collecteurs au sein de l'anode. 128
5.13 Évolution des valeurs de P_{max} et de OCV sur une période de 130 jours. . . 130
5.14 Objectifs et stratégies pour optimiser les performances des bioanodes, adapté de [XIE 15]. 131

6.1 Principe de la SIE ; a) Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale ; b) Réponse du courant à une perturbation sinusoïdale de la tension appliquée. Chaque cycle représente une fréquence différente. 134
6.2 a) Diagramme de Bode, (i) module de l'impédance |Z| en fonction de log(fréquence), (ii) déphasage Φ en fonction de log(fréquence) ; b) Diagramme de Nyquist ; c) modèle de Randles, circuit électrique équivalent correspondant à l'allure des diagrammes de Bode et de Nyquist a) et b). 136
6.3 Photographie du montage expérimental 139

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

6.4 a) Montage à 3 électrodes permettant de mesurer le comportement électrochimique de l'anode ; b) Montage à 3 électrodes permettant d'observer le comportement de la cathode ; c) Montage à 2 électrodes permettant de mesurer le comportement de la pile. WE = électrode de travail (*Working Electrode*), CE = contre-électrode (*Counter Electrode*) et REF = électrode de référence. 141
6.5 a) Mesures des potentiels de chaque électrode sous résistance fixe puis mesure d'impédance aux valeurs de potentiel relevées pour l'anode b), la cathode c) et la pile d). 143
6.6 Chronoampérométrie à un potentiel de -0,2 V vs Ag/AgCl appliquée à une anode : a) en plaque d'acier inoxydable 304L ; b) en enchevêtrement d'un monofilament d'acier inoxydable 304L. 144
6.7 Courbes de polarisation de l'anode, de la cathode et de la pile entière obtenues avec les deux PACMs testées. 145
6.8 Diagrammes de Nyquist des impédances relevées à l'anode 2D au cours de la formation du biofilm (polarisée à -0,2 V vs Ag/AgCl). 146
6.9 Modélisation des données SIE obtenues pour l'anode 2D : a) au jour 1 ; b) au jour 5 ; c) au jour 29 ; d) électrode passive ; e) modèle de Randles simplifié. 147
6.10 Évolution dans le temps des valeurs des paramètres du circuit équivalent pour l'anode 2D. 148
6.11 a) Fitting des données SIE obtenues pour l'anode 3D en présence de biofilm anodique ; b) Circuit équivalent. 150
6.12 Diagramme de Nyquist des éléments de la PACM équipée de l'anode 2D avec des potentiels imposés équivalents à l'ajout d'une résistance de 1 $k\Omega$. . 151
6.13 Diagrammes de Bode des éléments de la PACM équipée de l'anode 2D avec des potentiels imposés équivalents à l'ajout d'une résistance de 1 $k\Omega$. 152
6.14 Circuits équivalents des éléments de la PACM équipée de l'anode 2D avec des potentiels imposés équivalents à l'ajout d'une résistance de 1 $k\Omega$. 153
6.15 Diagramme de Nyquist des éléments de la PACM équipée de l'anode 3D avec des potentiels imposés équivalents à l'ajout d'une résistance de 1 $k\Omega$. . 154
6.16 Diagrammes de Bode des éléments de la PACM équipée de l'anode 3D avec des potentiels imposés équivalents à l'ajout d'une résistance de 1 $k\Omega$. 155

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

Liste des tableaux

1.1 Potentiels électrochimiques des réactions impliquées aux électrodes d'une PACM, d'après [LOG 06a]. 10

2.1 Composition chimique de l'acier inoxydable 304L (en % massique) d'après [MÉT 18]. 43
2.2 Dimensions des différents échantillons testés. 45
2.3 Paramètres utilisés durant les essais de tomographie *in-situ*. 53
2.4 Limite d'élasticité des matériaux testés, d'après [COU 12a]. 59

3.1 Dimensions caractéristiques du prototype utilisé durant cette étude. 69
3.2 Composition du Milieu Minimum, pour 1 L d'eau distillée. 72
3.3 Dimensions des anodes testées. 84
3.4 Résumé des performances au 21° jour d'essais. 88

4.1 Composition de la couche qui encrasse la surface d'une cathode-air ayant fonctionné avec des boues activées et du milieu minimum (résultats d'analyses EDX). 95
4.2 Dimensions des cathodes-air testées. 103
4.3 Dimensions des anodes testées. 109

5.1 Dimensions des anodes testées. 116

6.1 Liste des éléments communément utilisés pour la modélisation des circuits équivalents. 137
6.2 Dimensions des anodes testées. 140
6.3 Évolution des paramètres du circuit équivalent pour l'anode 2D. 149
6.4 Valeurs de paramètres de modélisation des circuits équivalents de l'anode, de la cathode et de la pile entière. 154

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

Introduction générale

Contexte sociétal et scientifique

La récupération d'énergie

L'environnement qui nous entoure renferme une multitude de sources potentielles d'énergie, parfois même insoupçonnées.

Dans le contexte environnemental actuel, avec l'épuisement des ressources non renouvelables, beaucoup de travaux de recherche ont été menés dans le domaine des énergies "alternatives" visant une production massive d'électricité (éolien, solaire, hydraulique, géothermique,...).

Mais des solutions de "récupération" d'énergie, *energy harvesting* en anglais, commencent également à être développées afin de convertir en électricité même les plus infimes quantités d'énergie disponibles dans l'environnement ambiant ou extraites de l'activité humaine.

Ces sources d'énergie innovantes, qui pourraient permettre d'alimenter de façon autonome de petits appareils de faible puissance comme des capteurs (typiquement de quelques μW à quelques mW), peuvent être, comme le montre la Figure 1, extrêmement diverses (photovoltaïque, cinétique, électromagnétique, piézoélectrique, thermoélectrique, ...).

Les Piles À Combustible Microbiennes (PACMs), qui permettent d'extraire une partie de l'énergie contenue dans des substrats biodégradables (eaux usées, terreaux, effluents industriels,...) sont une parfaite illustration de ce concept de "grapillage" énergétique [THO 13].

Le développement des Piles À Combustible Microbiennes

Étudiées depuis maintenant une vingtaine d'années, les PACMs sont des systèmes bioélectrochimiques produisant de l'électricité à partir de l'oxydation de matière organique par des biofilms électroactifs qui se développent à la surface de leurs électrodes.

Leurs avantages sont multiples : i) elles permettent de convertir directement la biomasse en électricité, sans étape intermédiaire , ii) elles peuvent être alimentées avec une grande diversité de matières premières souvent non-valorisées (déchets industriels, effluents urbains, lisier,...) , iii) en plus de produire de l'électricité, elles participent simultanément au traitement des effluents, iv) le biofilm se développe et se maintient naturellement à la surface des électrodes, d'où une grande longévité , v) elles peuvent être associées à toute une

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

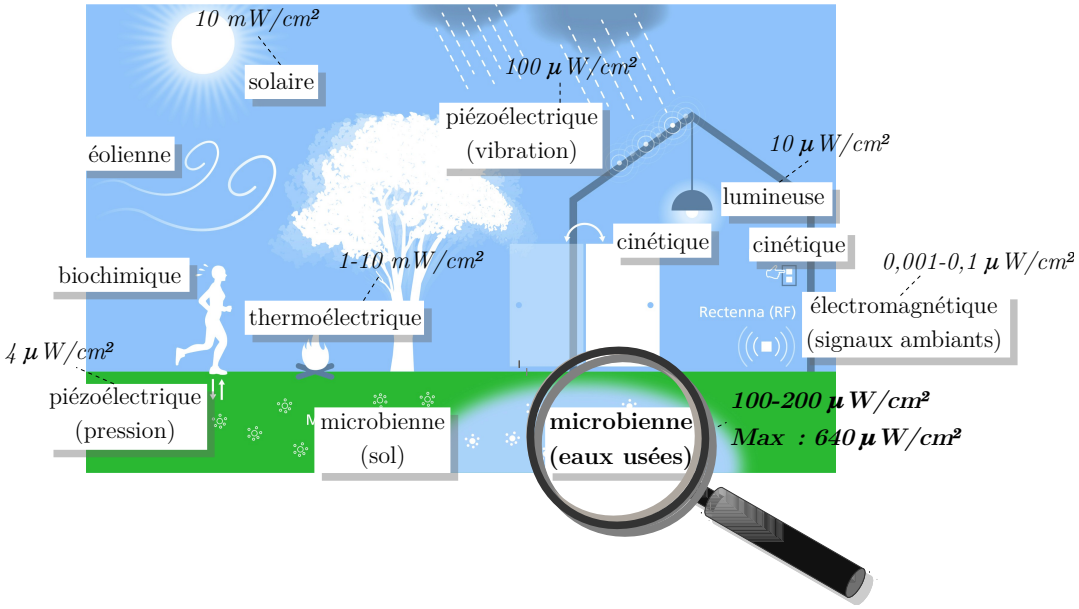


FIGURE 1 – La récupération d'énergie, capter l'énergie partout dans l'environnement ambiant, adapté de [BUS 18] et [INS 18].

myriade d'autres technologies comme des procédés de biorémédiation, d'électrosynthèse de composés organiques, ...

Durant leurs premières années de développement, les PACMs ont connu un véritable enthousiasme de la part de la communauté scientifique. Une augmentation très rapide de leurs performances a été permise grâce notamment à la découverte du phénomène de transfert direct d'électrons et l'essor des cathodes-air. Mais depuis 2008, ces performances ont tendances à stagner, aux alentours de $\approx$ 1-2 W/m^2 (meilleures performances observées, en 2017, de 6,4 W/m^2 [OLI 17b]) et les biopiles n'ont toujours pas franchit la barrière de la commercialisation. En cause, des limitations intrinsèques (faible conductivité, difficulté à dépasser l'échelle du laboratoire, coût trop élevé des différents composants...) qui ne permettent pas de les rendre compétitives face à d'autres technologies de traitement des effluents (procédés à boues activées, digestions anaérobiques,...) ou de production d'énergie alternatives (photovoltaïque qui produit $\approx$ quelques centaines de W/m^2, piles à combustible conventionnelles $\approx$ quelques milliers de W/m^2,... [RIN 08]).

Des projections de Rozendal en 2008 ont par exemple montré que la compétitivité des PACMs par rapport aux autres procédés de traitement des effluents déjà existants nécessiterait des densités de puissance de l'ordre de 500 W/m^3 et un coût d'électrode inférieur à 100 €/m^2, ce qui reste encore très éloigné de ce que l'on retrouve dans la littérature [ROZ 08].

Il faut donc repenser de manière peut être plus modeste les différentes applications que pourraient avoir les PACMs. Elles pourraient ainsi servir à l'alimentation de capteurs en zone isolée, au sein de stations d'épuration,...

Pour ce faire, le développement de cette technologie rassemble aujourd'hui de nom-

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

breuses disciplines scientifiques : électrochimie, microbiologie, ingénierie, matériaux, génie électrique,...

Contexte de la thèse

Les travaux de recherche présentés dans cette thèse ont été réalisés au sein des laboratoires MATEIS (INSA de Lyon) et Ampère (École centrale de Lyon, INSA de Lyon et Université Claude Bernard de Lyon).

Laboratoire de génie électrique, Ampère travaille depuis quelques années déjà au développement de systèmes de valorisation de l'électricité produite par les biopiles. Les thèses de Nicolas Degrenne et Firas Khaled [DEG 12a] [KHA 16] ont ainsi permis de développer des interfaces électroniques performantes permettant la gestion de l'énergie générée par des PACMs. Ces travaux ont été adaptés l'année dernière par Armande Capitaine à des piles benthiques [CAP 17].

Dans ce travail, le laboratoire MATEIS apporte quant à lui son expertise dans le domaine des matériaux. Les matériaux qui composent les anodes développées dans cette étude, des enchevêtrements de monofilaments d'acier inoxydable, avaient fait l'objet d'une précédente thèse, par Loïc Courtois, pour des applications d'absoption des vibrations, très éloignées du domaine des PACMs [COU 12a].

Ces travaux ont été financés par l'ARC énergie, communauté de recherche scientifique soutenue par la région Auvergne Rhône-Alpes, pour encourager les recherches dans le domaine des énergies nouvelles et renouvelables.

Objectifs et plan de la thèse

Cette thèse se focalise essentiellement sur le développement de nouveaux matériaux d'anode. Cette électrode est en effet un élément primordial de la PACM car c'est à sa surface que se développe le biofilm électroactif à l'origine de l'oxydation du substrat biodégradable. Pour favoriser le transfert électronique à sa surface, on peut trouver dans la littérature de nombreux travaux qui se sont attachés à tenter d'optimiser sa structure et sa surface mais très souvent en négligeant les critères essentiels de coût, de longévité et de transposabilité à une échelle industrielle que requièrent les PACMs.

Nous proposons, dans cette étude, le développement inédit d'anodes en enchevêtrements de fil d'acier inoxydable 304L qui s'avèrent être une alternative prometteuse en comparaison des matériaux à base de carbone très couramment utilisés dans le domaine des PACMs. Diverses campagnes d'essais nous permettront d'appréhender l'influence de nombreux paramètres architecturaux de la pile et de l'anode sur les performances électriques, avec comme objectif principal de maximiser leur surface spécifique tout en limitant leur colmatage.

Pour rendre compte du travail effectué durant cette thèse, le manuscrit est composé de

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

six chapitres, organisés de la manière suivante :

— **Le Chapitre 1** est une synthèse bibliographique sur les PACMs, nécessaire pour appréhender les résultats exposés par la suite. Elle présente dans un premier temps leur principe de fonctionnement, ainsi que les considérations théoriques sur lesquelles elles reposent. Puis, une description rapide des divers éléments qui les composent permet de rendre compte de la multitude des paramètres susceptibles de limiter leurs performances.

— **Le Chapitre 2** présente le procédé de fabrication des anodes en fil enchevêtré qui permet de contrôler facilement bon nombre de leurs paramètres intrinsèques. Une caractérisation mécanique et d'un point de vue microstructural de ces matériaux est également proposée en vue de mieux les comprendre et de les corréler avec les performances électriques des PACMs.

— **Le Chapitre 3** décrit les prototypes conçus pour tester nos anodes et le protocole expérimental mis en place pour évaluer leurs performances électriques. Une comparaison des résultats obtenus avec les anodes que nous développons et des brosses de carbone, couramment utilisées dans le domaine des PACMs, permet d'illustrer les résultats typiques obtenus durant les diverses campagnes d'essais, tout en montrant le caractère prometteur de l'acier inoxydable.

— **Le Chapitre 4** montre l'influence de divers paramètres architecturaux du prototype comme la distance inter-électrodes et les surfaces d'électrodes sur les performances électriques. Mais il évoque aussi le problème d'encrassement progressif des cathodes-air dans le temps qui limite de façon drastique les résultats obtenus.

— **Le Chapitre 5**, très similaire dans sa structure au Chapitre 4, présente quant à lui l'influence de différents paramètres architecturaux de l'anode (taille de pores, $\emptyset_{fil}$,...). Des essais "longue durée" ont également été réalisés afin de s'assurer de la stabilité dans le temps de ces anodes.

— **Le Chapitre 6** vient préciser les résultats obtenus dans les chapitres précédents en présentant des résultats de mesures de Spectroscopie d'Impédance Électrochimique qui permettent d'identifier plus en détail les divers phénomènes électrochimiques qui entrent en jeu au sein de ces PACMs inédites.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

Chapitre 1

Les Piles À Combustible Microbiennes : état de l'art

Afin d'appréhender plus aisément les travaux présentés par la suite, un état de l'art sur les Piles à Combustibles Microbiennes (PACMs) est dressé dans ce premier chapitre bibliographique.

Le principe de fonctionnement de ces systèmes bioélectrochimiques ainsi que certaines considérations thermodynamiques et énergétiques seront rappelés.

Une revue des différents éléments qui composent une PACM sera proposée et permettra de mettre en exergue les nombreux verrous scientifiques qui limitent encore les performances de cette technologie.

Sommaire

1.1 Conversion de la biomasse en énergie électrique par les PACMs : un procédé d'électrogénèse 2
1.1.1 Quelques repères historiques 2
1.1.2 Principe de fonctionnement des PACMs 3
1.2 Élément-clé des PACMs : le biofilm électroactif 4
1.2.1 Notion de biofilm 4
1.2.2 Les bactéries exoélectrogènes 5
1.2.3 Les mécanismes de transfert électronique à l'anode 6
1.3 Principes fondamentaux de la conversion énergétique au sein des PACMs 8
1.3.1 Performances idéales 8
1.3.2 Pertes au sein des PACMs 10
1.4 Optimisation des PACMs 14
1.4.1 Conception des PACMs 15
1.4.2 Inoculums 22
1.4.3 Substrats 24
1.4.4 Électrolyte 25
1.4.5 Résistance externe 29
1.4.6 Cathode 30
1.4.7 Anode 32

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

1.1 Conversion de la biomasse en énergie électrique par les PACMs : un procédé d'électrogénèse

1.1.1 Quelques repères historiques

En 1839, Sir William Grove, avocat anglais et chercheur amateur en électrochimie, réalise que si le phénomène d'électrolyse permettant de transformer une molécule d'eau en une molécule d'hydrogène et une de dioxygène grâce à de l'énergie électrique, l'inverse est également possible. Il vient de découvrir le principe de la *pile à combustible* [GRO 39] [CHO 13].

Plus de 70 ans après, Michael Cresse Potter, botaniste anglais, observe la capacité des bactéries de type *Escherichia Coli* à générer une énergie électrique à partir de la décomposition de matière organique [POT 11] [IER 05]. Il est le premier à émettre l'idée d'une production possible d'électricité par des bactéries. Ses découvertes restent néanmoins longtemps au stade de simple curiosité scientifique en raison des faibles densités de courant alors obtenues et du manque de compréhension des phénomènes électrochimiques à l'origine de cette production d'électricité.

Il faut attendre les années 80 et les travaux d'Allen et Bennetto sur l'emploi de médiateurs électrochimiques capables d'accélérer le transfert électronique entre microorganismes et électrodes pour que les systèmes bioélectrochimiques (BES) connaissent un regain d'intérêt [BEN 83] [HE 06].

Mais c'est véritablement la découverte du concept de *catalyse électro-microbienne* par des biofilms, c'est-à-dire la faculté de certains micro-organismes à transférer directement des électrons à une électrode, mis en évidence par l'équipe de Kim en Corée [KIM 99b] puis repris en 2002 par l'équipe de Lovley de l'Université du Massachussets [BON 03] qui entraîne un engouement considérable pour les PACMs.

2002 marque également le développement du premier prototype de PACM à proprement parler par l'équipe de Logan de l'Université du Massachussets [OH 04] [MIN 04]. Dès lors, le nombre de publications sur les PACMs n'a cessé de croître, en témoigne la Figure 1.1.

Néanmoins, les prévisions très enthousiastes qui avaient découlées des premiers résultats sont aujourd'hui très nettement revues à la baisse étant donné les difficultés, toujours d'actualité, à améliorer les performances de ces systèmes de façon significative.

Même si aujourd'hui encore les PACMs restent les systèmes bioélectrochmiques les plus étudiés, ce champ d'étude s'est considérablement étoffé ces deux dernières décennies avec le développement de nombreuses technologies. Les cellules à électrolyse microbienne (MEC) [LIU 05c], qui permettent la production d'hydrogène, ont ainsi été développées à partir de 2005. Les premiers prototypes de piles benthiques, qui permettent de produire de l'électricité à partir de sédiments marins, ont quant à eux été mis au point en 2001 [REI 01]. À l'heure actuelle, des dispositifs permettant le dessalement de l'eau par électrodialyse, la biorémédiation, l'électrosynthèse de composés organiques,... commencent également à émerger [SAN 17] [LOG 15].

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

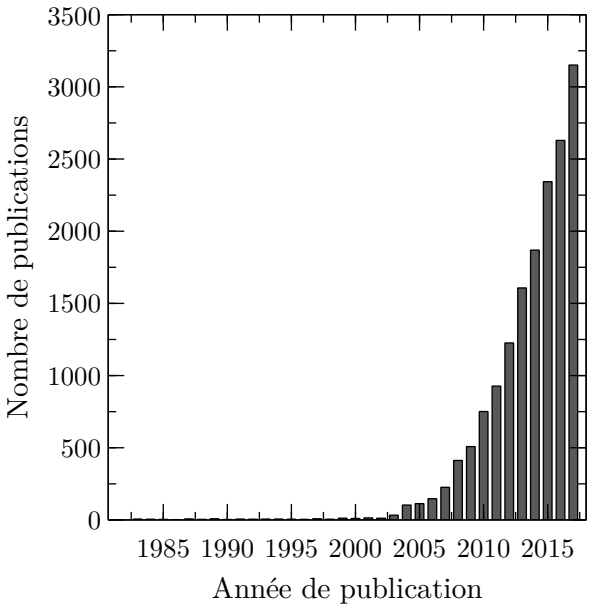


FIGURE 1.1 – Nombre de publications annuelles sur le thème des PACMs (Source : Scopus, 21 février 2018).

1.1.2 Principe de fonctionnement des PACMs

Les piles à combustible microbiennes fonctionnent de façon très similaire aux piles à combustible conventionnelles, dites à hydrogène, déjà très étudiées (Figure 1.2). Elles permettent de convertir directement en électricité une partie de l'énergie contenue dans des substrats biodégradables (eaux usées, effluents industriels, sédiments marins,...). Cette conversion est rendue possible grâce à l'oxydation, à l'anode, de la matière organique par des bactéries qualifiées d'*exoélectrogènes*. Ces microorganismes, naturellement présents dans le milieu environnant, adhèrent à l'anode de façon à former un biofilm *électroactif* qui sert de catalyseur à la réaction d'oxydation et prend comme accepteur final d'électrons le matériau d'anode. Ces électrons circulent alors dans le circuit externe représenté par une résistance (i.e, l'appareil qui pourrait être alimenté par la pile) et arrivent au niveau de la cathode où ils entrent en jeu dans la réaction de réduction de l'oxygène.

Si l'on prend l'exemple d'une PACM réalisant l'oxydation de l'acétate, CH_3COO^-, et équipée d'une cathode-air abiotique où a lieu la réduction de l'oxygène présent dans l'air ambiant (ce qui correspond au type de PACMs étudiées durant cette thèse), les réactions électrochimiques que l'on retrouve sont les suivantes [DU 07] :

Anode : $CH_3COO^- + 4H_2O \longrightarrow 2HCO_3^- + 9H^+ + 8e^-$

Cathode : $O_2 + 4H^+ + 4e^- \longrightarrow 2H_2O$

Bilan : $CH_3COO^- + 2O_2 \longrightarrow 2HCO_3^- + H^+$

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

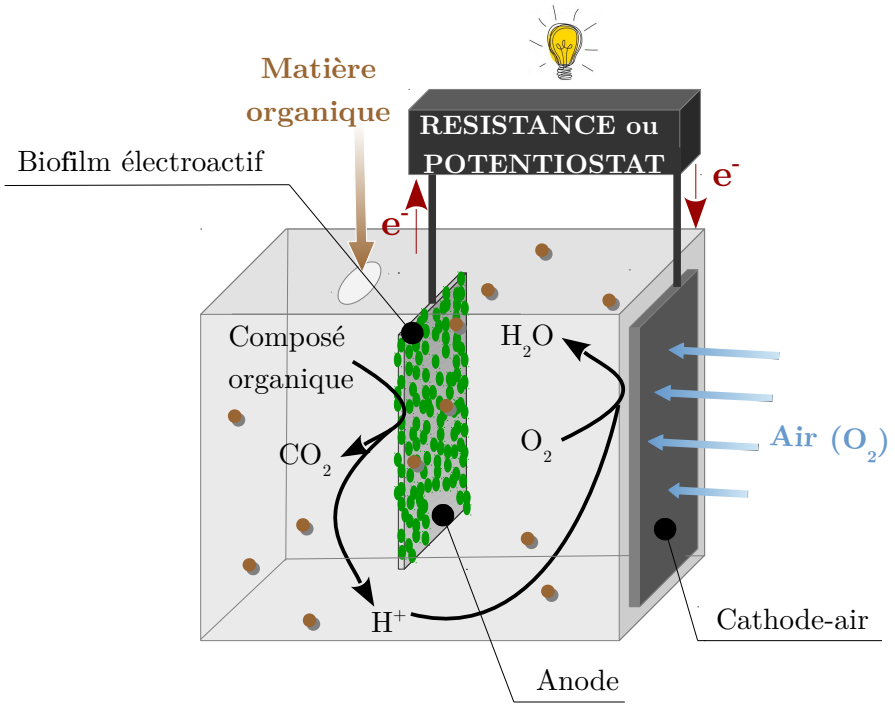


FIGURE 1.2 – Principe de fonctionnement d'une pile à combustible microbienne à un compartiment équipée d'une cathode-air, d'après [LOG 07a].

1.2 Élément-clé des PACMs : le biofilm électroactif

Dans les PACMs, l'oxydation du substrat est réalisée au niveau de l'anode et est catalysée par un biofilm microbien dit *électroactif*, *anodophile* ou encore *exoélectrogène* qui se développe à sa surface. On parle alors de *bioanodes*.

1.2.1 Notion de biofilm

"Un biofilm est une communauté de microorganismes (bactéries, algues, champignons, protozoaires) fixée à une surface et maintenue par la sécrétion d'une matrice adhésive et protectrice, des exopolymères, qui se forme généralement en milieu aqueux" [COS 78].

Omniprésents dans l'environnement, les biofilms constituent des structures vivantes en perpétuelle évolution. Le cycle de vie original d'un biofilm se décompose en plusieurs étapes illustrées à la Figure 1.3. Après une phase d'adhérence primaire très bien décrite par la théorie DLVO (Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek) [DER 41] [HER 99], où les bactéries planctoniques commencent à adhérer à la surface par des forces non-covalentes fragiles [BUS 95], les bactéries se fixent à la surface de façon irréversible en sécrétant des polysaccharides et des protéines [GEE 82]. Les micro-organismes se divisent alors et forment des microcolonies. Les bactéries commencent, à partir de cette étape, à sécréter une matrice exopolymère [SUC 94] qui pourra représenter jusqu'à 75-90 % du biofilm

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

[GAR 08] et qui renforce la structure du biofilm tout en lui conférant une grande plasticité [FIL 03]. Si les conditions du milieu le permettent, le biofilm connaît ensuite une phase de maturation qui se traduit par une croissance en épaisseur. Enfin, le biofilm mature connaît une phase de dispersion, libérant des bactéries isolées ou des fragments de biofilms qui pourront, à leur tour, enclencher la formation d'un biofilm sur une autre surface [MCD 11].

La croissance tridimensionnelle du biofilm ainsi que la présence d'une matrice extracellulaire, qui réduit la diffusion au sein du biofilm, conduisent à l'apparition de gradients d'oxygène et de nutriments [STE 08].

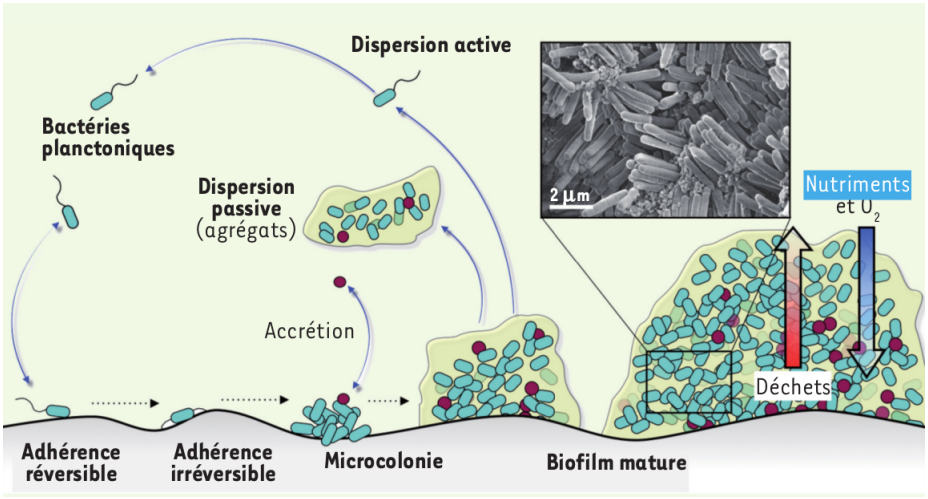


FIGURE 1.3 – Cycle de vie d'un biofilm, d'après [LEB 12].

Les principaux champs d'études relatifs aux biofilms concernent actuellement la lutte contre leur prolifération étant donné leurs aspects délétères dans les domaines médicaux (infections nosocomiales, intoxications alimentaires,...) [CHI 00] et industriels (encrassement, bio-corrosion par des bactéries réductrices de sulfate (SRB),...). Mais ils peuvent néanmoins jouer un rôle positif comme c'est le cas dans les PACMs où ils sont à l'origine de la production d'électricité.

1.2.2 Les bactéries exoélectrogènes

Le transfert électronique est inhérent à tout métabolisme énergétique microbien puisque essentiel à sa survie. Les microorganismes, par le biais de chaînes de réactions enzymatiques intrinsèques, transfèrent les électrons issus des réactions d'oxydoréduction d'un donneur d'électrons à un accepteur d'électrons (dans le cas de la PACM étudiée dans cette thèse, l'acétate représentera le donneur d'électrons et le matériau d'anode l'accepteur final d'électrons).

À noter que si l'accepteur d'électrons est exogène, *i.e.* issu du substrat utilisé, le métabolisme s'apparente à de la *respiration* alors que si le milieu est dépourvu de composés oxydants, l'accepteur d'électrons est endogène, *i.e.* synthétisé par la bactérie elle-même, et le métabolisme s'apparente à de la *fermentation*. [RAB 10]

Il est nécessaire également de distinguer les bactéries dites *aérobies*, qui utilisent le dioxygène, O_2, comme accepteur final d'électrons [LAP 13], des bactéries *anaérobies* qui

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

utilisent d'autres substances (essentiellement des composés solubles tels que des nitrates, des sulfates ou du dioxyde de carbone dans le cas de la méthanogénèse,... qui arrivent à diffuser à travers la membrane cellulaire). [SCH 07]

Microorganismes anaérobies, les bactéries *exoélectrogènes*, ou *électricigènes*, utilisées dans les PACMs, se distinguent par leur faculté originale à pouvoir réaliser un transfert d'électrons *extracellulaire* (TEE). Ces bactéries sont ainsi capables de transférer des électrons en dehors de leur membrane à des composés insolubles telles que des oxydes métalliques ou même des solides conducteurs. La chaîne de transport d'électrons qui s'établit alors entre la membrane interne de la bactérie et l'électrode fait principalement intervenir des protéines redox de type cytochrome (Figure 1.4) [SUN 14].

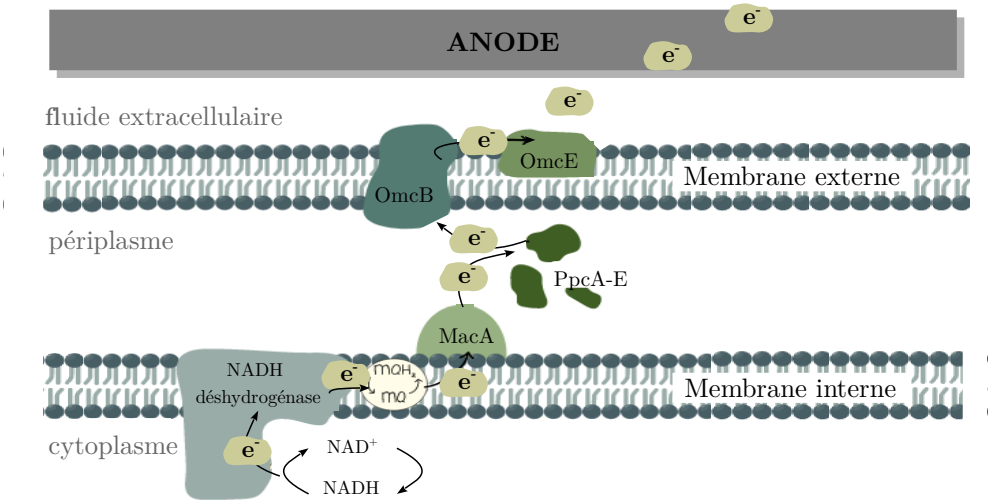


FIGURE 1.4 – Mécanisme de transfert électronique extracellulaire de la souche *Geobacter sulfurreducens* (extrait de [LOV 06]).

Une fois que les électrons ont été transportés au niveau de la surface externe de la bactérie, leur transfert vers l'accepteur final solide, *i.e.* l'électrode, fait intervenir divers mécanismes simultanés et indépendants.

1.2.3 Les mécanismes de transfert électronique à l'anode

1.2.3.1 Transfert direct via le contact entre un cytochrome membranaire et l'électrode (Figure 1.5 (1))

Le transfert direct d'électrons se fait par contact physique entre la membrane cellulaire bactérienne et l'électrode. Étant donné le caractère non conducteur de la plupart des cellules vivantes, ce type de mécanisme a longtemps été considéré comme impossible. Ce sont les travaux de Lovley en 2002 [BON 03], sur la souche *Geobacter sulfurreducens*, qui ont permis de comprendre que ce type de transfert implique des microorganismes possédant sur leur membrane externe des protéines redox (essentiellement des cytochromes de type c [LEB 18]). Toutefois, le transfert direct nécessite l'adhérence de la bactérie à l'électrode, avec pour conséquence que seule la première couche du biofilm est électrochimiquement

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

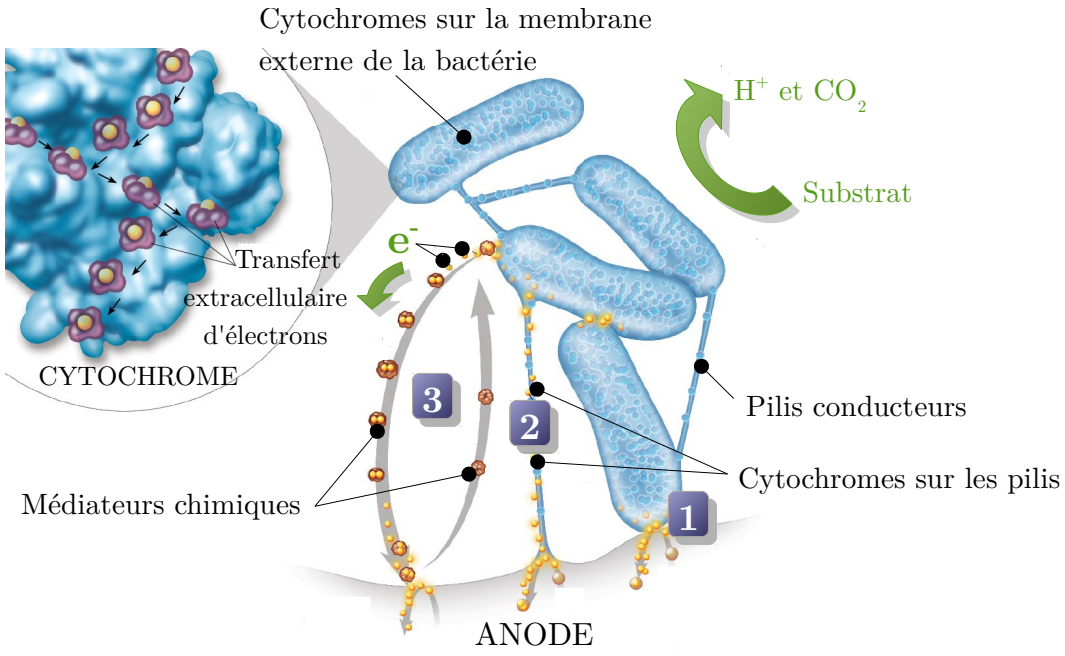


FIGURE 1.5 – Les mécanismes de transfert électronique à l'anode (adapté de [SAB 17]).

active [SCH 07].

1.2.3.2 Transfert direct via des pilis conducteurs synthétisés par la bactérie (Figure 1.5 (2))

Une autre forme de transfert électronique se fait par le biais de pilis conducteurs (*nanowires*) sécrétés par la bactérie et riches en cytochromes qui vont adhérer à l'électrode ou aux cytochromes d'autres bactéries et vont permettre d'acheminer les électrons jusqu'à l'électrode. Le développement de ces pilis permet le développement de biofilms électroactifs plus épais et plus performants puisqu'ils permettent aux microorganismes d'atteindre et d'utiliser des accepteurs d'électrons solides plus éloignés [REG 05].

1.2.3.3 Transfert indirect via un médiateur chimique (Figure 1.5 (3))

Premier mécanisme de transfert extracellulaire mis à jour [THU 85], le transfert indirect d'électrons fait intervenir des *médiateurs chimiques*, mobiles en solution, qui jouent le rôle de navettes d'électrons entre la bactérie et l'électrode [LEP 12]. Ces transporteurs d'électrons peuvent être exogènes et sont soit naturellement présents dans le milieu à traiter, comme des acides humiques ou des composés souffrés qu'on retrouve dans les sols [REI 01], [RAB 10] ou soit ajoutés artificiellement au substrat, comme le rouge neutre [PAR 00], le bleu de méthylène [BAB 11] ou la thionine [SHU 04]. Ils peuvent également être endogènes comme c'est le cas de la souche *Shewanella* qui produit des flavines [MAR 08] ou encore la souche *Pseudomonas* qui sécrète des quinones [HER 01] pour favoriser le transfert électronique jusqu'à l'anode.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

Élément-clé des PACMs, le biofilm électroactif qui se développe à la surface de l'anode permet l'oxydation de la matière organique et le transfert des électrons qui en résulte jusqu'au matériau d'anode. Il joue dans cette technologie le rôle de *catalyseur*, indispensable à une conversion efficace entre énergie chimique et énergie électrique. L'utilisation originale de ce catalyseur par rapport à des catalyseurs conventionnels métalliques, comme le platine, permet de réduire le coût de l'électrode, d'en augmenter la stabilité, puisqu'il se régénère naturellement, et d'augmenter le nombre de réactions possibles, étant donné la grande diversité des métabolismes microbiens.

1.3 Principes fondamentaux de la conversion énergétique au sein des PACMs

1.3.1 Performances idéales

1.3.1.1 Mécanismes énergétiques

Toute bactérie a besoin d'énergie pour survivre. C'est sur cette considération biologique que réside le principe de fonctionnement des PACMs puisque pour "gagner" cette énergie les microorganismes vont oxyder de la matière organique [SCH 07]. Selon l'accepteur final d'électrons, le processus associé s'apparentera soit à de la respiration soit à de la fermentation, comme expliqué au paragraphe 1.2.2. Mais dans tous les cas, cette dégradation de composés organiques va conduire à la libération d'une certaine quantité d'énergie [RIN 08], exprimée par l'énergie libre de Gibbs (équation 1.1) :

$$\Delta G_{tot} = nF(E_{Réd} - E_{Ox}) \tag{1.1}$$

où ΔG_{tot} est exprimée en Joule, F est la constante de Faraday (F=96 485 C/mol), n le nombre d'électrons impliqués dans la réaction (mol) et $E_{Réd}$ et E_{Ox} les potentiels des donneurs et accepteurs d'électrons.

Ainsi, pour l'oxydation de l'acétate par respiration aérobie :
$CH_3COO^- + H^+ + 2O_2 \longrightarrow 2CO_2 + 2H_2O$ (ΔG^0=-849 kJ/mol) [LOV 88]

Et par respiration anaérobie (*i.e.* méthanogénèse) :
$CH_3COO^- + H_2O \longrightarrow CH_4 + HCO_3^-$ (ΔG^0=-31 kJ/mol) [RAB 10]

Ces réactions sont toutes deux thermodynamiquement favorables aux microorganismes. Néanmoins, la respiration aérobie est la voie où le gain énergétique est le plus élevé en raison du fort pouvoir oxydant de l'oxygène [REI 01].

Plus le potentiel redox de l'accepteur final d'électron sera élevé, plus le gain énergétique pour la bactérie sera important. Étant donné que la bactérie va chercher à maximiser son gain énergétique, elle va donc privilégier les accepteurs d'électrons avec les potentiels d'oxydation les plus élevés. Ainsi il est important que l'anode soit placée en conditions *anaérobies* strictes pour que le transfert électronique se fasse à l'anode plutôt qu'à l'oxygène, théoriquement plus attractif pour les bactéries [SCH 07].

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

Les microorganismes réussissent à produire de l'électricité à partir de la dégradation de la matière organique mais la totalité de l'énergie libre de Gibbs n'est pas récupérée au sein des PACMs. Une partie de cette énergie est consommée par les bactéries pour assurer leur survie et leur reproduction [RIN 08]. L'énergie réellement disponible pour la production d'électricité est donc (équation 1.2) :

$$\Delta G_{élec} = \Delta G_{tot} - \Delta G_{bio} \tag{1.2}$$

où $\Delta G_{élec}$ représente l'énergie disponible pour la génération d'électricité et ΔG_{bio} la quantité d'énergie utilisée par la bactérie pour assurer sa survie.

1.3.1.2 Génération de tension aux bornes d'une PACM

Pour les PACMs il est plus pratique d'évaluer les performances en terme de tension aux bornes de la pile (équation 1.3) [LOG 06a] :

$$E_{fem} = -\frac{\Delta G_{tot}}{nF} \tag{1.3}$$

où E_{fem}, exprimée en Volt, correspond à la force électromotive maximale qui peut être développée lors de la réaction, ΔG_{tot} l'énergie de Gibbs, n le nombre d'électrons impliqués et F la constante de Faraday.

Cette force électromotive, E_{fem} peut aussi s'exprimer comme la différence de potentiel entre l'anode et la cathode (équation 1.4) [LOG 06a] :

$$E_{fem} = E_{cathode} - E_{anode} \tag{1.4}$$

Pour déterminer la tension théorique aux bornes de la PACM il faut donc se référer aux potentiels électrochimiques des réactions qui ont lieu aux électrodes [THA 77a] [BAR 81]. Les potentiels d'oxydo-réduction de chaque demi-réaction donnés dans les tables correspondent aux potentiels obtenus dans les conditions standards (T=298 K, P=1 atm et concentration des espèces aqueuses de 1 mol/L). Pour déterminer le potentiel d'une réaction aux conditions de fonctionnement d'une PACM (T=298 K, pH=7, $[CH_3COO^-]$=5 mM, $[HCO_3^-]$=5 mM, pO_2=0.2) [LOG 06a], il faut appliquer l'équation de Nernst (équation 1.5) :

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} ln(\frac{[produits]}{[réactifs]}) \tag{1.5}$$

où E^0 représente le potentiel de la réaction dans les conditions standards, R la constante des gaz parfaits (R=8,314 J/mol/K), F la constante de Faraday et n le nombre d'électrons impliqués. Ce potentiel dépend alors de la température (T) et de la concentration des réactifs et des produits de la réaction.

Ainsi, dans le cas d'une PACM réalisant l'oxydation de l'acétate à l'anode et la réduction de l'oxygène à la cathode les valeurs des potentiels électrochimiques des réactions sont résumés dans le Tableau 1.1.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

Électrode	Réaction	E^0(V)	E(V)
Anode	$CH_3COO^- + 4H_2O \longrightarrow 2HCO_3^- + 9H^+ + 8e^-$	0,187	-0,296
Cathode	$O_2 + 4H^+ + 4e^- \longrightarrow 2H_2O$	1,229	0,805

Tableau 1.1 – Potentiels électrochimiques des réactions impliquées aux électrodes d'une PACM, d'après [LOG 06a].

D'où (équation 1.6) :

$$E_{fem} = E_{cathode} - E_{anode} = 0,805 - (-0,296) = 1,101V \tag{1.6}$$

Ces considérations thermodynamiques représentent les performances idéales d'une PACM. Dans la pratique, les performances des PACMs sont significativement inférieures à ces résultats à causes de diverses pertes qu'il convient d'identifier en vue d'améliorer leurs performances.

1.3.2 Pertes au sein des PACMs

1.3.2.1 Pertes de tension

Lorsque l'on modifie la valeur de la résistance appliquée aux bornes de la PACM, on fait varier la différence de potentiel entre l'anode et la cathode et ainsi on fait varier la quantité de courant circulant entre les deux électrodes. On obtient alors le tracé de la courbe de polarisation de la PACM (Figure 1.6) très communément utilisée pour caractériser le comportement électrique d'une pile. La PACM, loin de se comporter comme une source idéale de tension, présente diverses pertes qu'on peut associer aux quatre domaines caractéristiques de la courbe [LAR 03].

Les pertes thermodynamiques et les pertes liées aux "courants internes" La tension mesurée aux bornes d'une PACM en circuit ouvert, *i.e.* en l'absence de courant, diffère beaucoup de la tension théorique calculée précédemment (équation 1.6). Elle se situe aux alentours de 0,8 V au lieu de 1,101 V dans les conditions idéales [CHE 07]. Cet écart assez conséquent est dû au fait que la concentration des réactifs au niveau de la surface des électrodes peut être très différente de celle considérée pour le calcul des potentiels, ce qui modifie le potentiel des électrodes, conformément à la loi de Nernst (équation 1.5) [HAR 10].

Mais cette différence peut également s'expliquer en raison du fait qu'en circuit ouvert des réactions parasites interviennent au niveau des surfaces d'électrode, créant localement des courants internes et conduisant à l'apparition d'un potentiel mixte qui induit une diminution du potentiel d'abandon à la cathode et une augmentation de celui à l'anode (Figure 1.7) [RAB 10].

Un des moyens d'éviter l'apparition de ces "courts-circuits" internes est d'utiliser des catalyseurs aux électrodes plus sélectifs qui ne catalysent pas les réactions parasites ou alors de rajouter dans la PACM des membranes échangeuses de protons qui peuvent limiter la diffusion de l'oxygène de la cathode à l'anode ou celle de la matière organique de l'anode à la cathode [RAB 10].

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

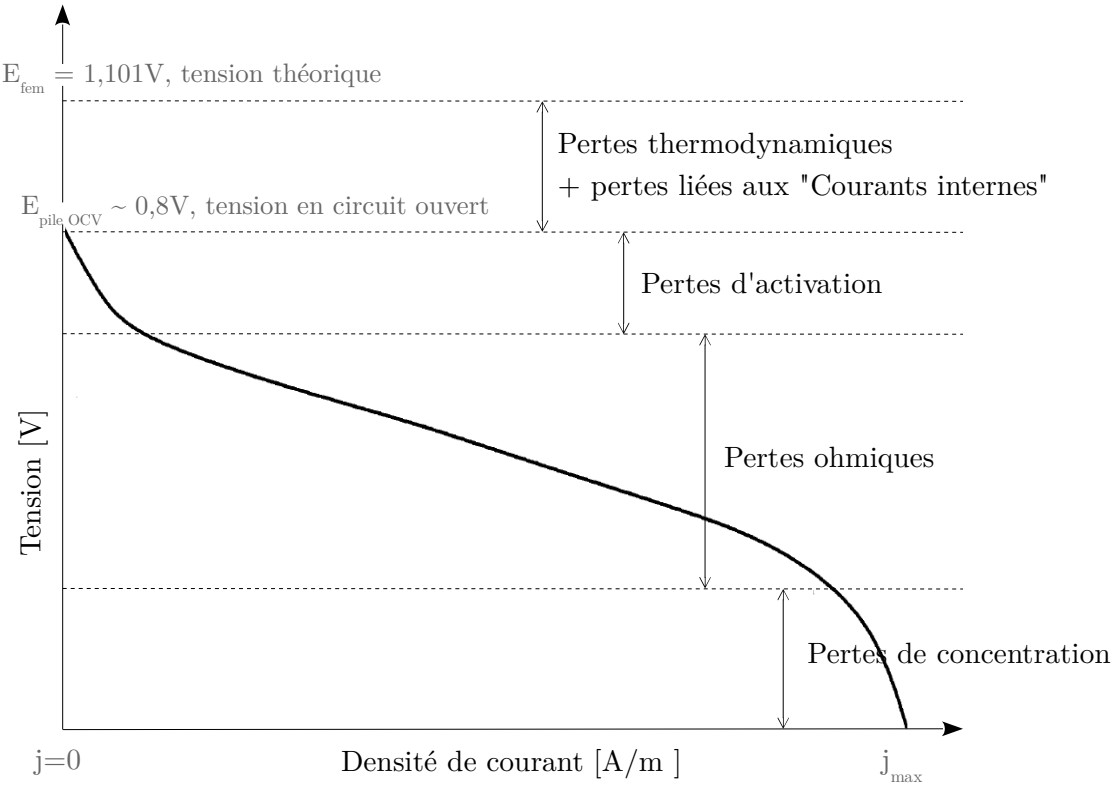


FIGURE 1.6 – Courbe de polarisation caractéristique des PACMs.

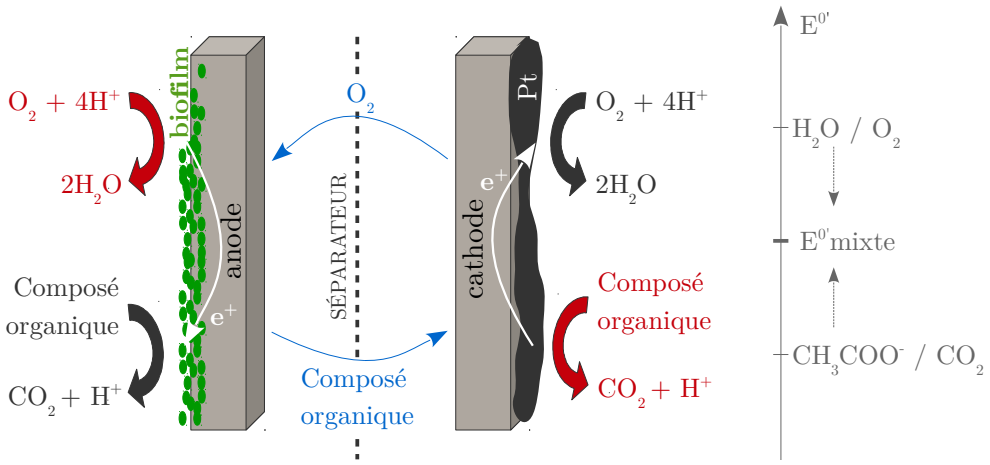


FIGURE 1.7 – Pertes liées aux courants internes.

Les pertes d'activation Les pertes d'activation se manifestent pour les faibles densités de courant et sont directement liées aux faibles cinétiques des réactions électrochimiques à la surface des électrodes . Les pertes d'activation peuvent être décrites sur chaque électrode par l'équation de Tafel (équation 1.7) [DUM 07b] :

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

$$\Delta V_{act} = A \times log(\frac{i}{i_0}) \tag{1.7}$$

Ces pertes peuvent être réduites en optimisant l'activité catalytique à la cathode, en favorisant le transfert électronique à l'anode, en augmentant la surface d'électrode ou bien encore en augmentant la température de l'électrolyte [RAB 10].

Les pertes ohmiques Les pertes ohmiques sont liées à la résistance au flux d'électrons dans les électrodes et le circuit électrique externe ainsi qu'à la résistance au flux d'ions dans l'électrolyte. Ces pertes sont généralement importantes au sein des PACMs [LOG 07a].

Elles sont régies par la loi d'Ohm [HAR 10]. Ainsi, la polarisation ohmique est proportionnelle au courant (équation 1.8) :

$$\eta_{ohm} = I \times R \tag{1.8}$$

où I représente le flux de courant en Ampère, et R la résistance totale, somme des résistances électroniques, ioniques et de contact, en Ohm.

Elles peuvent être réduites en augmentant la conductivité de la solution, en réduisant l'espacement entre les électrodes, en optimisant les collecteurs de courant placés sur les électrodes ou bien en augmentant la conductivité des matériaux d'électrodes [LOG 07a].

Les pertes de concentration ou par transport de masse Les pertes de concentration surviennent quand le flux des espèces impliquées dans les réactions électrochimiques est insuffisant. Elles peuvent s'apparenter à une limitation par transfert de masse. Cela induit une modification de la concentration en réactifs au niveau des surfaces d'électrodes, de même que des gradients de pH qui affectent alors leur potentiel, faisant augmenter celui de l'anode et diminuer celui de la cathode, conformément à la loi de Nernst (équation 1.5) [HAR 10].

Un bon mélange des fluides du système peut permettre de restreindre les limitations de diffusion des espèces dans le biofilm mais cela nécessite la consommation d'énergie supplémentaire. Il est possible aussi de limiter ces pertes de concentration en abaissant le pH de l'électrolyte, mais ceci contraint à l'utilisation de bactéries tolérantes aux faibles pH, ou en en augmentant la conductivité et la densité du biofilm par des procédures d'acclimatation [RAB 10].

Après avoir détaillé les diverses pertes que l'on peut retrouver au sein d'une PACM (Figure 1.8), il apparaît donc que la tension à ses bornes peut se définir comme (équation 1.9) [LAR 03] :

$$E_{pile} = E_{fem} - (\eta_{act,anode} + \eta_{conc,anode}) - (\eta_{act,cathode} + \eta_{conc,cathode}) - IR_{\Omega} \tag{1.9}$$

où les termes $(\eta_{act,anode} + \eta_{conc,anode})$ et $(\eta_{act,cathode} + \eta_{conc,cathode})$ représentent les surtensions aux électrodes *i.e.* les pertes dues aux mécanismes d'activation, au métabolisme bactérien et au transport de masse, et où IR_{Ω} représente les pertes ohmiques au sein de la PACM [HAR 10].

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

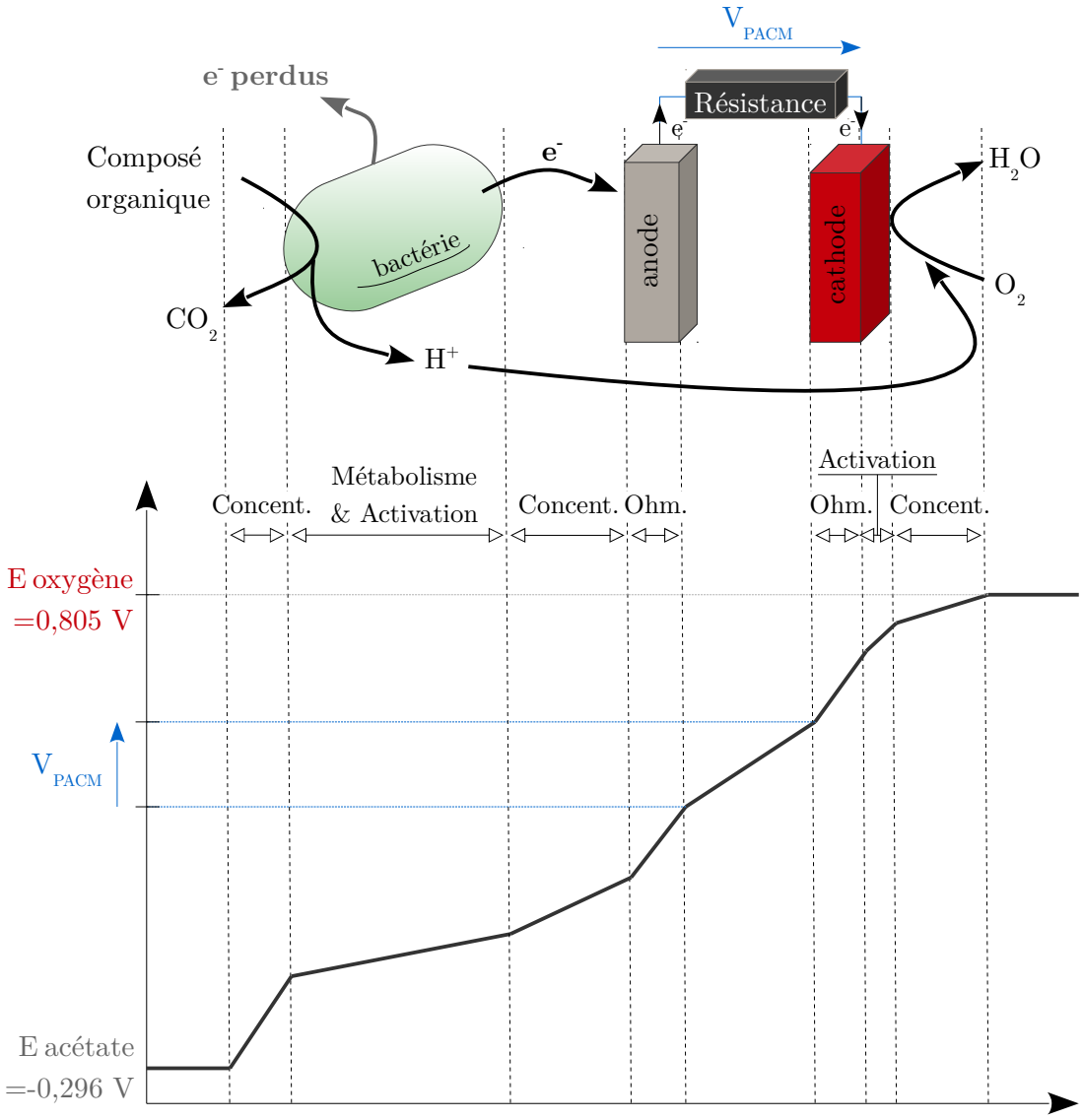


FIGURE 1.8 – Pertes de tension au sein des PACMs, adapté de [SCH 07].

1.3.2.2 Pertes de courant

Au sein d'une PACM idéale, le matériau d'anode est l'unique accepteur final d'électrons disponible pour les bactéries qui réalisent l'oxydation de la matière organique.

Dans les faits, néanmoins, une partie de ces électrons est "perdue", soit parce qu'ils parviennent à migrer jusqu'à la cathode à travers l'électrolyte, soit parce qu'ils réagissent avec d'autres accepteurs d'électrons tels que de l'oxygène qui aurait diffusé jusqu'à l'anode ou encore des composés non-organiques, sulfates ou nitrates, ou du CO_2, naturellement présents dans le substrat (et particulièrement dans les eaux usées) [HE 05]. Il est possible également que certaines bactéries se tournent vers des mécanismes de fermentation.

Le rendement faradique (*Coulombic efficiency* en anglais) qui représente le rapport

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

entre la quantité d'électrons récupérée pour la production d'électricité et la quantité totale d'électrons disponible initialement dans le substrat est un bon indicateur des pertes de courant au sein d'une PACM [KHA 16].

La tension mesurée aux bornes d'une PACM diffère beaucoup de celle calculée théoriquement et basée sur des considérations thermodynamiques. L'enjeu, pour améliorer les performances de ces systèmes bioélectrochimiques, va donc être de limiter ces pertes internes en optimisant les différents éléments qui constituent la PACM.

1.4 Optimisation des PACMs

L'optimisation des performances des PACMs passe par l'identification des multiples paramètres limitants. La Figure 1.9 représente le schéma d'une PACM avec les différents éléments qui la constituent et qui ont un impact direct sur ses performances. L'influence de chacun de ces éléments sur la puissance produite, le courant généré ainsi que le rendement faradique (*i.e.* le rapport entre la quantité d'énergie disponible dans le milieu et ce qui est réellement récupéré dans le circuit externe) est détaillée point par point dans les paragraphes suivants.

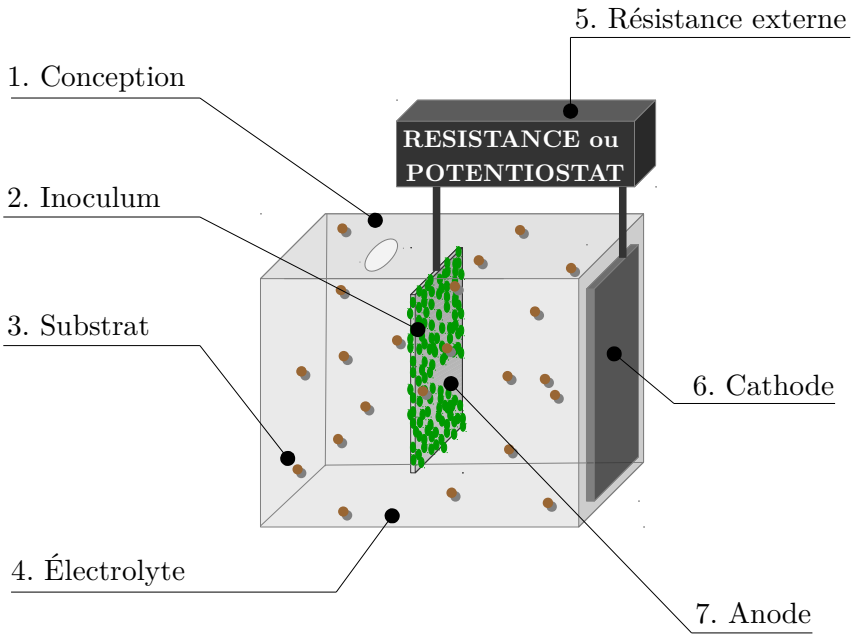


FIGURE 1.9 – Les différentes voies d'optimisation des PACMs.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

1.4.1 Conception des PACMs

Une partie des investigations menées dans le domaine des PACMs est dédiée à l'ingénierie de ces systèmes et s'intéresse aussi bien à l'optimisation de l'architecture des réacteurs qu'à l'influence des conditions hydrodynamiques utilisées. Bien qu'aujourd'hui, après une vingtaine d'années de recherches, l'importance de divers paramètres de conception a été appréhendée, l'application de cette technologie à des dimensions industrielles n'a toujours pas été rendue possible, à cause de verrous technologiques inhérents au changement d'échelle qui n'ont pas été clairement identifiés. La solution alors envisagée pour obtenir des densités de courant plus importantes est d'associer plusieurs PACMs de dimensions restreintes en série ou en parallèle [PAI 17].

1.4.1.1 Architecture du réacteur

Différentes architectures de PACMs ont été étudiées dans la littérature. Elles peuvent être catégorisées en deux grands types de PACMs : les cellules à 2 compartiments et les cellules à 1 compartiment [HER 15].

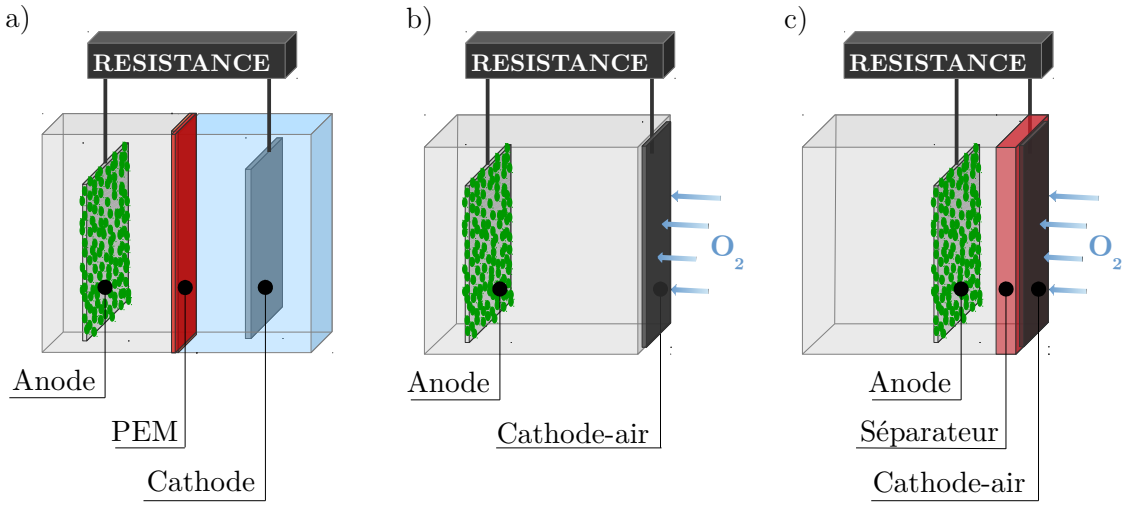


FIGURE 1.10 – Les différents types d'architecture de PACMs ; a) PACM à 2 compartiments ; b) PACM à 1 compartiment ; c) PACM à 1 compartiment avec ajout d'un séparateur.

Piles à 2 compartiments (Figure 1.10 a)) L'architecture des premiers prototypes de PACMs développés est largement inspirée de celle des piles à combustible conventionnelles. Elles sont composées en effet d'un compartiment anodique et d'un compartiment cathodique séparés par une membrane échangeuse de protons (PEM), le plus souvent en Nafion® [SON 15] et qui permet aux protons issus de l'oxydation de la matière organique de migrer jusqu'à la cathode tout en empêchant l'oxygène de diffuser à l'anode [DU 07].

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

Les compartiments anodique et cathodique peuvent être de diverses formes : cylindrique, rectangulaire,... Des exemples de PACMs à 2 compartiments sont donnés à la Figure 1.11 [LOG 05] [RAB 05a].

Ce type de réacteur s'avère toutefois assez complexe [HER 15] et nécessite la plupart du temps l'utilisation d'un bullage (d'air par exemple) ou l'ajout de médiateurs chimiques à renouveler régulièrement (ferricyanide, peroxyde d'hydrogène) au sein du compartiment cathodique, pour que la réaction de réduction soit favorisée [RIS 08]. Ces réacteurs ne sont par conséquent pas transposables à une échelle industrielle [LOG 06a].

Ces PACMs restent néanmoins de nos jours encore très utilisées mais essentiellement à des fins de recherche fondamentale.

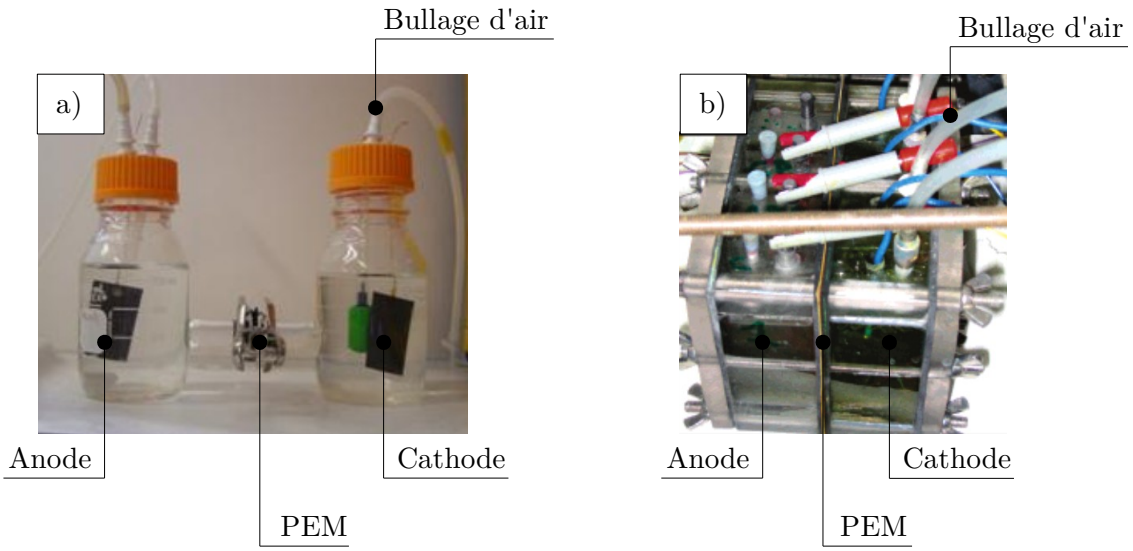


FIGURE 1.11 – Exemples de prototypes de PACMs à 2 compartiments ; a) cellule de type "H", d'après [LOG 05] ; b) cellule cubique, d'après [RAB 05a].

Piles à 1 compartiment (Figure 1.10 b)) Une alternative à ces premiers réacteurs est proposée en 2004 par l'équipe de Logan de l'Université du Massachusetts et a depuis été très largement adoptée par la communauté scientifique [LIU 04a].

Elle repose sur l'utilisation d'une *cathode-air* placée en contact direct avec l'air ambiant et qui permet de s'affranchir de la membrane échangeuse de protons. La PACM ne comporte alors plus qu'un unique compartiment anodique.

Le principe de fonctionnement de ce type de réacteur a déjà été détaillé au paragraphe 1.1.2. Il s'agit du type de réacteur qui a été utilisé durant la totalité des campagnes d'essais présentées dans la suite de ce manuscrit. Une description plus approfondie des cathodes-air sera faite au paragraphe 1.4.6.2.

De conception plus simple que les cellules à 2 compartiments, ces réacteurs sont également plus facilement modulables, moins onéreux et permettent généralement d'obtenir

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

des puissances maximales supérieures en raison d'une diminution de leur résistance interne induite par la suppression de la PEM [RIN 08] [LIU 05b].

En contrepartie, il a souvent été rapporté que ce type de PACM induit des rendements faradiques plus faibles, à cause de la diffusion d'oxygène jusqu'à l'anode et que la cathode-air est sujette à un encrassement dans le temps qui affecte drastiquement les performances de la PACM [LEF 11].

Des exemples de PACMs à 1 compartiment sont donnés à la Figure 1.12 [LIU 04a] [CHE 11b].

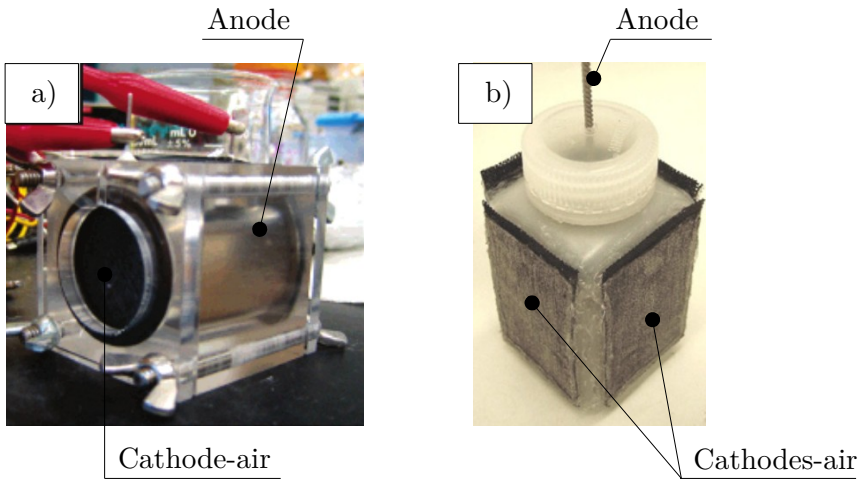


FIGURE 1.12 – Exemples de prototypes de PACMs à 1 compartiment ; a) cellule cubique, d'après [LIU 04a] ; b) cellule cubique équipée de 4 cathodes-air, d'après [CHE 11b].

Assemblage séparateur/électrode (Figure 1.10 c)) À cause de la faible conductivité des électrolytes utilisés au sein des PACMs, diminuer la distance inter-électrodes est un moyen aisé de réduire la résistance interne de la pile [OLI 17b]. Néanmoins, trop rapprocher les électrodes l'une de l'autre peut conduire à la diffusion d'oxygène à l'anode qui inhibe le développement des bactéries électricigènes et peut provoquer des courts-circuits [SUN 14].

Un *séparateur* peut alors être ajouté contre la surface interne de la cathode-air, comme montré à la Figure 1.10 c). En nylon, fibre de verre, de type J-Cloth, ..., son rôle est de limiter la diffusion d'oxygène à l'anode [KAZ 06]. Fan a ainsi élevé le rendement faradique de PACMs de 35 % à 71 % en ajoutant une couche de J-Cloth [FAN 07] contre la cathode de ses prototypes.

En contre-partie, ces séparateurs entraînent généralement une diminution de la puissance générée par la pile. Ils peuvent en effet limiter le transport ionique au sein de la PACM et ainsi engendrer des gradients de pH qui, ajoutés à un encrassement possible du séparateur dans le temps, augmentent la résistance interne de la PACM [ZHA 10] [WEI 13].

Dans ce contexte, quelques études s'intéressent aujourd'hui à l'optimisation de la nature

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

et des dimensions de ces séparateurs [LEO 13].

1.4.1.2 Conditions hydrodynamiques

Les conditions hydrodynamiques appliquées au sein du réacteur ont aussi un impact sur les performances [IER 10] [RAH 11] [LAY 15].

Étant donné que l'intégration des PACMs dans des stations d'épuration suppose leur alimentation en flux continu, quelques études ont déjà tenté de corréler les performances obtenues avec des paramètres tels que le débit de circulation de l'électrolyte, le temps de rétention (HRT pour *Hydraulic Retention Time* en anglais) ou même la contrainte de cisaillement à l'anode.

Agathe Paitier a synthétisé, durant sa thèse, les résultats de différents travaux réalisés sur ce point [PAI 17]. Il en ressort que, même si peu d'études semblent s'accorder sur la relation précise entre les performances électriques d'une PACM et son régime d'alimentation, l'utilisation d'un flux continu permet de faciliter le maintien de conditions opératoires stables (charge organique, pH,...) à l'intérieur du réacteur et de diminuer la résistance interne de la PACM par une atténuation, entre autre, des effets de transport de masse [MAR 11].

La plupart des recherches s'accordent également pour démontrer que le temps de rétention hydraulique, *ie* le temps durant lequel l'électrolyte reste à l'intérieur de la cellule, présente un optimum. Un HRT court, *i.e.* un renouvellement rapide de l'électrolyte, a tendance à augmenter la génération de courant au détriment d'un taux d'abattement de la DCO plus faible et vice-versa [KIM 16] [KIM 15] [LI 11].

L'effet de la concentration en charge organique de l'effluent a de même été établi puisqu'elle présente un optimum au delà duquel une concentration trop importante induit une diminution des performances électriques [MAR 11] [MOO 05].

Enfin, les travaux de thèse d'Alexiane Godain ont quant à eux révélé l'importance capitale de la contrainte de cisaillement appliquée à la surface de l'anode sur la formation du biofilm et la sélection des espèces électroactives [GOD 18].

Des exemples de PACMs conçues spécifiquement pour une alimentation en flux continu sont présentés à la Figure 1.13.

1.4.1.3 Mise à l'échelle

Les réacteurs de PACMs testés dans la littérature, et dont les architectures les plus couramment utilisées viennent d'être présentées, ont des dimensions très diverses, qui peuvent aller de quelques μL de contenance à plusieurs dizaines de litres (Figure 1.14).

Les meilleures performances rapportées jusqu'à présent (2,15 kW/m^3 [NEV 08] et 6,4 W/m^2 [OLI 17b]), ont été obtenues en optimisant les conditions opératoires des PACMs (concentration élevée en acétate, ajout de médiateurs chimiques, conductivité élevée de l'électrolyte,...) et dans des réacteurs de taille restreinte (de contenance inférieure à 1L).

Même si peu d'études se sont pour le moment penchées sur le développement de pilotes à des échelles industrielles (plusieurs dizaines, voire centaines de litres) en conditions réelles d'alimentation, les performances obtenues semblent diminuer drastiquement avec

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

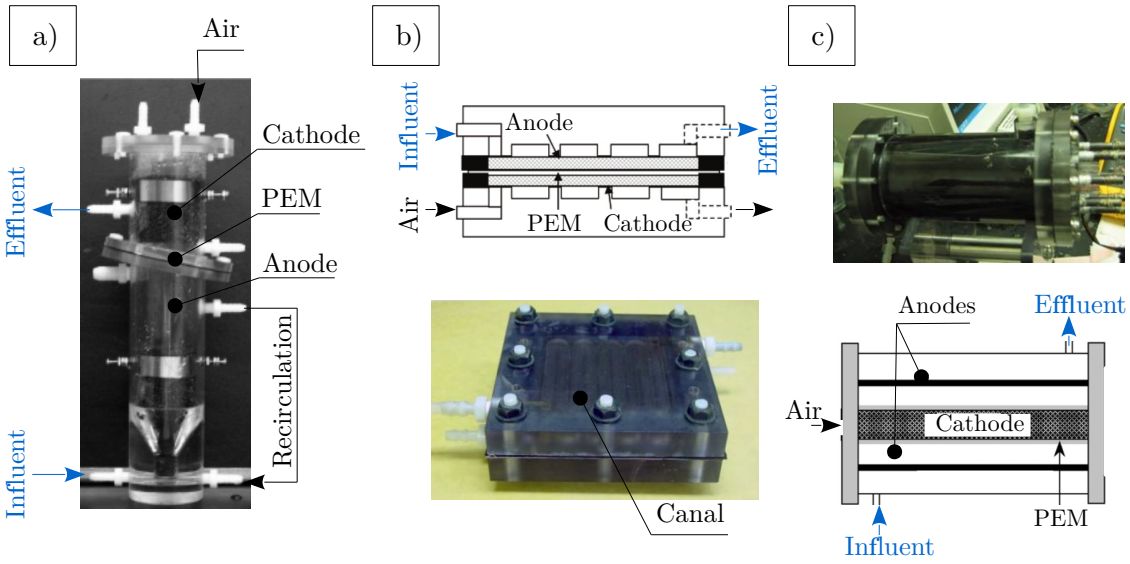


FIGURE 1.13 – Exemples de prototypes de PACMs alimentés en flux continu ; a) cellule tubulaire à deux compartiments avec électrodes sous forme de lits granulaires, d'après [HE 05] ; b) cellule plate avec écoulement en serpentin, d'après [MIN 04] ; c) cellule tubulaire à un compartiment avec une cathode-air concentrique et des anodes en tiges de graphite, d'après [LIU 04b].

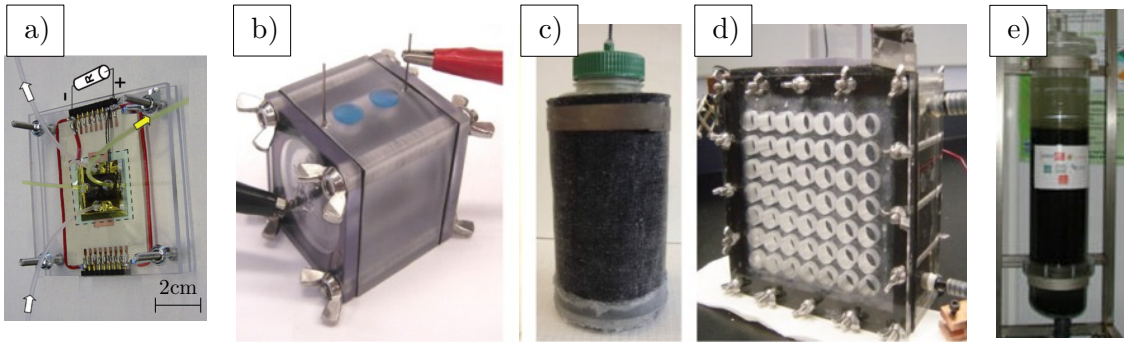


FIGURE 1.14 – Exemples de prototypes de PACMs de différentes contenances ; a) 1,5 μL [QIA 09] ; b) 28 mL [CHE 11b] ; c) 1 L [CHE 11b] ; d) 1,6 L [CHE 11b] ; e) 25 L (prototype de PACM à sédiments marins développé par le laboratoire de génie Chimique de Toulouse en 2008).

l'augmentation de la taille du réacteur et ne semblent pas dépasser 2 W/m^2 pour des cellules à un compartiment de plus de 100 mL [SAN 13a] [OLI 17b].

Logan a résumé dans une publication les résultats de diverses études en représentant la puissance surfacique développée par les PACMs en fonction du volume du réacteur (Figure 1.15). Il apparaît dans cette synthèse que pour les PACMs alimentées avec des eaux usées ou des substrats relativement complexes, il ne semble pas y avoir de lien direct entre le

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

volume du réacteur et les puissances surfaciques. Il ressort par contre, pour les PACMs fonctionnant avec des substrats simples et dans des conditions opératoires optimisées, d'une part, que les puissances sont nettement améliorées par rapport à celles des PACMs alimentées en eaux usées (ce point sera développé plus en détails au paragraphe 1.4.3) mais également qu'il y a une relation linéaire entre la taille du réacteur et les performances électriques [LOG 15].

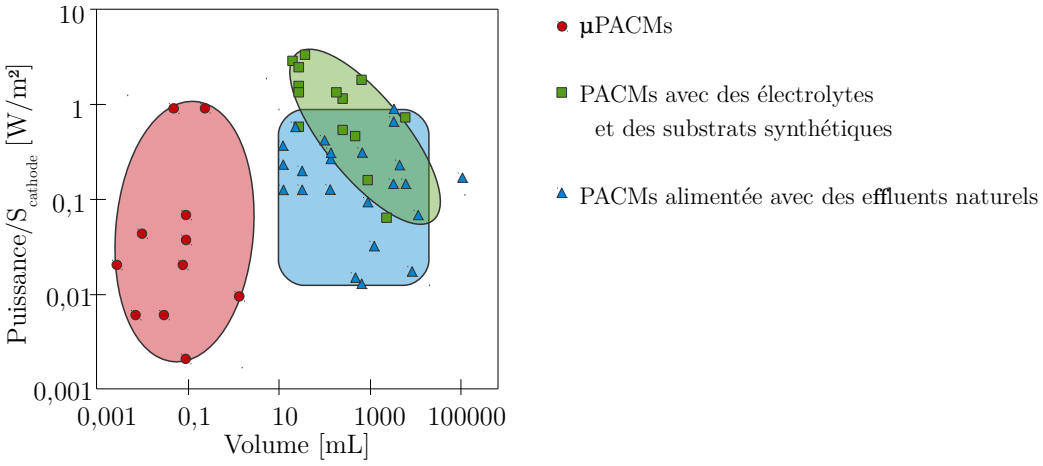


FIGURE 1.15 – Puissance surfacique en fonction du volume de réacteur, d'après [LOG 15].

Diverses hypothèses évoquées dans la littérature [IER 08] [LIU 08a] [DEK 09] [LIU 08a] semblent imputer la diminution des densités de puissance en fonction de la taille des réacteurs à une moins bonne homogénéité du substrat qui peut entraîner des limitations par transport de masse, une architecture à grande échelle moins "contrôlée" qui conduit à d'avantages de non-uniformités internes, etc...

Récemment, Paitier a également démontré l'influence majeure des collecteurs d'électrons sur la résistance interne de la PACM et le développement du biofilm anodique pour des réacteurs de grandes dimensions [PAI 17].

À défaut de chercher à tout prix à augmenter la taille des réacteurs pour augmenter les performances électriques des PACMs, la communauté scientifique se penche dorénavant également sur les associations de plusieurs PACMs de taille restreinte [DEG 12b].

1.4.1.4 Associations de piles

On peut associer *électriquement* plusieurs piles entre elles (Figure 1.16) [AEL 06] [CHO 13] :

— *en parallèle* : la densité de courant est alors égale à la somme des densités de courant de chacune des PACMs [AN 16]. Le résultat que l'on obtient est similaire à celui que l'on obtiendrait en augmentant la taille du réacteur ;

— *en série* : la tension est égale à la somme des tensions aux bornes de toutes les PACMs, ce qui va permettre d'étendre considérablement le domaine d'application

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

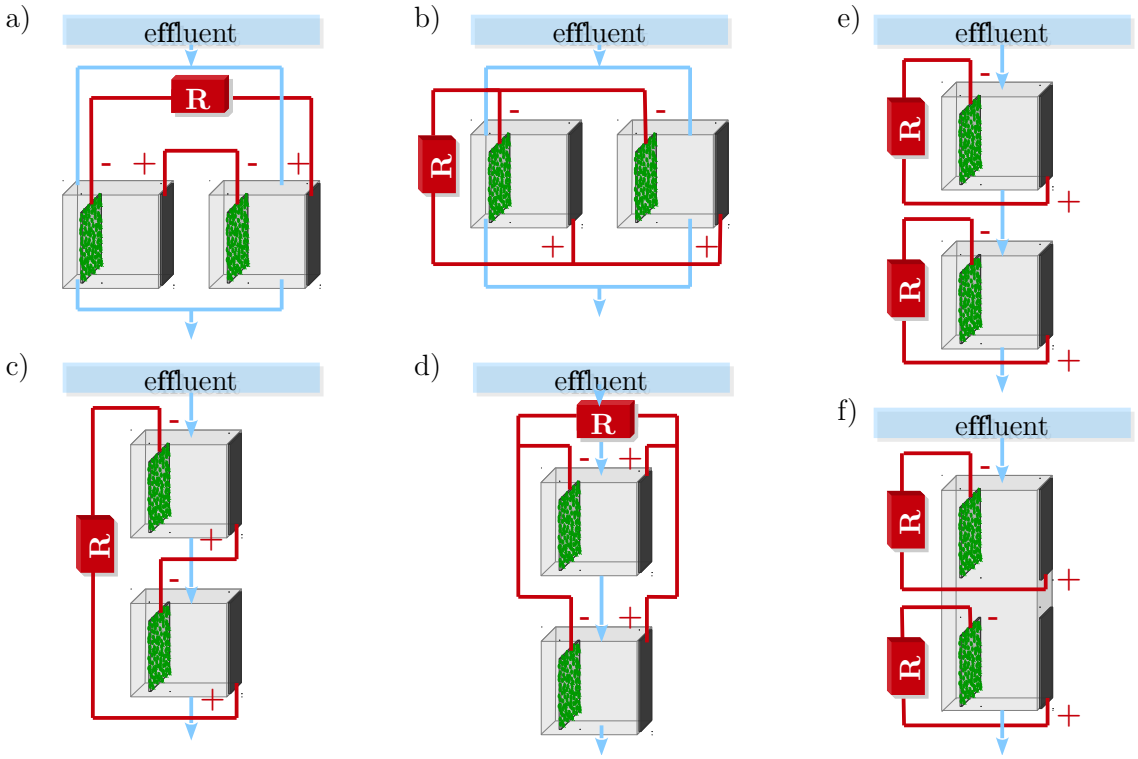


FIGURE 1.16 – a) Connexion en série avec flux en parallèle ; b) Connexion en parallèle avec flux en parallèle ; c) Connexion en série avec flux en série ; d) Connexion en parallèle avec flux en série ; e) Connections individuelles avec flux en série ; f) Connexion au sein d'un même réacteur avec flux en série, adapté de [CHO 13].

des PACMs, qui, prises indépendamment, présentent des tensions trop faibles pour être exploitées [IER 08].

Alors qu'en parallèle l'association de plusieurs PACMs rend le système plus robuste face aux manques d'homogénéité ou à la défaillance de certains réacteurs, lorsque plusieurs piles sont associées en série, elles exercent une influence les unes sur les autres et des limitations peuvent alors apparaître. L'observation de *voltage reversal* a par exemple été très souvent rapportée dans la littérature [RAH 12]. Ce phénomène est attribué à une alimentation en substrat inadéquate qui engendre une diminution de l'activité bactérienne et à une résistance interne plus élevée dans certaines des PACMs [ZHU 12b]. Il arrive alors que certaines des cellules fonctionnent en électrolyse et absorbent l'énergie produite par d'autres au lieu d'en produire également. Dans la pratique, la tension aux bornes d'une association en série de plusieurs PACMs peut donc être inférieure à la somme de la tension aux bornes de chacune des piles [DEG 12b]. Pour pallier à ce problème, des études ont montrées que utilisation d'un circuit équilibrage (*voltage balancing circuit*) permet d'homogénéiser les tensions aux bornes des piles et ainsi éviter le voltage reversal. Khaled a montré qu'avec ce type de circuit et une association série, il est possible d'augmenter le rendement de l'association [KHA 16].

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

Il est possible également de connecter *hydrauliquement* plusieurs PACMs, en série ou en parallèle [WIN 11a] [DAN 09]. Certaines études ont rapporté que l'association hydraulique en série de PACMs au sein d'un même réacteur pouvait entraîner des pertes de tensions importantes à cause de courts-circuits ioniques entre piles [ZHU 12b] [KHA 16] (Figure 1.16 f)). Mais ces pertes peuvent être en partie diminuées en optimisant l'architecture de l'empilement [ISH 17] [OLI 17c].

Des exemples de pilotes conçus à partir de l'empilement de plusieurs réacteurs sont donnés à la Figure 1.17.

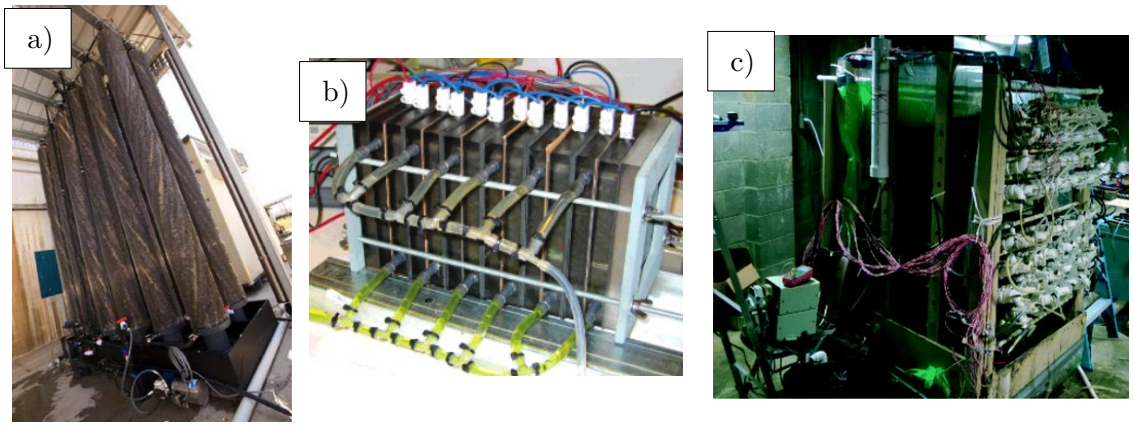


FIGURE 1.17 – Exemples de prototypes de PACMs ; a) empilement de 12 modules de 3 m de hauteur pour un volume total de 1000 L, développé par l'université de Queensland et implanté dans la brasserie Foster ; b) empilement de 6 modules pour un volume total de 360 mL, développé par [AEL 06] ; c) empilement de 96 PACMs pour un volume total de 200 L, développé par [GE 16].

1.4.2 Inoculums

Diverses sources d'inoculum peuvent être utilisées pour former le biofilm anodique. On les distingue en deux catégories : les *cultures pures* de bactéries électroactives et les *cultures mixtes*, issues généralement de divers milieux naturels [DU 07] [COM 15].

1.4.2.1 Cultures pures

Plusieurs souches ont été identifiées comme étant capables de transférer des électrons à la surface d'une électrode et observées de façon isolée [LEF 11]. On peut citer notamment les bactéries les plus étudiées dans la littérature, les espèces *Geobacter* [NEV 00] [BON 03] et *Shewanella* [KIM 99a].

Néanmoins, l'utilisation de cultures pures nécessite de parfaitement contrôler les conditions opératoires de la PACM pour éviter toute pollution de l'inoculum [RIM 14]. Ces travaux peuvent s'avérer ainsi relativement contraignants et onéreux et sont principale-

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

ment utilisés à des fins de recherche fondamentale pour une meilleure compréhension des mécanismes de transfert électronique.

1.4.2.2 Cultures mixtes

Certains milieux naturels peuvent également être utilisés comme sources d'inoculum [DU 07]. Les eaux usées [MIN 05], les sédiments marins [REI 01] ou bien encore les sols [POC 12d] sont ainsi des environnements riches en bactéries électroactives [SUN 14]. Ces cultures mixtes, dont la composition n'est pas contrôlée, sont composées d'une multitude d'autres types de bactéries (méthanogènes, fermentaires, dénitrifiantes, sulfatoréductrices,...) [JIA 10]. Elles sont utilisées soit diluées dans un milieu synthétique soit elles constituent à la fois l'inoculum et la source de substrat [RIM 14].

Les cultures mixtes s'avèrent beaucoup plus stables et robustes que les cultures pures et permettent une plus grande souplesse vis-à-vis du substrat utilisé [MAT 13].

Enrichissement du biofilm en espèces électroactives Pour améliorer les performances des anodes microbiennes il est convenable de minimiser le nombre d'espèces inactives au sein du biofilm [RAB 03]. Deux principales stratégies sont employées pour ce faire :

Acclimatation L'acclimatation de l'inoculum dans des conditions opératoires favorisant le développement des espèces électroactives a été rapportée dans la littérature [SAN 17]. On peut relever notamment :

- l'ajout de vitamines, de nutriments essentiels, de substrat,... [MIN 04] ;
- l'absence d'oxygène [CHO 07] ;
- l'élimination de certaines espèces spécifiques par des méthodes physiques (température, ultra-sons,...) ou chimiques (ajout d'antibiotiques, de fongicides,..) [MOR 10] ;
- la modification des paramètres chimiques de l'électrolyte [POC 12c].

Repiquage Le repiquage est également une méthode très efficace pour optimiser les performances des bioanodes.

Cette technique repose sur la culture de générations successives de biofilms sur des électrodes. Par grattage [RAB 04] ou simplement par transfert au sein de l'électrolyte [LIU 10b], des biofilms *secondaires* peuvent être obtenus à partir de bioanodes déjà existantes. Cette procédure permet d'obtenir moins de diversité microbienne dans le biofilm, en éliminant les bactéries non-électroactives ou non-attachées aux électrodes.

Rabaey a été le premier à appliquer cette méthode et a pû constater une amélioration significative des performances des PACMs avec une puissance maximale passant de 0,6 W/m^2 à 4,3 W/m^2 entre l'électrode primaire et la secondaire et une augmentation du rendement faradique de 4 % à 81 % [RAB 04].

Dans son étude comparant, dans les mêmes conditions opératoires, les performances de PACMs inoculées avec des effluents aérobiques, anaérobiques, de l'eau de rivière et une culture pure de bactéries de type *Geobacter sulfurreducens*, Ieropoulos a montré que

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

le type d'inoculum choisi affecte très fortement les performances électriques des PACMs [IER 10].

De manière générale, les biofilms issus de cultures mixtes présentent des densités de courant et de puissance supérieures à celles obtenues avec des cultures pures. Néanmoins, le rendement faradique est souvent plus faible en raison de la concurrence des bactéries électricigènes avec d'autres espèces parasites [LEP 12].

1.4.3 Substrats

Le type de substrat utilisé pour alimenter les PACMs, en plus d'influer sur la composition et la morphologie du biofilm anodique [KIE 11], va avoir un rôle majeur sur les performances électriques (P_{max} et CE) [KIM 07].

Une très large variété de substrats peut être utilisée, allant de composés simples de synthèse à des substrats beaucoup plus complexes comme les eaux usées [PAN 16].

1.4.3.1 Substrats simples

Des composés organiques simples sont très souvent employés en laboratoire. Le plus utilisé est l'acétate [LEE 08] [ZHA 11b] en raison, entre autre, du fait qu'il s'agit du produit final de la décomposition de multiple sources de carbone complexes et de son inertie vis-à-vis de conversions microbiennes alternatives (fermentation et méthanogénèse) [PAN 10]. D'autres substrats comme le butyrate [LIU 05b], le formate [HA 08], le glucose [CHA 03], ... ont également fait l'objet de travaux de recherche.

Une étude de Chae a montré des rendements faradiques très différents selon le type de composés simples utilisé (72,3 % pour l'acétate, 43,0 % pour le butyrate, 36,0 % pour le propionate et 15,0 % pour le glucose) et associe ces résultats au caractère plus ou moins fermentescible des substrats utilisés [CHA 09].

Bien que très utiles pour comprendre les mécanismes à la base de la conversion énergétique au sein des PACMs et optimiser leurs performances, les substrats simples, que certaines équipes de chercheurs n'hésitent pas à qualifier d'"eaux usées artificielles", ont une composition très éloignée de celle des substrats que l'on peut retrouver dans les environnements naturels [GUD 16]. Des études ont ainsi été réalisées avec des sources complexes de matière organique plus représentatives des résultats que l'on pourrait obtenir avec des PACMs implantées à des échelles industrielles.

1.4.3.2 Substrats complexes

Divers effluents naturels ont été identifiés comme substrats potentiels de PACMs (eaux usées domestiques [LIU 04b] [RAB 05b] [MIN 04], effluents industriels issus de la transformation d'aliments [BEH 10] [CER 10] [FEN 08], effluents issus d'usines de recyclage de papier [HUA 08], fumier animal [MIN 05], ...)

Le rendement faradique et la puissance générée en alimentant les PACMs avec des substrats complexes sont de manière générale très inférieurs à ceux que l'on peut obtenir avec des substrats simples [AN 16].

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

Même s'il n'est pas forcément aisé de comparer les résultats obtenus avec des substrats aussi différents, Liu a montré la génération d'une puissance deux fois supérieure à celles obtenues avec des eaux usées lorsque de l'acétate est utilisé [LIU 09b]. Heidrich a montré quant à lui l'obtention de rendements faradiques de 54,5 % avec de l'acétate contre seulement 10,7 % avec des eaux usées [HEI 18].

1.4.3.3 Influence de la concentration en substrat

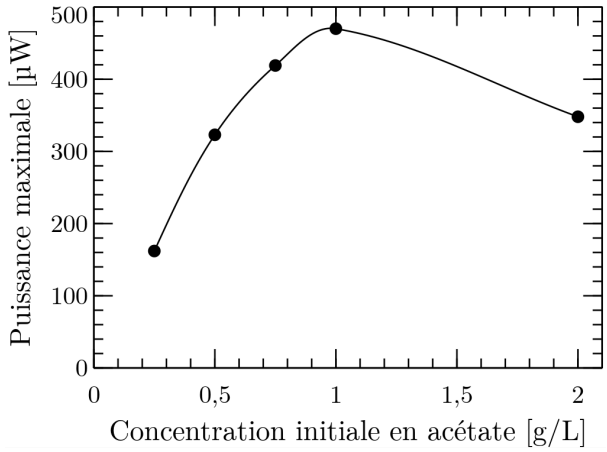


FIGURE 1.18 – Influence de la concentration initiale en acétate, d'après [KHA 16].

En plus de la nature même du substrat utilisé, la concentration en substrat influe sur les performances de la PACM. De nombreuses études ont montré une loi de type saturation entre la puissance générée et la quantité de substrat ajoutée initialement dans le réacteur [LIU 05b] [MIN 05] [CHE 11b].

Cheng a montré que ce paramètre affectait essentiellement les performances de l'anode [CHE 11b].

La Figure 1.18 résume les travaux de Khaled [KHA 16] dans lesquels une augmentation de la puissance est corrélée avec l'augmentation de la concentration en acétate jusqu'à une valeur de 1 g/L, au-delà de laquelle l'ajout d'acétate en trop grande quantité semble inhiber l'activité bactérienne [SHE 94].

Min a également mis en évidence un impact de la concentration en substrat sur le rendement faradique avec des valeurs de 26 % à 494 mg/L contre seulement 10 % à 4470 mg/L, à cause vraisemblablement d'une période plus longue pour dégrader la matière organique contenue dans le réacteur, ce qui favorise le transfert d'oxygène au sein du réacteur et engendre des pertes par réactions aérobies [MIN 05].

1.4.4 Électrolyte

Les paramètres physico-chimiques de l'électrolyte ont une importance prépondérante sur les performances des PACMs.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

1.4.4.1 Influence de la température

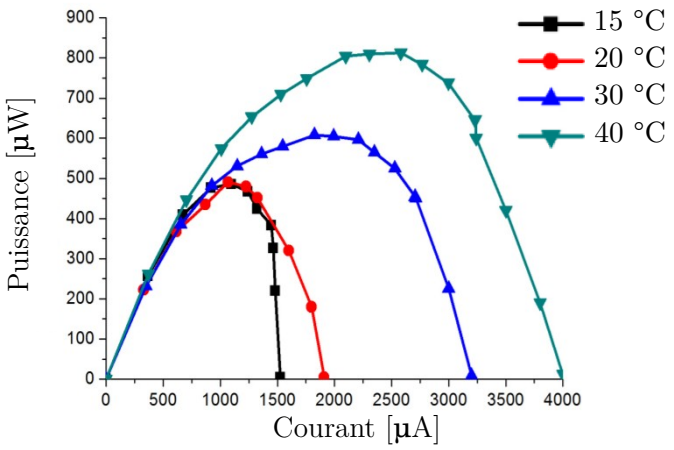


FIGURE 1.19 – Influence de la température, d'après [KHA 16].

Les PACMs sont des systèmes bioélectrochimiques qui présentent le très grand avantage d'être effectifs dans une gamme de température relativement large.

Les changements de température affectent la cinétique (énergie d'activation, mécanismes de transfert de masse, conductivité de l'électrolyte,...) et la thermodynamique (énergie libre de Gibbs, potentiel des électrodes,...) des réactions qui ont lieu au sein des PACMs [DEG 12a].

En fonction de la température de l'électrolyte, le type de bactéries qui vont participer à l'électrogénèse ne sera pas le même (bactéries psychrotrophes pour des températures allant de 25 à 30 °C, mésophiles de 30 à 45 °C, ...) [POC 12a].

Ce paramètre physique joue donc un rôle crucial sur les performances des PACMs.

Larrosa-Guerrero a testé des PACMs sur une plage de 4 à 35°C et relevé leurs performances en terme de taux d'abattement de la DCO, de rendement faradique et de puissance développée [LAR 10]. Ses essais ont montré que l'augmentation de la température induit une amélioration du taux d'abattement de la DCO couplé en contrepartie avec une diminution du rendement faradique et ce, à cause d'un accroissement de l'activité méthanogène au sein du réacteur.

La hausse de la température conduit également à une augmentation de la puissance délivrée par la pile. Ce dernier point a été repris dans les travaux de thèse de Firas Khaled où des PACMs à un compartiment ont été testées à des températures de 15, 20, 30 et 40 °C. Les résultats sont illustrés à la Figure 1.19. Les valeurs de puissance maximale passent de 485 μW à 15 °C à 812 μW à 40 °C à cause très probablement d'une augmentation de l'activité biologique et d'une diminution des pertes par transport de masse [KHA 16].

Les études de Ahn complètent ces conclusions en montrant que cet effet de la température est dépendant du type de substrat utilisé et semble plus marqué pour les sources de carbone complexes telles que les eaux usées naturelles [AHN 10].

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

1.4.4.2 Influence du pH

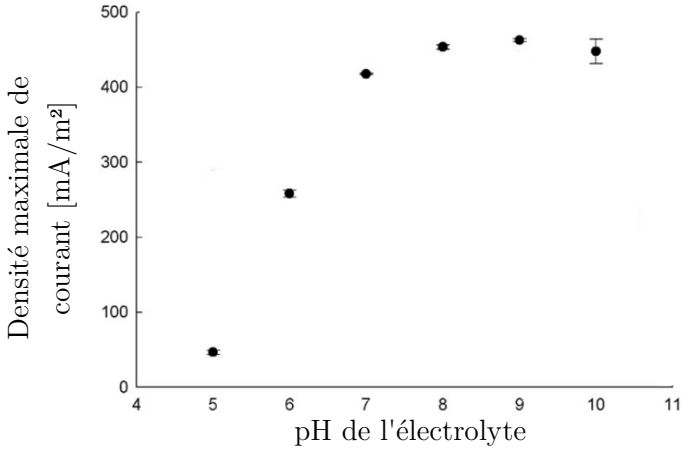


FIGURE 1.20 – Influence du pH, d'après [HE 08].

Un problème majeur des PACMs à 2 compartiments est l'apparition d'une différence de pH très marquée entre les deux compartiments [JAD 09]. Gil a ainsi relevé dans une PACM initialement alimentée avec un électrolyte de pH neutre, une acidification importante du compartiment anodique, dont le pH diminue jusqu'à une valeur de 5,4 et à l'inverse une alcalinisation du compartiment cathodique avec des valeurs de pH égales à 9,5. Ces résultats, accompagnés d'une chute des performances électriques des PACMS, semblent découler d'une conductivité ionique de l'électrolyte insuffisante ainsi que d'une faible perméabilité de la membrane échangeuse de protons qui induit une accumulation d'ions H^+ à l'anode et qui perturbe le métabolisme des bactéries exoélectrogènes et limite la réduction de l'oxygène à la cathode à cause justement d'un manque de protons H^+ [GIL 03]. L'utilisation de PACMs à un compartiment permet de restreindre cet effet.

Les conclusions de diverses études s'accordent pour définir un optimum de pH, pour les PACMs, dans la gamme 8-10 [HE 08] [PUI 10] [TRE 17], comme illustré par la Figure 1.20. Le pH influençant les performances des deux électrodes, ce résultat apparaît comme le meilleur compromis entre une activité bactérienne certes limitée par le pH alcalin de la solution, puisqu'elle est maximale aux alentours d'un pH neutre [HE 08], et la réduction de l'oxygène à la cathode favorisée, d'un point de vue thermodynamique, par des pH élevés [PUI 10] [ROZ 06].

Récemment, Margaria a aussi montré un impact considérable du pH de l'électrolyte sur la morphologie du biofilm anodique [MAR 17] et une diminution très nette de l'activité métabolique à des valeurs inférieures à 5,5 ou supérieures à 10.

Des gradients de pH apparaissent également à la surface-même des électrodes [BEY 12] et sont causés par des limitations du transport ionique au sein des PACMs [OLI 16b]. Une acidification locale de l'anode par accumulation d'ions H^+ peut donc avoir lieu et s'avérer néfaste aux bactéries. Ce phénomène peut être en partie inhibé en ajoutant dans l'électrolyte un tampon phosphate en très forte concentration qui va faciliter le transport des protons hors du biofilm [TOR 08].

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

Ce type de tampon phosphate est d'ailleurs très couramment utilisé dans les PACMs de laboratoire pour stabiliser le pH de l'électrolyte [SUN 14].

1.4.4.3 Influence de la conductivité

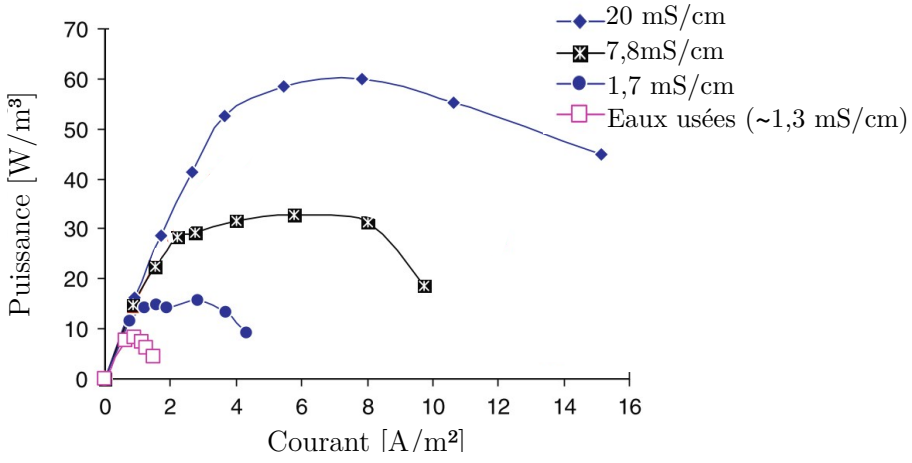


FIGURE 1.21 – Influence de la conductivité, d'après [CHE 11b].

De nombreuses études ont montré une hausse significative de la puissance avec l'augmentation de la conductivité de l'électrolyte [NAM 10] [FEN 08] [LIU 05a].

Cheng a par exemple montré dans ses travaux une augmentation de 16 W/m^3 à 60 W/m^3 lorsque la conductivité passe de 1,7 mS/cm, (valeur proche de celles que l'on retrouve pour des eaux usées naturelles, de l'ordre de ≈1 mS/cm [ROZ 08]) à 20 mS/cm grâce à l'ajout de $NaCl$ au sein de l'électrolyte [CHE 11b] (Figure 1.21).

Ce résultat est la conséquence directe d'une diminution de la résistance interne de la PACM et plus particulièrement de sa résistance ohmique, en témoigne l'équation 1.10 :

$$\Delta V = \frac{L.I}{\sigma} \tag{1.10}$$

où ΔV représente la perte de tension induite par la résistance ohmique de l'électrolyte, en Volt, L, la distance inter-électrodes, en cm, I la densité de courant, en A/m^2, et σ la conductivité de l'électrolyte, en S/cm [HEI 06].

Aaron a également précisé que cette augmentation de la conductivité a principalement un effet sur la résistance de la cathode car elle peut être attribuée à une augmentation du transport ionique au sein de l'électrolyte [AAR 10].

Augmenter la conductivité de l'électrolyte pourrait donc apparaître comme un moyen efficace d'améliorer les performances des PACMs, or la plupart des microorganismes qui constituent le biofilm anodique ne se développent que dans des milieux de faible conductivité. Les PACMs sont ainsi contraintes de fonctionner avec des conductivités limitées et surtout très inférieures aux valeurs de conductivité que l'on peut retrouver dans des systèmes électrochimiques abiotiques conventionnels, comme par exemple les piles à combustible conventionnelles dont la conductivité ionique typique est supérieure d'un ordre

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

de grandeur [OLI 17a]. La conductivité ionique au sein des PACMs apparaît donc comme une limitation importante, difficile à surpasser.

1.4.5 Résistance externe

La résistance appliquée dans le circuit externe, R_{ext}, permet de contrôler le ratio entre la tension aux bornes de la PACM et la quantité de courant générée par cette dernière [AEL 08b]. En modifiant R_{ext}, on modifie le potentiel de l'anode, ce qui revient à modifier l'énergie libre de Gibbs disponible pour les bactéries qui est proportionnelle au nombre d'électrons transférés à l'électrode et à la différence de potentiel entre le potentiel de l'anode et le potentiel redox du substrat [THA 77b]. Plus cette différence de potentiel sera élevée, plus le gain d'énergie pour les bactéries sera important [AEL 08b].

Appliquer une résistance faible dans le circuit externe a donc pour conséquence d'augmenter le potentiel à l'anode et donc de favoriser le transfert électronique à l'électrode, synonyme d'une augmentation du courant débité par la pile. En contrepartie, cela induit une diminution de la différence de potentiel entre les deux électrodes [AEL 08b] et donc une diminution de la puissance générée par la PACM. A l'inverse, appliquer une résistance trop élevée permet d'obtenir une tension aux bornes de la PACM élevée mais inhibe le transfert électronique à l'anode et des phénomènes de fermentation peuvent même devenir plus avantageux énergétiquement pour les bactéries [POC 12a].

Il est ainsi nécessaire de déterminer le meilleur compromis entre un courant généré important et une tension aux bornes de la PACM élevée [RIM 14]. Cet optimum correspond au point où R_{ext} se rapproche de la résistance interne de la PACM, R_{int}, ce qui sera développé plus en détails dans le paragraphe 3.2.2.3. [SEV 15].

En plus d'avoir une influence sur la puissance, R_{ext} semble avoir un impact non négligeable sur le taux d'abattement de la DCO et le rendement faradique de la pile, CE [JAD 09]. Kim a noté une diminution beaucoup plus rapide de la DCO au sein de la PACM lorsque la résistance externe est faible, à cause du fait que le transfert électronique au sein du circuit externe est favorisé [KIM 16]. Mais le CE est également amélioré lorsque R_{ext} est faible à cause de conditions favorables aux bactéries exoélectrogènes et d'une réduction du temps nécessaire à l'abattement de la DCO, ce qui limite les pertes possibles de courant par des réactions parasites [ZHA 15].

Bien que la charge appliquée dans le circuit externe soit un paramètre dont l'influence est très souvent négligée et la valeur fixée la plupart du temps arbitrairement à 1 $k\Omega$, plusieurs études ont été menées pour déterminer l'impact de la valeur de R_{ext} appliquée lors de la formation du biofilm sur les performances électriques futures de la pile. Même si les conclusions sont assez diverses, toutes s'accordent pour confirmer l'idée que R_{ext} a une influence sur les mécanismes internes des PACMs. Ainsi, Aelterman a montré que plus les PACMs sont acclimatées avec des résistances faibles, plus les courants maximaux observés pendant le tracé des courbes de polarisation sont élevés car les phénomènes associés au transfert de masse ou aux limitations cinétiques sont réduits [AEL 08b].

De même, les travaux de Lyon ont montré l'influence de R_{ext} sur la structure du biofilm en fonction de la résistance imposée durant l'inoculation, mais n'observe aucun effet sur les valeurs de P_{max} obtenues lors des essais de polarisation [LYO 10]. À l'inverse, l'étude

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

de Zhang a montré elle aussi une modification du biofilm selon la charge externe mais qui conduit à une augmentation de P_{max} lorsque R_{ext} est équivalente à R_{int} [ZHA 11b].

L'effet de la résistance externe avec laquelle est acclimatée une PACM a aussi été évoqué comme cause potentielle d'overshoot qu'on peut relever lors des essais de polarisation. Ce point sera évoqué plus en détails dans la section 3.2.2.3. [HON 11].

Enfin, Pocaznoi a montré que l'inoculation d'un biofilm dans des conditions de circuit ouvert, qui conduit au développement d'un biofilm électroactif plus hétérogène et moins épais, pourrait être un moyen prometteur d'améliorer les performances des anodes microbiennes [POC 12d].

1.4.6 Cathode

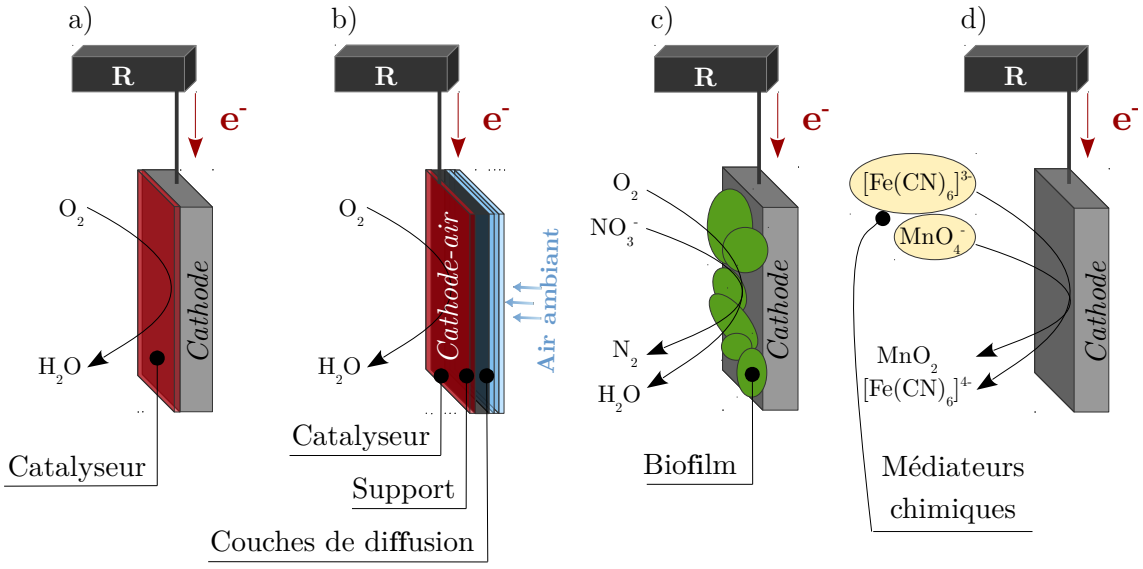


FIGURE 1.22 – Amélioration des cinétiques de réaction à la cathode ; a) par l'ajout d'une couche de catalyseur à la surface de l'électrode ; b) par l'utilisation de cathodes-air ; c) par le développement de biocathodes ; d) par l'ajout de médiateurs chimiques dans le compartiment cathodique, adapté de [RIS 08].

La réduction à la cathode a très souvent été rapportée comme étant le paramètre limitant au sein des PACMs [RIS 08]. Différentes approches ont été explorées afin d'améliorer les cinétiques électrochimiques à la surface de ces électrodes [ZHO 11].

1.4.6.1 Cathodes aqueuses (Figure 1.22 a))

La réduction de l'oxygène est la réaction cathodique la plus couramment utilisée au sein des PACMs car il s'agit d'un composé abondant, gratuit et qui est réduit sous forme H_2O [OH 04].

Les matériaux de cathode les plus communément employés sont le graphite et le carbone, sous forme de tissu, papier,... [ZHO 11] Néanmoins, les vitesses de réaction à la

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

surface de ces matériaux sont faibles et conduisent à une forte surtension d'activation qui limite les performances des PACMs [MUS 15].

L'ajout d'un *catalyseur* à la surface des électrodes permet d'améliorer les cinétiques de réduction de l'oxygène et ainsi d'augmenter considérablement les densités de courant produites par la PACM [WAT 08]. Le catalyseur le plus utilisé est le platine (Pt). Pham a montré que l'ajout de Pt à la surface d'une cathode en graphite permettait de multiplier par 3 les densités de courant par rapport à une électrode en graphite simple [PHA 04].

Toutefois, le Pt est un métal onéreux, sensible aux fluctuations de pH et confronté au problème d'empoisonnement lié à de nombreux composés présents dans les eaux usées, ce qui limite son utilisation pour des applications réelles. Des études ont été menées pour optimiser au mieux la quantité de Pt à utiliser. Cheng a ainsi montré que la diminution de la quantité de Pt ajoutée à la surface de cathode de 2 à 0,1 $mg.cm^{-2}$ ne diminue la puissance générée par la PACM que de 19 % [CHE 06c].

D'autres études ont montré l'efficacité de catalyseurs alternatifs nettement moins chers, comme les ions ferriques [PAR 02] [TER 07] [BIR 11], les oxydes de manganèse [LIE 15] [ZHA 09b] [KHA 17] [LI 11], les oxydes de cobalt [ZHA 06] [WU 11], ... sur les performances des PACMs.

Pour améliorer l'apport d'oxygène à la surface de la cathode, un bullage d'air, consommateur d'énergie, est très souvent utilisé dans les cellules à 2 compartiments. Les cathodes-air, dont l'une des faces est en contact direct avec l'air ambiant, ont été développées au sein des réacteurs à 1 compartiment pour pallier à ce problème [LIU 04a].

1.4.6.2 Cathode-air (Figure 1.22 b))

Les cathodes-air sont habituellement constituées d'un tissu de carbone sur lequel on vient ajouter des couches de diffusion et de catalyseur qui vont chacune avoir une influence sur les performances de ces cathodes [WAN 17] [MID 09].

Les couches de diffusion sont ajoutées sur la face de l'électrode en contact avec l'air ambiant. Généralement en polymère, elles sont perméables à l'air et imperméables à l'eau. Cheng a montré que leur nombre a une influence non négligeable sur les performances de la PACM [CHE 06a].

Le catalyseur recouvre quant à lui la face de l'électrode en contact avec l'électrolyte. Là encore, le plus utilisé est le platine. Mais des travaux ont également montré la possibilité d'utiliser du CoTMPP (cobalt tetramethylphenylporphyrin) [CHE 06c], du charbon actif [ZHA 09a], ... et les autres catalyseurs alternatifs précédemment cités.

Une étude de Sun a montré, dans les mêmes conditions opératoires, la génération d'une puissance de 340 mW/m^2 avec une cathode-air contre seulement 57 mW/m^2 avec une cathode aqueuse [SUN 16].

1.4.6.3 Biocathodes (Figure 1.22 c))

Le développement de micro-organismes au sein du compartiment cathodique est inévitable. À défaut de lutter contre leur prolifération, ces bactéries peuvent s'avérer bénéfiques au fonctionnement de la PACM car elles peuvent servir de catalyseur à la cathode [HE 06]

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

[JAN 13] [RAB 08]. On parle alors de *biocathodes* et contrairement aux cathodes *abiotiques* elles ne nécessitent pas l'ajout de catalyseurs chimiques.

Une classification des biocathodes est effectuée en fonction de l'accepteur final d'électrons qui peut être soit l'oxygène (biocathodes *aérobies*) soit des composés organiques ou minéraux dissous dans le milieu comme des nitrates ou des sulfates (biocathodes *anaérobies*). Dans ce dernier cas, les biocathodes peuvent alors être utilisées pour des applications de *dénitrification* [UCA 17].

1.4.6.4 Ajout de médiateurs chimiques (Figure 1.22 d))

Certaines études utilisent des médiateurs chimiques à la place de l'oxygène comme accepteur d'électrons [WAT 08]. Ils sont ajoutés à l'électrolyte du compartiment cathodique et jouent le rôle de navette entre les électrons issus de la cathode et l'accepteur final d'électrons [UCA 17] (cf paragraphe 1.2.3). Les cinétiques électrochimiques à la surface de la cathode sont souvent beaucoup plus rapides qu'avec l'oxygène, ce qui induit des performances électriques plus élevées [SUN 16]. Le médiateur chimique le plus courant est le ferriciyanide [WEI 12], qui est réduit sous la forme :

$$Fe(CN)_6^{3-} + e^- \longrightarrow Fe(CN)_6^{4-}$$

Les travaux de Oh ont ainsi montré une augmentation de 50 à 80 % de la puissance maximale avec l'utilisation de ferriciyanide par rapport à une cathode aqueuse saturée en oxygène ou une cathode-air revêtue de platine [OH 04].

Toutefois, le ferricyanide est un composé toxique, qui a besoin d'être remplacé régulièrement au sein de l'électrolyte car sa régénération par l'oxygène est très lente et qui peut empoisonner l'anode en diffusant à travers la membrane, ce qui le limite à des études en laboratoire [RIS 08].

L'utilisation d'accepteurs d'électrons alternatifs à la cathode pourrait permettre d'étendre considérablement le domaine d'application des PACMs [UCA 17]. Récemment, étant donné les difficultés des PACMs à s'imposer comme procédé de traitement des eaux usées, d'innovantes recherches ont été menées sur l'utilisation des systèmes bioélectrochimiques pour éliminer certains polluants environnementaux comme le nitrate ou certains métaux lourds tels que le cuivre [TAO 11], le fer et le mercure [WAN 11].

1.4.7 Anode

Le matériau d'anode a une influence prépondérante sur la formation du biofilm électroactif et le transfert électronique à sa surface [DU 07]. Présentant des cinétiques électrochimiques encore faibles et un prix élevé au regard des performances obtenues, de très nombreuses recherches portent sur l'optimisation de cet élément-clé des PACMs.

1.4.7.1 Caractéristiques essentielles des anodes

L'anode d'une PACM se doit de répondre à certains critères, à savoir [HIN 17] [KUM 13] :

— être biocompatible ;

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

— présenter une conductivité électrique élevée ;
— favoriser le transfert électronique entre le biofilm et le matériau d'anode ;
— présenter une surface spécifique importante ;
— avoir une géométrie qui limite son encrassement ;
— résister à la corrosion ;
— avoir des propriétés mécaniques adéquates ;
— être facile à mettre en forme ;
— être stable dans le temps ;
— être peu chère.

1.4.7.2 Anodes en carbone traditionnelles

Parce qu'elles répondent à bon nombre des critères précédemment évoqués, les anodes en carbone sont extrêmement utilisées dans le domaine des PACMs (90 à 95 % des articles) [MUS 15]. On les retrouve sous diverses formes : barre de carbone, papier de carbone, plaque de graphite, tissu de carbone, feutre de carbone, granule de graphite, carbone vitreux réticulé, brosse de carbone [ZHO 11] [LOG 07b] [LIU 13],... Récemment des anodes en matériaux naturels carbonisés comme du carton, des tiges de maïs, des champignons ou même encore du bambou, sont apparus comme des alternatives écologiques et bon marché prometteuses [**?**]. La Figure 1.23 présente des photographies d'anodes à base de carbone couramment employées.



FIGURE 1.23 – Anodes en carbone couramment utilisées dans le domaine des PACMs.

Même si ces matériaux présentent un intérêt certain, ils montrent néanmoins quelques inconvénients majeurs.

Certaines anodes en carbone sont en effet relativement fragiles (comme le papier de carbone), chères (comme les brosses de carbone, le tissu de carbone ou le carbone vitreux réticulé), présentent de faibles surfaces spécifiques (comme les barres et les plaques de graphite), ont une résistance interne élevée (comme le le carbone vitreux réticulé) ou alors

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

sont sensibles au biofouling (comme les granules de graphite ou le feutre de carbone) [SAN 17].

Ajouté à cela, le carbone est un matériau modérément conducteur, *i.e.* présentant une résistivité électrique relativement élevée, comparé à d'autres matériaux, et particulièrement les métaux [WEI 11]. Pour des essais en laboratoire, ce point ne pose pas véritablement de problème mais à une échelle plus importante, l'utilisation de carbone pourrait devenir problématique.

1.4.7.3 Anodes métalliques

Avec une conductivité électrique de 2 à 3 ordres de grandeur supérieure à celle du carbone, les métaux peuvent également être utilisés comme matériaux d'anode.

Néanmoins, seuls les métaux électrochimiquement inertes peuvent être utilisés au sein des PACMs car ils doivent résister à la corrosion.

Dans son étude, Baudler a ainsi comparé les performances de divers métaux nobles (or, argent, platine) ou ayant la faculté de se passiver (acier inoxydable, titane, nickel, cuivre) comme matériaux d'anode [BAU 15]. Ses essais ont montré des densités de courant de 1175 $\mu A/cm^2$ et 1119 $\mu A/cm^2$ pour, respectivement, l'or et l'argent contre seulement 984 $\mu A/cm^2$ avec une électrode en graphite placée dans les mêmes conditions opératoires mais des prix en inadéquation avec les critères requis d'une anode de PACM. Les matériaux qui se passivent présentent quant à eux des prix beaucoup plus abordables mais la couche d'oxydes qui protège le matériau semble avoir un effet délétère sur les performances et semble jouer le rôle de barrière entre le biofilm électroactif et le matériau d'anode. Les performances de l'acier inoxydable et du titane, de respectivement 674 $\mu A/cm^2$ et 384 $\mu A/cm^2$ apparaissent donc plus faibles mais ce type de matériau mériterait davantage d'attention.

La Figure 1.24 résume les résistivités électriques et le prix au kilogramme de divers matériaux d'anodes métalliques et du carbone.

L'objectif est d'utiliser des matériaux présentant des résistivités électriques et des prix les plus faibles possibles [ASE 17].

Diverses études se sont penchées également sur la *modification* des matériaux d'anode pour optimiser les performances des PACMs.

1.4.7.4 Modification des anodes

L'optimisation des anodes microbiennes peut se faire à plusieurs échelles en passant aussi bien par des traitements de surface qui vont favoriser l'adhésion bactérienne que par l'élaboration d'architectures 3D qui augmentent la surface spécifique d'électrode [SMI 18] [XIE 15] [SAN 17]. Ces mécanismes sont décrits en détails dans la revue de Guo [GUO 15].

Modification à l'échelle de la bactérie (Figure 1.25) L'adhésion bactérienne peut être favorisée en optimisant la chimie de surface, *i.e.* en générant des surfaces chargées positivement, en augmentant le caractère hydrophile du matériau, en créant des groupes

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

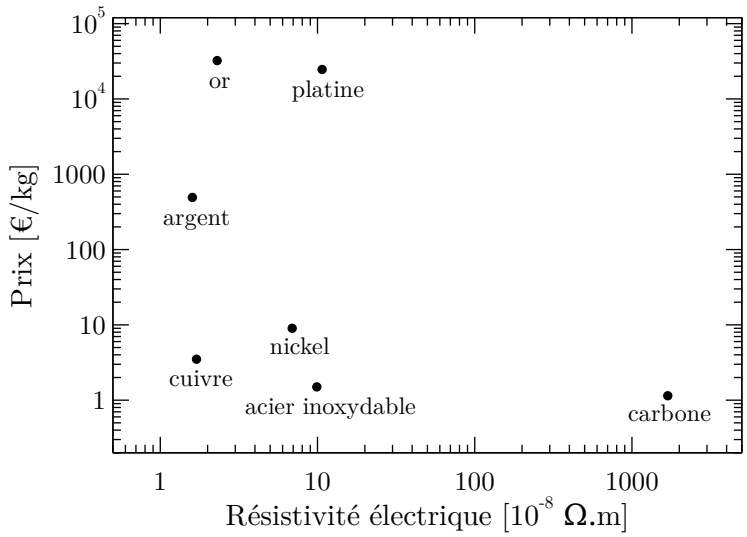


FIGURE 1.24 – Résistivité électrique (à 25 °C) et coût des divers matériaux d'anodes métalliques et du carbone, d'après *Goodfellow*, *London Métal Exchange* consulté en juin 2018, et *http ://northerngraphite.com/graphite-pricing/*.

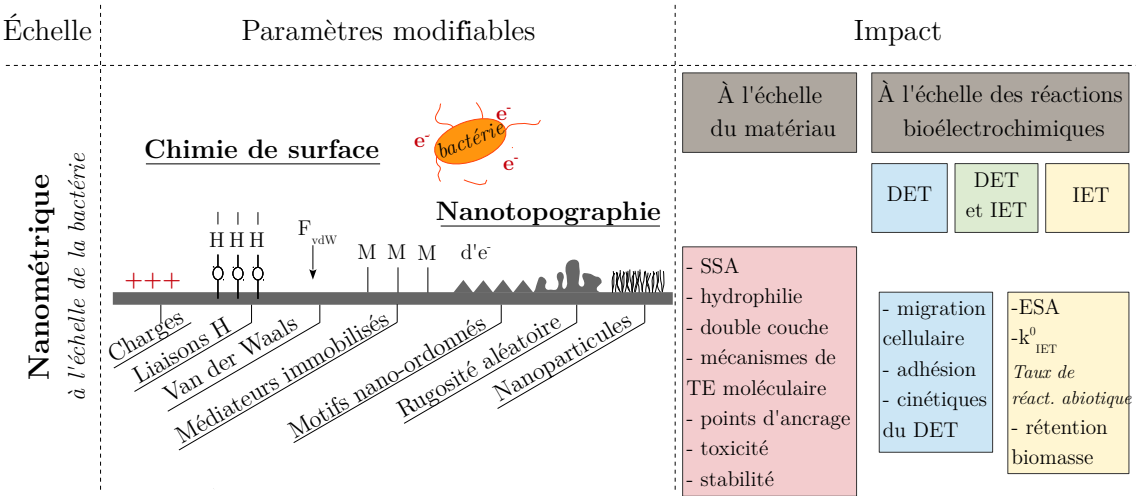


FIGURE 1.25 – Modification à l'échelle de la bactérie, adapté de [GUO 15].

fonctionnels oxygène ou azote à la surface ou encore en immobilisant des médiateurs redox sur l'anode.

L'attachement des bactéries peut aussi être facilité en modifiant la nano-topographie de l'électrode par des structurations ordonnées ou aléatoires ou le dépôt de nanoparticules.

Différents traitements chimiques (attaque avec des acides [FEN 10], traitements à l'ammoniac [LOG 07b],...), revêtements de surface (dépôt de nano-tubes de carbone [ELM 17] [HOU 14], de couches de polymères conducteurs [HID 16]...), traitements électrochimiques (oxydation électrochimique) et traitements thermiques (oxydation à haute température [LED 15],...) ont également été rapportés, affectant à la fois la chimie de surface et la

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

topologie de l'anode.

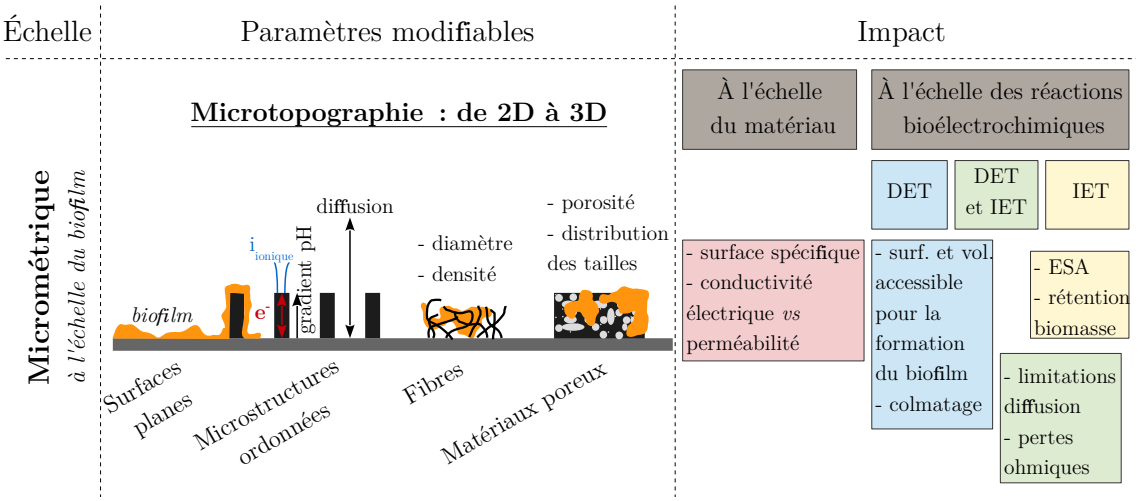


FIGURE 1.26 – Modification à l'échelle du biofilm, adapté de [GUO 15].

Modification à l'échelle du biofilm (Figure 1.26) Utiliser des anodes 3D semble être un moyen aisé d'augmenter les performances en augmentant drastiquement la surface spécifique d'interaction entre le biofilm et le matériau d'électrode [HIN 17] [SON 17] [XIE 15]. Des mousses, des brosses et des feutres ont ainsi montré leur efficacité [KET 14] [XIE 12b] [XIE 12a] [TOM 16].

Néanmoins, les dimensions intrinsèques de ce type d'électrode joue un rôle prépondérant. Des pores par exemple trop petits conduisent à des problèmes de colmatage qui, à long terme, induisent une colonisation partielle de la surface d'électrode, l'apparition de gradients de pH et des pertes par transfert de masse (diffusion) [HOU 14].

Modification à l'échelle du process (Figure 1.27) A l'échelle de la PACM, l'agencement de l'anode doit limiter les problèmes de biofouling. La distance inter-anodes dans le cas de systèmes en stack, le flux imposé dans le compartiment anodique, ... sont autant de paramètres qui vont influer sur les performances anodiques.

1.4.7.5 Focus sur l'utilisation d'acier inoxydable comme matériau d'anode dans le domaine des PACMs

À la vue du graphe 1.24 l'acier inoxydable apparaît comme un matériau d'électrode prometteur dans le domaine des PACMs. Il présente en effet un excellent compromis prix/résistivité électrique en plus de propriétés mécaniques élevées, d'une mise en forme aisée et d'une stabilité importante dans le temps [SON 18].

L'acier inoxydable est d'ailleurs souvent utilisé comme matériau de collecteurs de courant.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

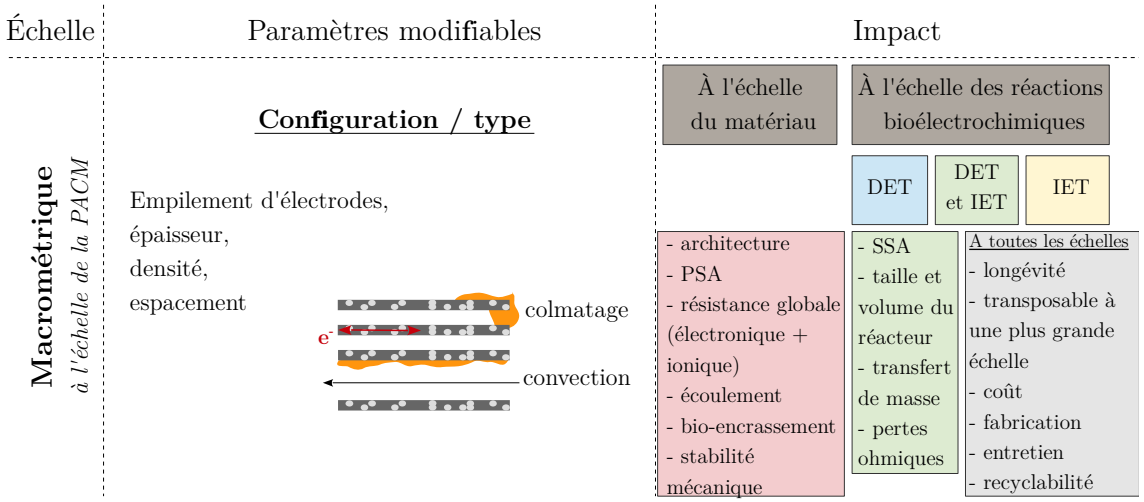


FIGURE 1.27 – Modification à l'échelle du process, adapté de [GUO 15].

Les premiers travaux rapportant l'utilisation de ce matériau pour la fabrication d'électrodes sont ceux de Dumas, au sein de piles benthiques [DUM 07a]. Des densités de courant de 20,5 A/m^2, soit 25 fois supérieures à celles obtenues avec des cathodes en graphite dans les mêmes conditions opératoires, avaient été obtenues avec des biocathodes en acier inoxydable [DUM 08a]. Une autre étude du même auteur a montré également que les bioanodes en acier inoxydable ont quant à elles un comportement complexe qui peut être en partie contrôlé par les propriétés électrochimiques et semi-conductrices des couches d'oxydes qui se forment à sa surface [DUM 08b].

Ces conclusions ont par la suite été confirmées par les études d'Erable, qui a montré la compétitivité de bioanodes en acier inoxydable dans des conditions électrochimiques maîtrisées et l'obtention de densités de courant de 8,2 A/m^2 [ERA 09] et de Pocaznoi, qui a relevé des densités de courant de 20,6 A/m^2 [POC 12b].

Malgré ces travaux encourageants, l'acier inoxydable "brut" reste encore très peu étudié dans le domaine des PACMs à cause de son manque de biocompatibilité avec les espèces électricigènes [ZHE 15], de la faible conductivité électrique de sa couche passive [GUO 16], de la diminution de sa résistance à la corrosion en présence d'un biofilm [GUE 14] [HOU 14] ou bien encore du possible caractère bactéricide du chrome entrant dans la composition de ces alliages [PEN 16],... qui lui sont parfois reprochés.

Consécutivement à ces observations de nombreux procédés ont ainsi été proposés pour améliorer le transfert électronique à la surface des anodes en acier inoxydable, comme des traitements thermiques [LAM 11] [LED 15], des attaques chimiques [PEN 16], le dépôt de polymères conducteurs [LIA 17] [SON 18] ou de carbone [GUO 16] [HOU 14] [LIA 17] [PEN 16] [ZHE 15],...

Néanmoins, tous ces traitements de surface semblent difficilement applicables à grande échelle car trop chers et/ou trop complexes.

Il apparaît donc primordiale de développer des électrodes performantes et bon marché en se tournant notamment vers le développement de structures 3D, qui permettent d'aug-

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

menter la surface disponible pour la formation du biofilm, comme des feutres [HOU 14], des mousses [KET 14] ou même des laines [SON 18] d'acier inoxydable.

1.5 Bilan et positionnement de l'étude

Ce premier chapitre aura été l'occasion de présenter le principe de fonctionnement des PACMs qui permettent de convertir en électricité une partie de l'énergie contenue dans des substrats biodégradables et ce, grâce au développement de biofilms électroactifs.

L'exposé des considérations thermodynamiques sur lesquelles reposent ces systèmes bioélectrochmiques aura également permis de mettre en exergue les différentes pertes que l'on peut retrouver en leur sein et qu'il convient de limiter.

La présentation de chacun des éléments qui constituent les PACMs aura justement permis d'identifier l'influence de multiples paramètres sur leurs performances ($S_{électrode}$, paramètres physico-chimiques de l'électrolyte, substrat utilisé...). Néanmoins les diverses études publiées sur le sujet ne permettent pas de déterminer des tendances "générales" qui pourraient permettre de prédire les puissances débitées par les PACMs en fonction des paramètres choisis. Les résultats électriques semblent être conditionnés vraisemblablement par la combinaison de plusieurs paramètres et des processus plus globaux qui sont souvent négligés.

Après maintenant une vingtaine d'années de développement, les PACMs, qui avaient enthousiasmé la communauté scientifique à leurs débuts, n'ont toujours pas dépassé le stade de la commercialisation, à cause d'un coût trop important au regard de performances encore très limitées. Pour illustrer ce fait, la Figure 1.28 montre l'évolution des densités de puissances obtenues depuis 1999. Bien que des progrès très rapides aient été réalisés au début des années 2000, avec notamment la découverte du principe de transfert direct d'électrons et l'essor des cathodes-air, depuis 2008, les performances des PACMs semblent stagner autour de quelques W/m^2, avec l'une des meilleures densité de puissance observée par l'équipe d'Oliot en 2017 égale à 6,4 W/m^2.

Depuis une dizaine d'années, la tendance, concernant les anodes, est à proposer de nouveaux matériaux toujours plus complexes, pour tenter d'améliorer le transfert électronique à leur surface et ce, souvent au détriment du coût. Ces études permettent d'en apprendre davantage sur les mécanismes qui régissent le développement des biofilms électroactifs. Toutefois, elles sont obtenues dans des conditions électrochimiques ultra-optimisées qui ne sont pas représentatives des performances que l'on obtiendrait en conditions réelles d'utilisation et sont souvent difficilement applicables à des échelles dépassant celle des essais de laboratoire.

Dans cette thèse, nous avons donc pris le parti de développer des anodes qui ne permettront non pas d'obtenir les meilleures densités de puissances jamais observées, mais qui seront simples, bon marché, durables et transposables à des échelles industrielles.

Notre choix s'est porté sur l'acier inoxydable, sous forme de fil enchevêtré, qui peut apparaître, par bien des aspects, comme un matériau prometteur pour le développement d'anodes de PACMs.

Les prochains chapitres présenteront ainsi la fabrication, la caractérisation et l'intégra-

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

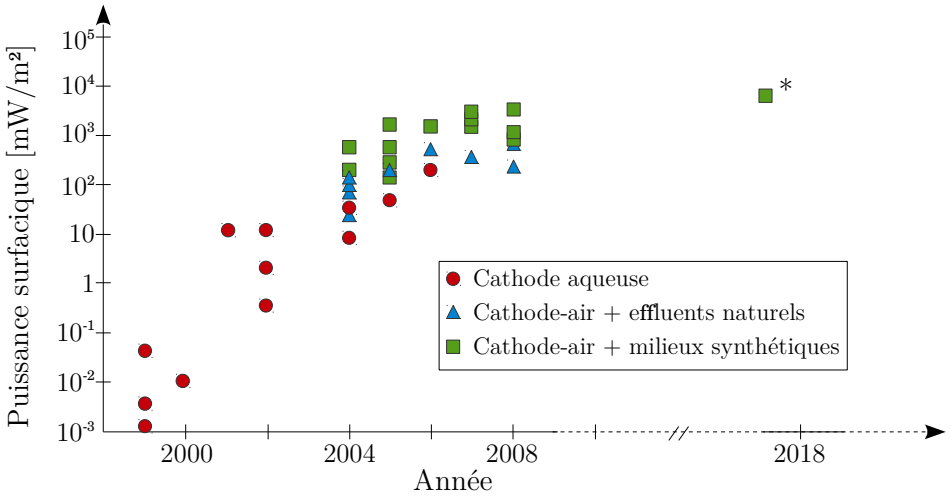


FIGURE 1.28 – Évolution des densités de puissance obtenues avec les PACMs, adapté de [LOG 06b] et [LOG 09], *[OLI 17b].

tion au sein de réacteurs de PACMs de ces anodes, inédites à notre connaissance.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

Chapitre 2

Développement d'anodes en enchevêtrement de fil d'acier inoxydable

Ces travaux de thèse portant sur l'évaluation de l'efficacité d'anodes en acier inoxydable au sein de PACMs, le procédé de fabrication de ces électrodes sera détaillé dans une première partie.

Leurs caractéristiques morphologiques mais également leurs propriétés mécaniques seront ensuite présentées en vue de mieux les comprendre et de les corréler avec les performances électriques des cellules testées.

Sommaire

2.1 Fabrication des anodes 43
2.1.1 Matériau utilisé 43
2.1.2 Mise en forme des anodes 43
2.2 Caractérisation mécanique et microstructurale des anodes 45
2.2.1 Caractérisation mécanique par essais de compression oedométrique . . 45
2.2.2 Caractérisation microstructurale par tomographie à rayons X 52
2.2.3 Corrélation entre propriétés mécaniques et microstructure, influence de divers paramètres d'enchevêtrement 56
2.2.4 Taille des pores 61
2.3 Résumé et principales conclusions 66

Avec des attentes de plus en plus exigeantes dans le domaine des matériaux, une nouvelle classe de matériaux s'est développée ces dernières années, les matériaux *architecturés*. Ils permettent d'obtenir, en assemblant plusieurs matériaux ou bien en jouant avec l'architecture d'un matériau, des combinaisons de propriétés qu'elles soient mécaniques, acoustiques, thermiques, ou bien encore électromagnétiques jusqu'alors inaccessibles avec les matériaux conventionnels. Ce concept, développé par Mike Ashby, est illustré à la Figure 2.1 où l'objectif de l'élaboration de nouveaux matériaux pour atteindre des domaines de propriétés inexistants avec les matériaux seuls est symbolisé par la flèche rouge.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

À titre d'exemple, on peut citer le développement innovant de structures sandwiches qui permettent d'associer légèreté et rigidité en flexion ou de câbles qui associent rigidité axiale et flexibilité transverse [BRÉ 13].

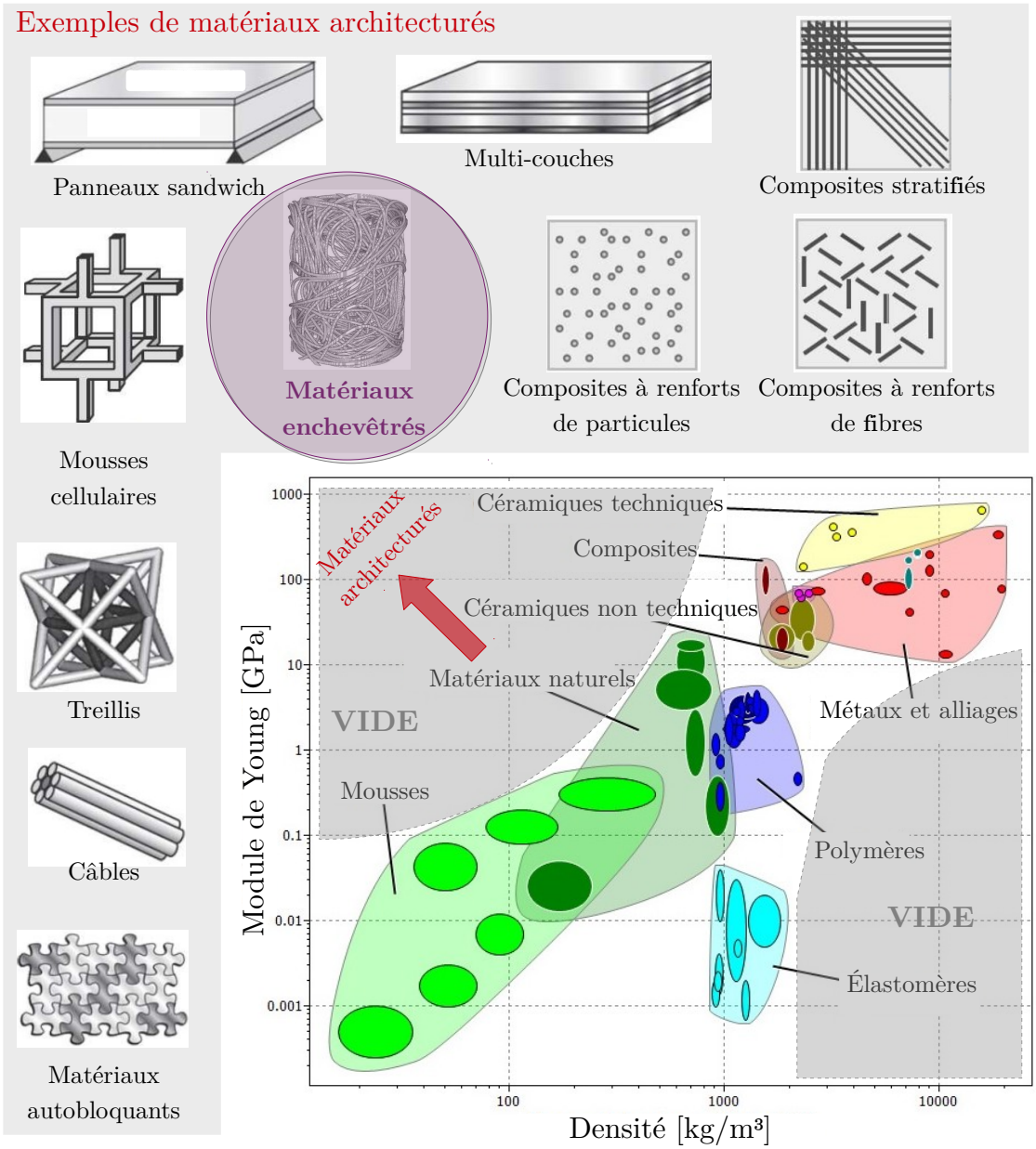


FIGURE 2.1 – Développement des matériaux architecturés pour combler les vides des cartes de sélection des matériaux, adapté de [ASH 13].

Parmi le développement de ces nouveaux matériaux sur mesure, les *matériaux enchevêtrés* commencent à attirer de plus en plus l'attention des chercheurs [GAD 15b]. Leur grande porosité, qui leur confère leur légèreté, la grande polyvalence dans le choix des

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

matériaux et de l'architecture qu'ils proposent, leur rigidité et leur résistance mécanique élevées, leur flexibilité, leurs capacités d'amortissement et d'absorption d'énergie mais également leur simplicité de production et leur coût très faible en font en effet des matériaux prometteurs [MEZ 09].

Axe de recherche encore marginal, quelques études ont été menées sur des matériaux enchevêtrés naturels (laine, coton, fibres de bois,...) ou artificiels (laine d'acier, fibres de verre ou de carbone, fils de NiTi,...) et ont permis de montrer leur intérêt dans des applications d'échangeurs thermiques [GOL 08], d'isolation [ZHA 09c], de filtration, d'amortissement des vibrations [COU 12a] ou même d'implants médicaux [HE 12] [JIA 14].

Bien que cet aspect soit très minoritaire dans la thèse, nous avons souhaité étudier, pour encore mieux les comprendre, les relations microstructure/propriétés de ces matériaux nouveaux. Les travaux qui suivent font suite à ceux de Loïc Courtois au sein du laboratoire MATEIS, qui s'était intéressé à ce type de matériaux pour notamment des applications d'absorption des vibrations dans le domaine aéronautique [COU 12a]. Cette partie est donc une synthèse entre nos résultats et ceux de Courtois.

2.1 Fabrication des anodes

2.1.1 Matériau utilisé

Les anodes utilisées durant cette étude sont toutes composées d'un monofilament d'acier inoxydable 304L, de type austénitique, dont la composition chimique (en % massique) est résumée ci-après :

C	Cr	Ni	Mn	P	S	Si
0,035	17-20	8-11	2	0,04	0,03	0,75

Tableau 2.1 – Composition chimique de l'acier inoxydable 304L (en % massique) d'après [MÉT 18].

C'est grâce à l'ajout de chrome en quantités importantes, qui provoque à la surface du matériau la formation d'une couche d'oxydes protectrice, appelée *couche passive*, que l'alliage présente d'excellentes propriétés de résistance à la corrosion, très intéressantes pour des applications dans les PACMs. Le nickel est également présent en quantités non négligeables afin d'améliorer les propriétés mécaniques et en particulier la ductilité du matériau ainsi que sa résistance à la corrosion, aussi accrue grâce à l'ajout de molybdène [UGI 18].

2.1.2 Mise en forme des anodes

Les anodes sont mises en forme par compression oedométrique, *i.e.* le fil est tout d'abord enchevêtré manuellement de façon à former une pelote (Figure 2.2 a)) qui est ensuite placée dans une matrice en PTFE où un piston, manœuvré par une machine de compression, vient comprimer le fil (Figure 2.2 b)).

Le diamètre du fil ainsi que sa longueur étant parfaitement connus, la surface développée d'anode, ou *surface active*, est une donnée simple à déterminer :

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

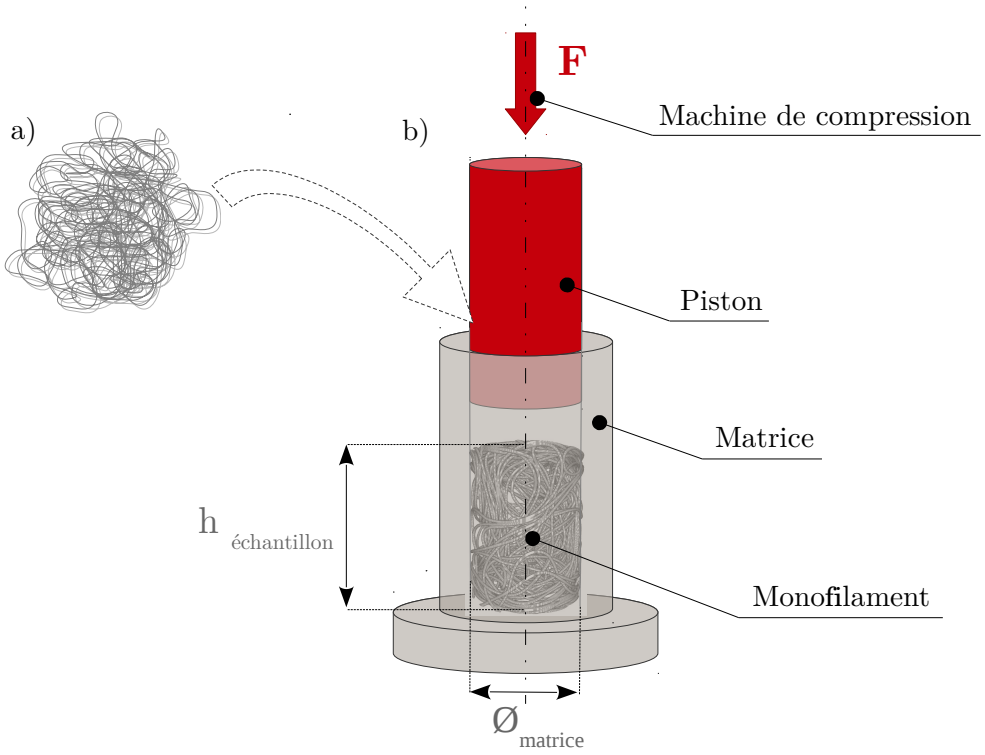


FIGURE 2.2 – Mise en forme des anodes ; a) préformage manuel ; b) compression oedométrique.

$$S_{active} = 2\pi \times \frac{d_{fil}}{2} \times l_{fil} \tag{2.1}$$

où d_{fil} représente le diamètre du monofilament et l_{fil} sa longueur.

La fraction volumique de fil, V_f est également une caractéristique facile d'accès :

$$V_f = \frac{Volume_{fil}}{Volume_{global}} = \frac{\pi \times \left(\frac{d_{fil}}{2}\right)^2 \times l_{fil}}{\pi \times \left(\frac{d_{matrice}}{2}\right)^2 \times h_{anode}} = \frac{l_{fil} \times d_{fil}^2}{h_{anode} \times d_{matrice}^2} \tag{2.2}$$

où $d_{matrice}$ représente le diamètre de la matrice et h_{anode} la hauteur finale de l'anode après retrait du piston.

Pour la caractérisation mécanique et microstructurale des enchevêtrements de monofilaments d'acier inoxydable présentée dans le paragraphe qui suit, les échantillons testés ont été fabriqués de façon identique aux anodes utilisées dans les PACMs mais avec des dimensions inférieures. En effet, à cause de contraintes liées aux dispositifs de caractérisation et notamment l'absorption des rayons X en tomographie (équation 2.8), les résultats présentés se réfèrent à des échantillons élaborés dans des matrices de diamètre 15 mm ou 40 mm (*vs* 115 mm pour les anodes utilisées dans les PACMs).

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

2.2 Caractérisation mécanique et microstructurale des anodes

Les différentes grandeurs caractéristiques des échantillons testés sont résumées dans le tableau qui suit (Tableau 2.2) :

$diamètre_{fil}$	$diamètre_{matrice}$	Fraction volumique
127, 200 et 280 μm	15 et 40 mm	5, 10, 15 et 20 %

Tableau 2.2 – Dimensions des différents échantillons testés.

2.2.1 Caractérisation mécanique par essais de compression oedométrique

2.2.1.1 Comportement caractéristique des matériaux enchevêtrés

Pour déterminer le comportement mécanique des enchevêtrements de fil, des essais de compression oedométrique ont été réalisés sur une machine INSTRON 3365 (Figure 2.3).

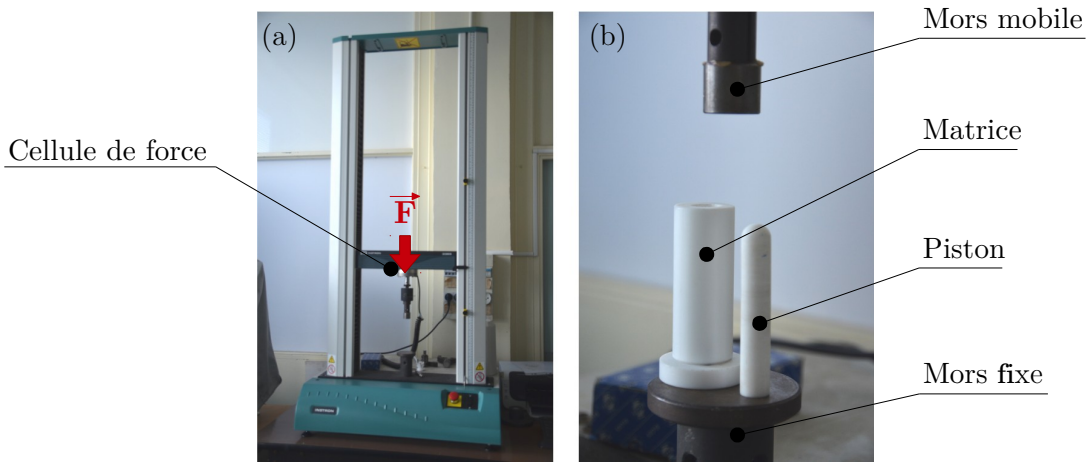


FIGURE 2.3 – a) Dispositif expérimental INSTRON 3365 ; b) Matrice et piston en PTFE pour la compression oedométrique.

Les données obtenues pour ce type d'essais sont généralement représentées sous la forme d'un graphe Contrainte σ - Déformation ϵ, où :

$$\sigma = \frac{F}{\pi R^2_{matrice}} \tag{2.3}$$

σ est exprimée en MPa, F est la force développée par la machine de compression en N et $\pi R^2_{matrice}$ représente la surface développée d'échantillon en mm^2 et qui reste constante au cours de l'essai.

Par ailleurs,

$$\epsilon = ln(\frac{h}{h_0}) \tag{2.4}$$

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

avec ϵ, la déformation, h, la hauteur de l'échantillon à l'instant t et h_0 la hauteur initiale de l'échantillon.

Les résultats que nous obtenons montrent que le comportement mécanique du matériau suit une évolution non linéaire qui peut s'apparenter à une phase unique de densification. La Figure 2.4 témoigne aussi de la bonne reproductibilité des essais malgré le caractère aléatoire des échantillons [GAD 15a] [POQ 05].

La déformation du matériau résulte à la fois d'une déformation du monofilament mais également d'une déformation structurelle avec un réarrangement du monofilament à l'intérieur de l'échantillon qui induit des frottements entre fibres et une augmentation du nombre de points de contact [TAN 09].

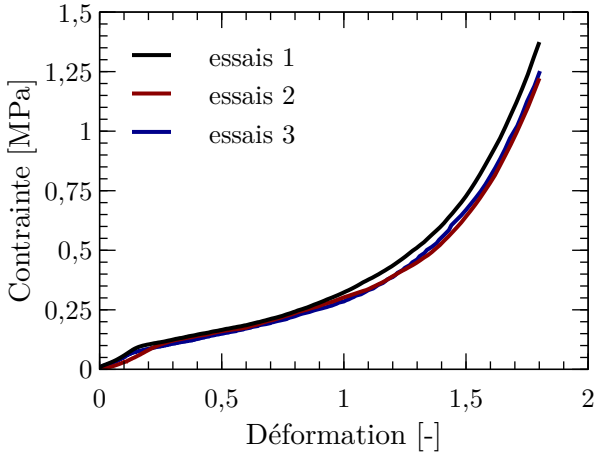


FIGURE 2.4 – Courbes de compression caractéristiques des matériaux enchevêtrés.

La seconde caractéristique typique des enchevêtrements est leur comportement en charge cyclique qui présente une forte hystérésis (Figure 2.5) [POQ 05]. Ce comportement est lié au frottement aux points de contact et témoigne des bonnes capacités d'amortissement de ces matériaux [COU 12b].

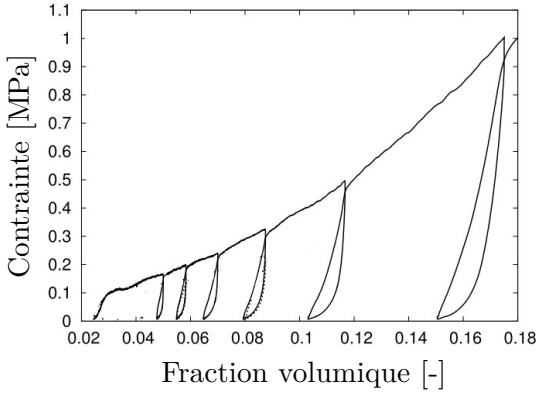


FIGURE 2.5 – Hystérésis relevée lors des essais en chargement cyclique, d'après [COU 12a].

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

La fraction volumique de fil étant un paramètre déterminant pour ce type de matériaux poreux, l'analyse des courbes Contrainte σ - Fraction volumique V_f apparaît plus pertinente et est préférentiellement utilisée dans la suite de l'étude.

2.2.1.2 Influence de la vitesse de sollicitation

Pour déterminer l'influence de la vitesse de déformation sur la réponse mécanique des enchevêtrements, des échantillons identiques ont été sollicités à des vitesses de déformation allant de $5.10^{-4}s^{-1}$ à $5.10^{-3}s^{-1}$. Les résultats (Figure 2.6) montrent que ce paramètre a une influence négligeable sur le comportement mécanique, comme constaté dans les études de Gadot sur les fils de NiTi [GAD 15a] et de Cottrino sur les feuilles d'aluminium [COT 14].

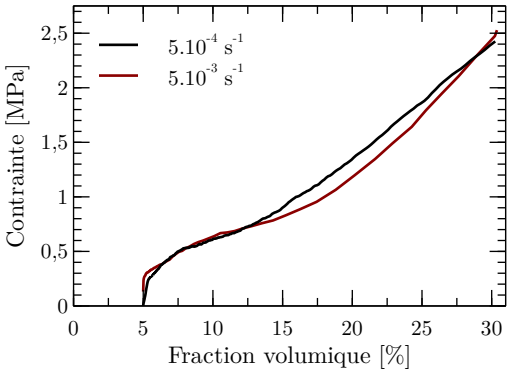


FIGURE 2.6 – Influence de la vitesse de compression.

2.2.1.3 Effet du contact entre l'échantillon et la matrice

L'effet du contact entre la matrice en PTFE et l'échantillon peut être appréhendé en comparant, dans les mêmes conditions expérimentales, des essais en compression uniaxiale et en compression oedométrique. Les données obtenues lors de la thèse de Loïc Courtois (Figure 2.7 a)) montrent que la résistance mécanique du matériau est considérablement diminuée lors des essais sous compression uniaxiale. Le cisaillement entre l'échantillon et le moule s'avère donc non négligeable.

Rodney a également mesuré en compression uniaxiale, sur ce type de matériaux, des coefficients de Poisson inhabituels, associés à une dilatance importante et réversible en tension et en compression [ROD 15].

Ces conclusions sont également observables en comparant, lors d'essais de compression oedométrique, le comportement de deux échantillons avec la même fraction volumique initiale (5 %) mais des hauteurs initiales différentes (17,5 et 35 mm) (Figure 2.7 b)). Une réponse mécanique inférieure peut être observée avec l'échantillon ayant la plus petite surface de contact avec la matrice pour des fractions volumiques supérieures à 15 %, ce qui ici encore témoigne de la spécificité des tests oedométriques.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

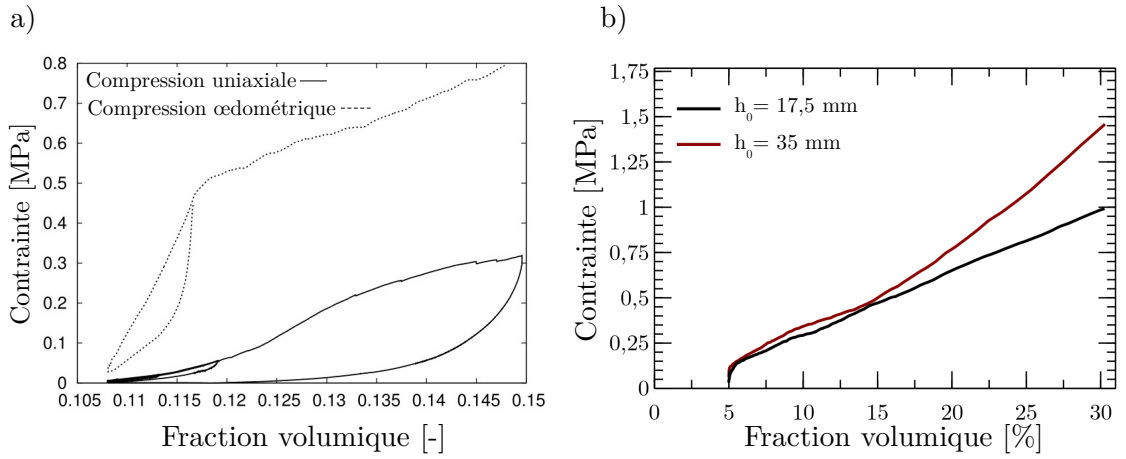


FIGURE 2.7 – Influence du contact avec la matrice ; a) Comparaison des compression oedométrique et uniaxiale, d'après [COU 12a] ; b) Essais avec des échantillons de différentes hauteurs initiales.

2.2.1.4 Effet du coefficient de frottement entre fibres

La déformation du matériau passant par une réorganisation de l'architecture interne de l'enchevêtrement, il est important de s'intéresser à l'influence du coefficient de frottement entre fils. Pour ce faire, deux échantillons initialement identiques mais dont l'un a été corrodé par un traitement thermique à 850 °C pendant une heure pour augmenter sa rugosité, ont été comparés (Figure 2.8).

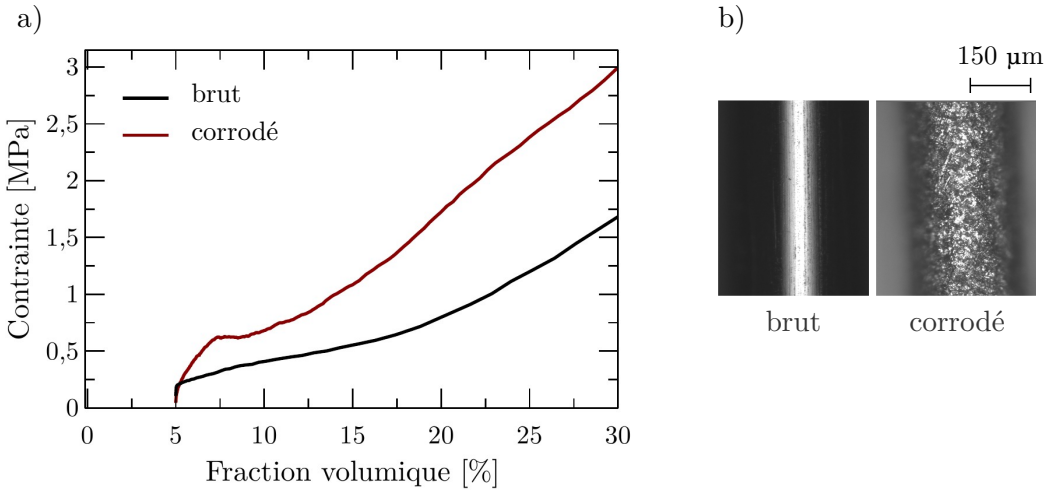


FIGURE 2.8 – Influence du coefficient de frottement entre les fils ; a) Courbes de compression ; b) Observation de l'état de surface des fils par microscopie optique.

Les essais montrent que la contrainte, à fraction volumique égale, est supérieure avec les

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

fils corrodés, *i.e.* avec un coefficient de frottement plus important. Ces résultats corroborent ceux de Poquillon sur des fibres d'aluminium qui ont montré que, systématiquement, la contrainte pour atteindre la même densité relative augmente avec la rugosité des fibres [POQ 07].

Barbier a également montré par des simulations numériques que l'instabilité des contacts entre fibres qui se crée durant la compression est la principale cause d'hystérésis [BAR 09]. Plus le coefficient de frottement est élevé, plus le phénomène d'hystérésis est marqué et donc plus l'énergie dissipée par frottement est importante [BOU 11].

Lorsque le coefficient de frottement augmente, certains contacts se stabilisent, alors qu'avec des fibres lisses, il y aurait eu glissement. Plus l'état de surface des fibres est mauvais, plus la force nécessaire pour créer un déplacement est importante.

2.2.1.5 Effet de la nature du contact entre fibres

Dans la cas extrême où il existe des liens permanents entre les fibres, la rigidité du matériau est susceptible d'être très fortement modifiée.

Les travaux de Masse [MAS 13b] comparent la réponse en compression d'enchevêtrements sans et avec contacts permanents obtenus par collage avec une résine epoxy (Figure 2.9 b)). Les deux matériaux présentent des courbes de compression très différentes (Figure 2.9 a)). Pour les enchevêtrement avec contacts permanents, trois domaines sont observables et sont très similaires à ceux que l'on obtient avec des matériaux cellulaires déjà très étudiés, à savoir les mousses. La première partie de la courbe s'apparente au domaine élastique du matériau, la seconde correspond à un plateau croissant où de nouveaux contacts entre fibres se créent mais également où certains points de contacts permanents se rompent et enfin, la dernière étape correspond à une phase de densification, où la plupart des contacts permanents se cassent. Pour les matériaux sans contact permanent, pour rappel, seule la dernière étape est observable.

Au début des essais de compression la rigidité des matériaux avec contacts permanents est donc supérieure à celle sans, mais pour des déformations plus élevées, les tendances s'inversent en raison du fait que la réorganisation des fibres à l'intérieur de l'échantillon est limitée par les contacts permanents.

Des conclusions similaires ont été tirées par Courtois [COU 12b] et Liu [LIU 08b] [LIU 09a] [LIU 10a] qui ont montré l'augmentation de la rigidité des matériaux enchevêtrés lorsque des contacts permanents ont été créés par frittage.

2.2.1.6 Modélisation du comportement mécanique des matériaux enchevêtrés

Un modèle analytique a été développé par van Wik [Van 46] puis repris par Toll [TOL 98] pour prédire le comportement en compression de ces matériaux enchevêtrés [MAS 13a]. Leurs travaux, qui se sont concentrés sur la phase de densification, ont montré qu'une loi de puissance reliait la contrainte en compression à la densité relative du matériau et que l'exposant de cette loi dépendait de l'orientation des fibres. L'approche de van Wik et Toll est basée sur l'hypothèse que les fibres se déforment par flexion entre les

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

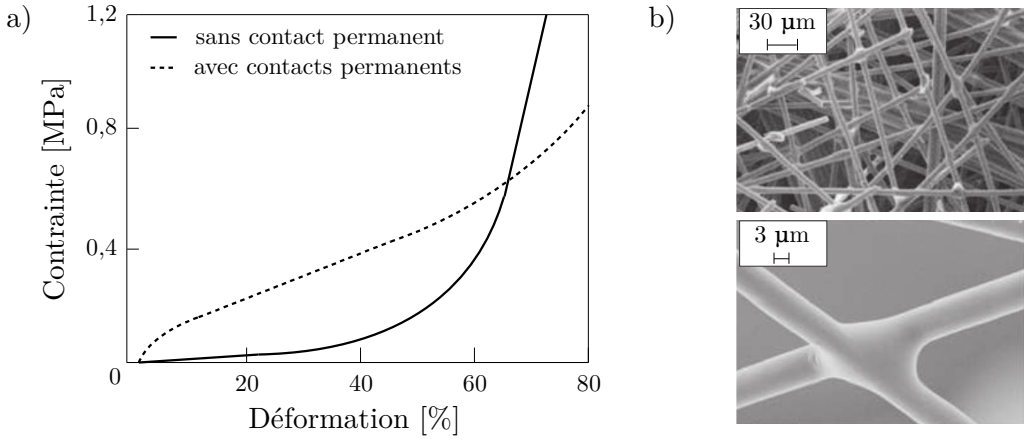


FIGURE 2.9 – a) Courbes de compression pour des enchevêtrements avec et sans contacts permanents b) Microscopie de fibres de carbone avec des contacts permanents par collage avec une résine epoxy, d'après [MAS 13b].

points de contact et en l'appliquant à la théorie des poutres, la contrainte peut être définie comme :

$$\sigma = kE_f(\rho^n - \rho_0^n) \tag{2.5}$$

où ρ et ρ_0 représentent les densités relatives du matériau au cours de la compression et à l'état initial respectivement, E_f, le module d'Young des fibres et k un facteur multiplicatif dépendant de la direction de chargement des fibres. L'exposant n est égal à 3 pour une structure 3D aléatoire et 5 pour une structure 2D aléatoire.

La figure 2.10 montre la courbe contrainte-densité relative, en échelle log-log, de l'enchevêtrement d'un monofilament de diamètre 127 μm. La pente de la courbe, qui correspond à l'exposant n est égale à 2,6. Cela semblerait donc indiquer que nos enchevêtrements de fil d'acier inoxydable ont un comportement similaire à celui de structures 3D aléatoires.

Mais ce modèle analytique, communément appelé "modèle de tube" ou "modèle de Toll", permet également d'obtenir une estimation du nombre de points de contact au sein du matériau :

$$N_{cv} = \frac{16f}{\pi^2 d_f^3 \rho^2} \tag{2.6}$$

avec N_{cv} le nombre de contact entre fibres par unité de volume, d_f, le diamètre du fil et ρ la densité relative du matériau. f est une fonction d'orientation définit comme :

$$f = \frac{1}{N_f^2} \sum_{\alpha} \sum_{\beta} ||p_\alpha \times p_\beta|| \tag{2.7}$$

avec N_f le nombre de fibres et p le vecteur directeur de la fibre. La fonction f est égale à $\pi/4$ pour une structure 3D, $2\pi/4$ pour une structure 2D et 0 pour des fibres alignées [MAS 06].

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

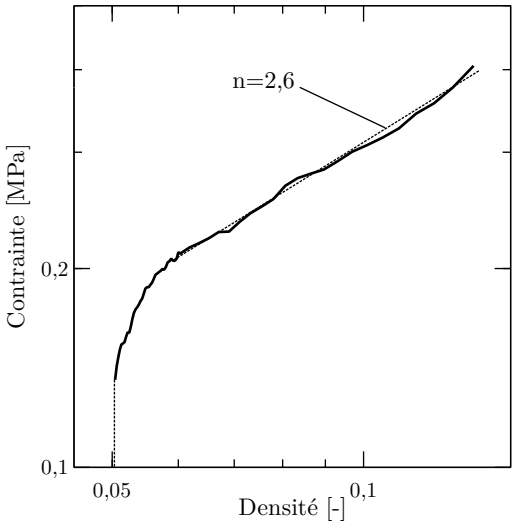


FIGURE 2.10 – Détermination expérimentale du coefficient n utilisé dans le modèle de Toll [TOL 98].

À partir de ces considérations, Courtois a développé un modèle analytique permettant de déterminer la contrainte en fonction de la densité du matériau [COU 12a]. La Figure 2.11 illustre les résultats obtenus en comparant la courbe expérimentale de compression d'un enchevêtrement de fil de diamètre 127 μm avec les données déterminées à partir du modèle analytique de Courtois. Une fonction d'orientation de 0,8 est utilisée pour modéliser le comportement de ces fils enchevêtrés, ce qui là encore permet d'assimiler le comportement de nos échantillons à celui de structures 3D.

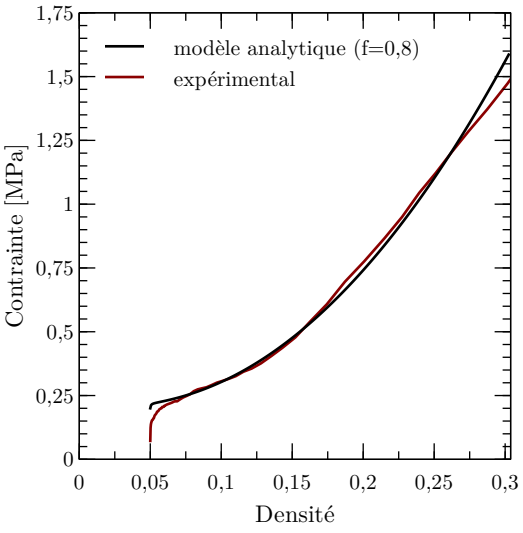


FIGURE 2.11 – Comparaison du modèle analytique adapté par Courtois à partir du modèle de Toll avec les courbes de compression expérimentales, pour un fil de diamètre 127 μm.

Des modèles numériques ont également été développés, à partir de méthodes par élé-

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

ments finis [DUR 05] ou bien encore par éléments discrets [BAR 09] [ROD 15] .

Les résultats de ce premier paragraphe montrent bien que les propriétés mécaniques des matériaux enchevêtrés monofilamentaires sont très dépendantes du procédé de mise en forme et des propriétés intrinsèques des matériaux [GAD 15b]. Il serait intéressant maintenant de les relier à leur microstructure.

2.2.2 Caractérisation microstructurale par tomographie à rayons X

La caractérisation microstructurale des enchevêtrements monofilamentaires se fait dans cette thèse par tomographie à rayons X couplée à des techniques d'analyse d'image.

2.2.2.1 Principe général de la tomographie à rayons X

L'architecture interne des matériaux enchevêtrés étant particulièrement complexe et difficile à observer, des essais de tomographie à rayons X ont été réalisés sur les échantillons.

Technique de Contrôle Non Destructif issue du domaine médical, la tomographie à rayons X permet d'obtenir des représentations en coupe ou en 3D de l'intérieur de l'échantillon. La méthode consiste à reconstituer une image volumique à partir de radiographies 2D sur 360° [MAI 00] (Figure 2.12). Elle est basée sur la différence d'absorption des phases qui constituent le matériau et dépend de la loi de Beer-Lambert qui donne pour un trajet donné des rayons X à travers la matière, le rapport entre le nombre de photons transmis N et le nombre de photons incidents N_0 :

$$\frac{N}{N_0} = exp[-\int_s \mu(s)\,\mathrm{d}s] \tag{2.8}$$

avec $\mu(s)$ le coefficient d'absorption du matériau le long du trajet s qui dépend du nombre atomique Z, de la masse volumique des matériaux traversés et de l'énergie des photons incidents.

Le principe général de la tomographie à rayons X est présenté à la figure 2.12.

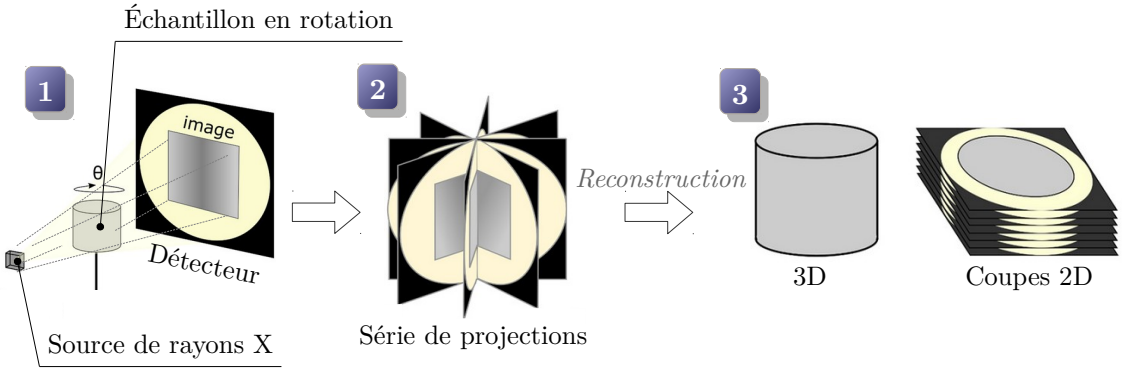


FIGURE 2.12 – Principe de fonctionnement de la tomographie à rayons X, d'après [MAI 00].

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

2.2.2.2 Traitement d'image

La reconstruction permet d'obtenir une série de coupes 2D du volume. Néanmoins, sans aucun post-traitement, ces données brutes ne permettent que des observations qualitatives. Un traitement d'images est nécessaire pour créer des représentations 3D de l'échantillon et mesurer certains paramètres caractéristiques de l'enchevêtrement tels la fraction volumique, les densités radiale et axiale ou bien encore les dimensions des pores. (Figure 2.13).

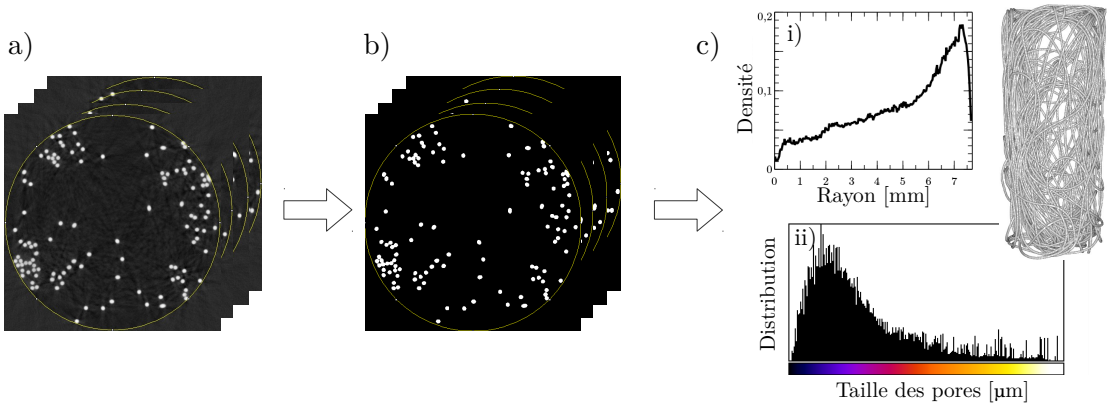


FIGURE 2.13 – a) Coupes après reconstruction ; b) Coupes après traitement d'images ; c) Dimensions caractéristiques de l'enchevêtrement accessibles par la tomograhie à rayons X (ici, (i) profil radial de densité et (ii) granulométrie des pores).

2.2.2.3 Essais *in-situ*

Le dispositif expérimental *in-situ* utilisé durant ces essais est présenté à la Figure 2.14 [BUF 10]. Il est monté sur le plateau tournant d'un tomographe du laboratoire MATEIS (GE Phoenix v|tome|x s) et permet de suivre la déformation de l'enchevêtrement durant la compresssion sans avoir à démonter le dispositif. L'échantillon est rapproché au plus près de la source de rayons X de façon à augmenter la résolution des images.

Les acquisitions ont été réalisées avec les paramètres rassemblés dans le Tableau 2.3 :

Faisceau de rayons X	Tension	120 keV
	Courant	160 μA
Temps d'exposition		100 ms, moyenné sur 3 radiographies
Nombre de projections		720
Résolution		30 μm

Tableau 2.3 – Paramètres utilisés durant les essais de tomographie *in-situ*.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

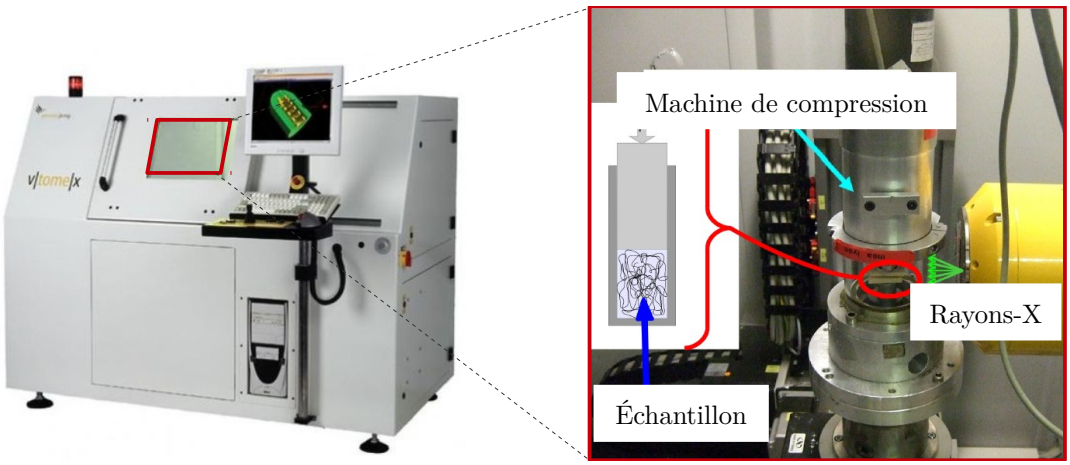


FIGURE 2.14 – Photographie du montage expérimental de tomographie *in-situ*.

2.2.2.4 Microstructure-type

La figue 2.15 montre les reconstructions 3D des volumes au cours de la compression, pour différentes fractions volumiques.

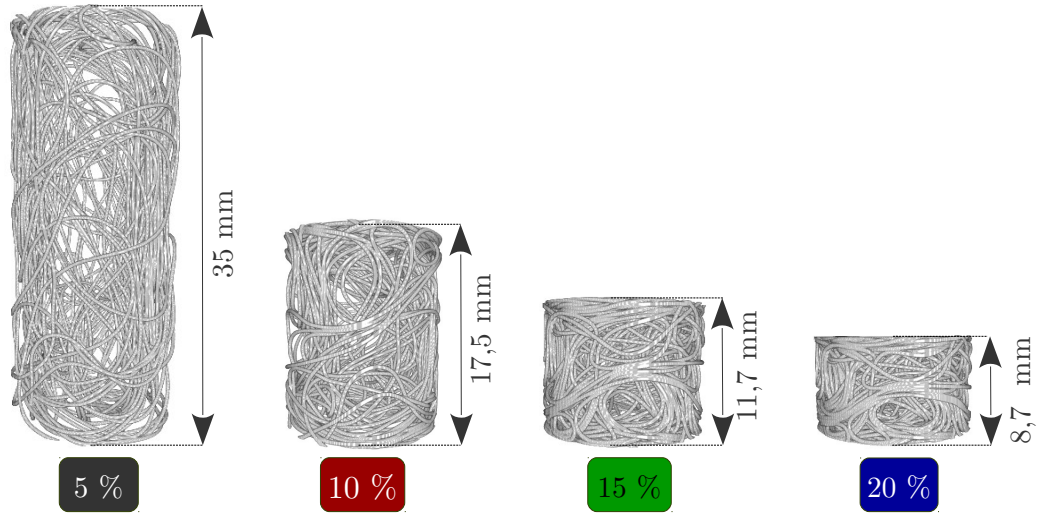


FIGURE 2.15 – Reconstructions 3D de l'enchevêtrement d'un monofilament d'acier inoxydable au cours de la compression.

À partir des données de tomographie il est possible de caractériser la distribution de densités à l'intérieur de l'échantillon afin de mesurer son homogénéité selon les caractéristiques de fabrication (forme du fil, matériau constitutif,...) et d'identifier les mécanismes de déformation.

L'évolution de la densité axiale est simple d'accès puisque obtenue en calculant successivement, pour chaque coupe perpendiculaires à l'axe z, la fraction volumique de fil

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

(Figure 2.16 a)).

La variation de la densité radiale est quant à elle déterminée en mesurant la fraction volumique de fil sur un rayon donné de l'échantillon cylindrique (Figure 2.16 b)).

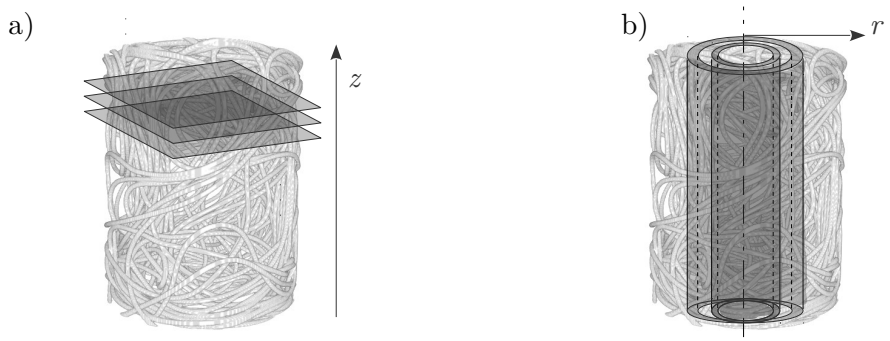


FIGURE 2.16 – a) Détermination de la densité axiale ; b) Détermination de la densité radiale.

Radialement, la distribution du fil est très hétérogène, avec une densité locale plus élevée au niveau de la zone de contact avec la matrice (Figure 2.17 a)). Cet "effet de paroi" est typique des matériaux enchevêtrés en compression oedométrique [GAD 15a] [COU 12a].

En normalisant la densité locale radiale, *i.e.* en la divisant par la fraction volumique moyenne de l'échantillon, les profils de distribution peuvent être comparés à différents stades de la compression (Figure 2.17 b)). Il apparaît alors que, bien que l'enchevêtrement se densifie, la forme générale du profil n'évolue quasiment pas. Seule la distribution de densité pour une fraction volumique de 5 % est légèrement différente et cela peut être attribué au fait que, à cette fraction volumique, la compression n'a pas débutée et l'enchevêtrement résulte d'une mise en forme manuelle du monofilament. Quand la compression oedométrique commence, il y a un réarrangement du monofilament dans la direction radiale qui très rapidement n'évolue plus.

La figure 2.17 c) montre l'évolution de la densité axiale. Pour pouvoir comparer les distributions de densité à différentes fractions volumiques, la figure 2.17 d) montre la densité axiale locale en fonction de la hauteur normalisée par la hauteur totale de l'échantillon. Un profil relativement homogène peut être observé à une fraction volumique de 5 %. Avec l'augmentation de la fraction volumique, les extrémités de l'enchevêtrement se densifient en premier. Le matériau devient alors très hétérogène. Puis, lorsque la compression de l'échantillon se poursuit, la densification devient plus homogène. Loïc Courtois [COU 12a] a montré durant sa thèse que la densification locale du matériau était accompagnée d'une réorientation du monofilament dans la direction perpendiculaire à l'axe de compression.

Du point de vue pragmatique de l'utilisateur, il serait pratique, par le biais de l'analyse de la microstructure du matériau, de comprendre le comportement mécanique des enchevêtrements de fil lorsque différents paramètres sont modifiés. Quelques corrélations utiles pour cette compréhension, tirées des mesures et des observations faites dans cette thèse,

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

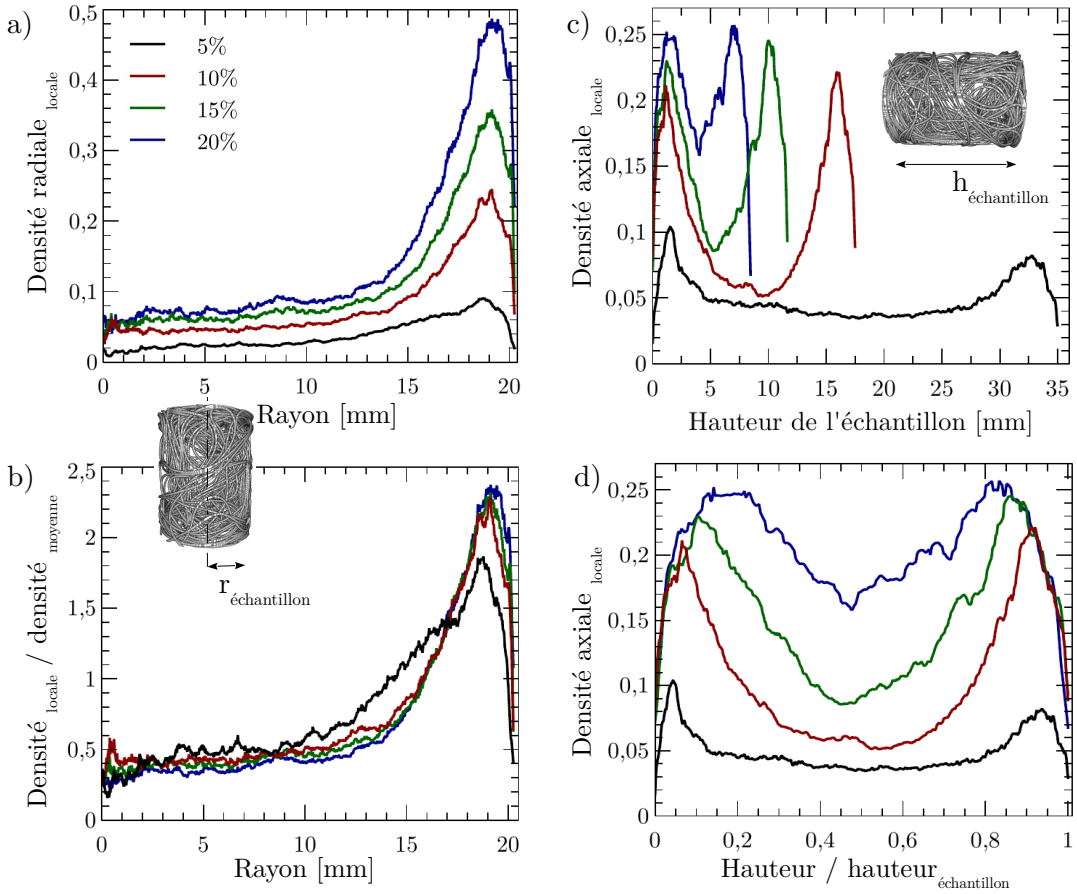


FIGURE 2.17 – Évolution de la répartition de la densité volumique au cours de la compression ($\emptyset_{fil}$ = 200 μm et $\emptyset_{matrice}$ = 40 mm) ; a) Densité radiale ; b) Densité radiale normalisée ; c) Densité axiale ; d) Densité axiale normalisée.

sont proposées dans la paragraphe suivant.

2.2.3 Corrélation entre propriétés mécaniques et microstructure, influence de divers paramètres d'enchevêtrement

2.2.3.1 Influence du diamètre de fil

Pour déterminer l'influence du diamètre de monofilament, des échantillons avec des fils de diamètres 127, 200 et 280 μm ont été testés. Les données tomographiques (Figure 2.18 a)) montrent que, selon l'axe de compression, l'"effet de paroi" semble moins important pour les fils les plus fins. Un plus petit diamètre de fil induit en effet un plus petit module de flexion [COU 12a], donc plus de flexibilité du fil et un réarrangement plus aisé à l'intérieur de la matrice. Pour la distribution radiale par contre, il ne semble n'y avoir aucune différence majeure entre les différents fils (Figure 2.18 b)).

Ces résultats expliquent en partie ceux obtenus lors des essais de compression, où il s'est

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

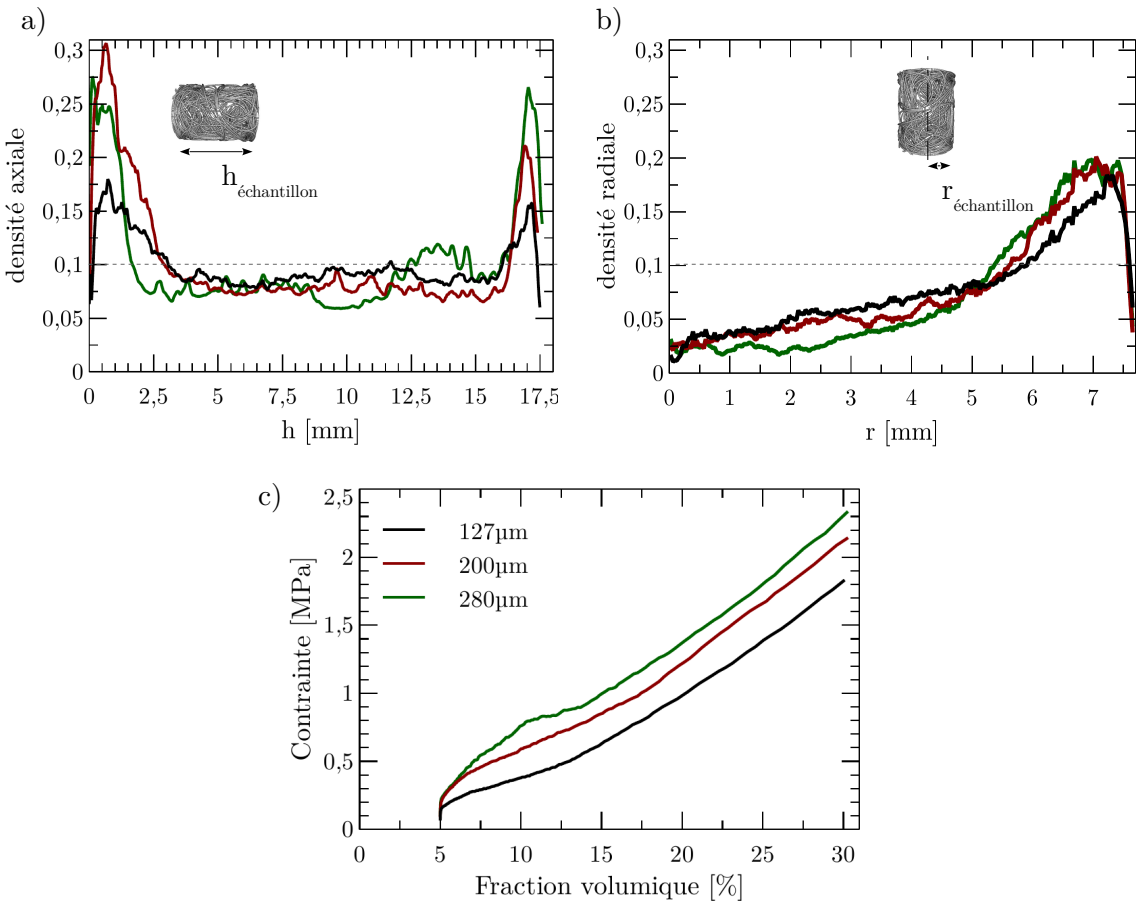


FIGURE 2.18 – Influence du diamètre de monofilament ($\emptyset_{matrice} = 15$ mm) ; a) Distribution axiale, V_f=10 % ; b) Distribution radiale, V_f=10 % ; c) Courbes de compression.

avéré que plus le diamètre de fil est petit, plus la contrainte nécessaire à la déformation est faible, pour une même fraction volumique (Figure 2.18 c)).

Néanmoins, le modèle de tube prédisant aussi cet effet sans prendre en compte les différences d'homogénéité du matériau, le diamètre du fil a aussi une influence sur le comportement mécanique d'enchevêtrements.

Ces résultats dépendent donc directement des caractéristiques intrinsèques des matériaux mais aussi des différences d'homogénéité des échantillons puisque, pour les fils de plus gros diamètre, l'hétérogénéité de la matière crée des zones très denses qui ont tendance à rigidifier la matière.

2.2.3.2 Influence du diamètre de la matrice

Pour mesurer l'influence du diamètre de la matrice utilisée durant la compression, les distributions de densité, pour une fraction volumique de 10 %, ont été mesurées avec deux diamètres de matrice différents (15 et 40 mm).

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

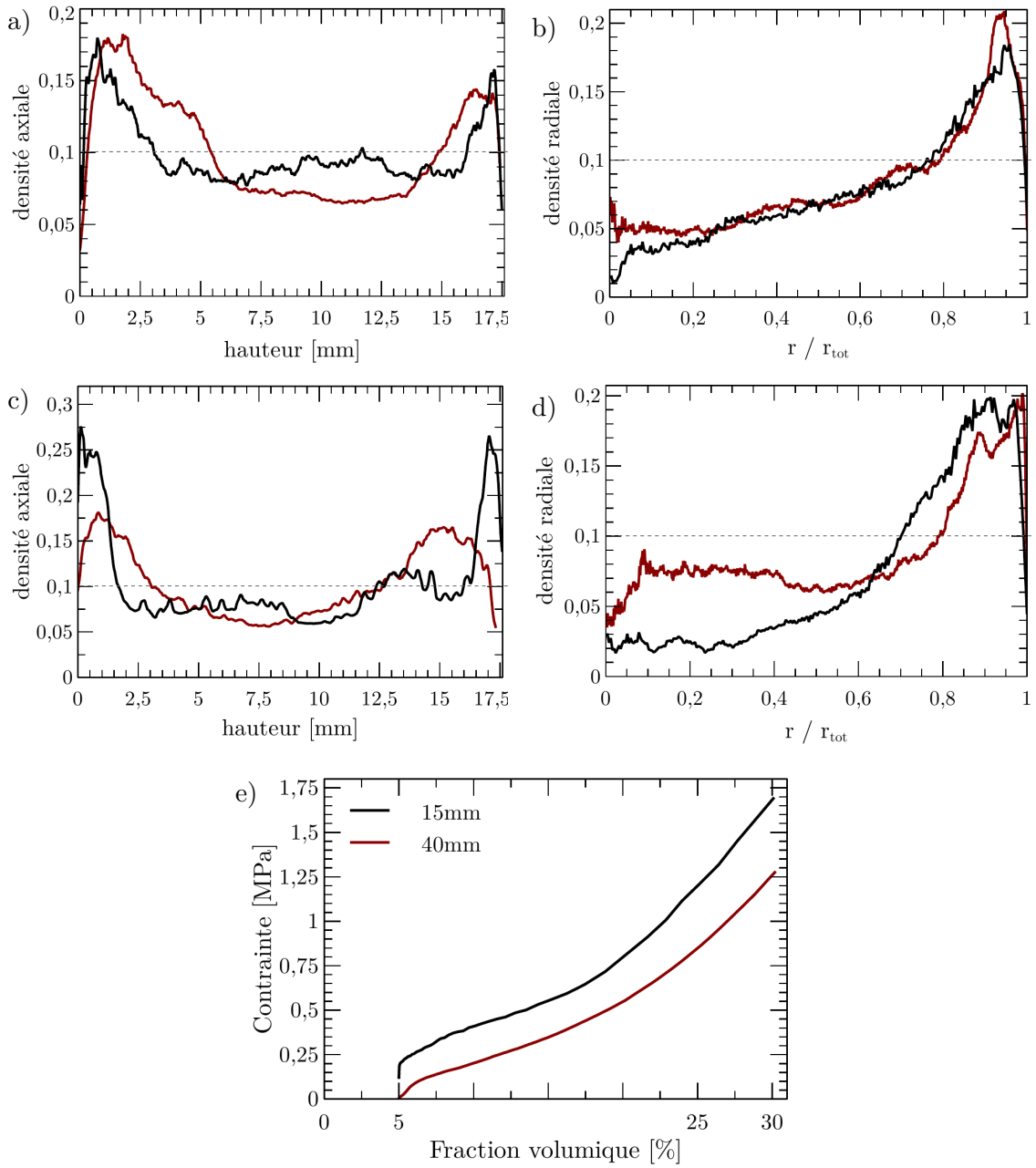


FIGURE 2.19 – Influence du diamètre de la matrice (15 et 40 mm) ; a) Densité axiale pour un fil de diamètre 127 μm ; b) Densité radiale normalisée pour un fil de diamètre 127 μm ; c) Densité axiale pour un fil de diamètre 280 μm ; d) Densité radiale normalisée pour un fil de diamètre 280 μm ; e) Courbes de compression pour des fils de diamètre 200 μm.

La figure 2.19 a) montre l'évolution de la densité axiale pour un monofilament de diamètre 127 μm. Les profils obtenus avec les deux diamètres de matrice sont assez similaires. Il en est de même pour la distribution radiale (Figure 2.19 b)) (celle-ci a par ailleurs été

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

normalisée par le rayon de la matrice pour pouvoir comparer les résultats entre eux).

Par contre, les résultats obtenus avec le monofilament de diamètre 280 μm sont différents. On peut en effet observer sur les Figures 2.19 c) et 2.19 d) des profils de densité dissemblables d'un diamètre de matrice à l'autre. La différence de densité au centre et sur les bords de l'échantillon est plus marquée avec la matrice du plus petit diamètre.

Les courbes de compression (2.19 e)) montrent quant à elles que le comportement mécanique présente les mêmes tendances quelque soit le diamètre de matrice utilisé mais que la contrainte à déformation est plus élevée avec la matrice de diamètre 15 mm et ce, vraisemblablement à cause d'une hétérogénéité plus importante de l'échantillon.

2.2.3.3 Influence de la nature du fil

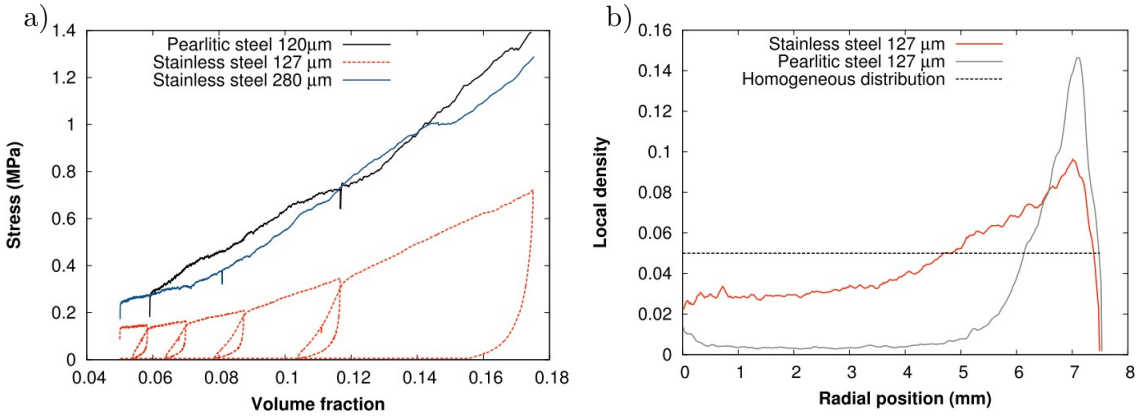


FIGURE 2.20 – Influence de la limite d'élasticité du matériau ; a) Courbes de compression ; b) Densité radiale, V_f=5 %, d'après [COU 12a].

Au cours de ses travaux de thèse, Loïc Courtois a également montré l'influence des propriétés intrinsèques du matériau, et plus particulièrement de la limite d'élasticité. Il a, pour ce faire, comparé la microstructure et le comportement mécanique d'échantillons en acier inoxydable 304l et en acier perlitique, dont les limites d'élasticité sont rappelées dans le Tableau 2.4.

Matériau	Limite d'élasticité [MPa]
Acier inoxydable 304L	200
Acier perlitique	4000

Tableau 2.4 – Limite d'élasticité des matériaux testés, d'après [COU 12a].

À partir des profils de densité radiale présentés à la figure 2.20 b), on peut constater que le matériau est beaucoup plus hétérogène avec le fil d'acier perlitique qui a la plus grande limite d'élasticité. Cette forte hétérogénéité a également un rôle primordial dans la réponse mécanique puisque, localement le matériau est très dense et la surface de contact avec la matrice est plus importante, ce qui va avoir tendance à rigidifier la structure.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

On peut même constater sur la Figure 2.20 a) que le comportement mécanique d'un fil d'acier perlitique de diamètre 120 μm est très proche de celui d'un fil d'acier inoxydable de diamètre plus de deux fois supérieur.

Le phénomène d'hystérésis quasiment inexistant avec l'acier perlitique et au contraire bien marqué avec l'acier inoxydable semble indiquer que dans le cas du premier la déformation du fil est essentiellement élastique et la courbure moyenne du fil est équivalente au rayon de la matrice alors que pour le deuxième, la déformation du fil est principalement plastique [COU 12a].

2.2.3.4 Influence de la forme initiale du fil

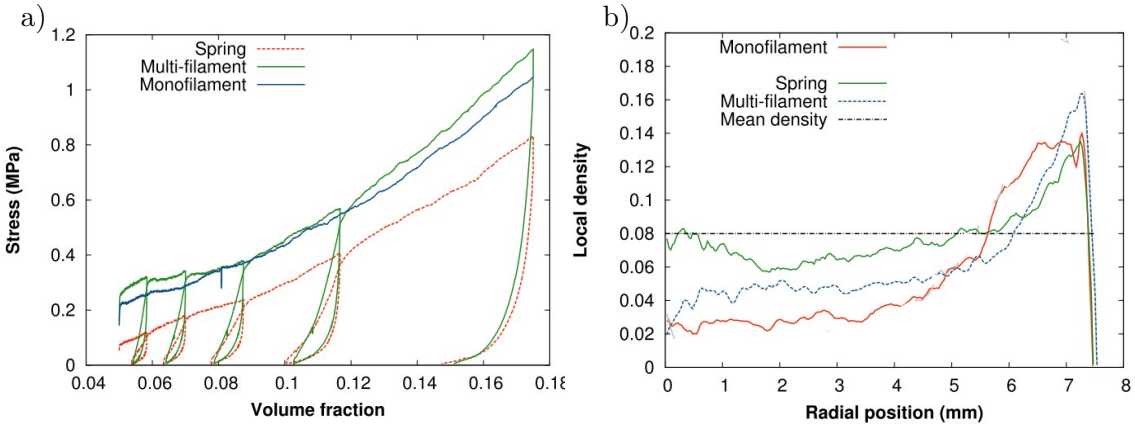


FIGURE 2.21 – Influence de la forme initiale du fil ; a) Courbes de compression ; b) Densité radiale, V_f=8 %, d'après [COU 12a].

Également dans la thèse de Loïc Courtois, l'influence de la forme initiale du fil a été étudiée. Des essais ont été menés sur des fils monofilamentaires, multifilamentaires et prédéformés sous forme de ressort, en conservant à chaque fois les mêmes fractions volumiques.

Bien que les profils de densité des échantillons multifilamentaires soient légèrement plus homogènes (Figure 2.21 b)), leur comportement en compression est très similaire à celui des échantillons monofilamentaires (Figure 2.21 a)). Il a par ailleurs été démontré que le fait d'avoir un échantillon monofilamentaire était une caractéristique importante seulement lorsque la longueur des fils utilisés était inférieure aux dimensions de la matrice.

Pour le cas des échantillons sous forme de ressort, la réponse mécanique est nettement plus faible, puisque les valeurs de contrainte, pour une même fraction volumique, sont approximativement réduites de moitié par rapport à un échantillon monofilamentaire (Figure 2.21 a)). Ces résultats peuvent être en partie expliqués par une plus grande homogénéité du matériau qui induit entre autre une plus petite surface de contact avec la matrice et donc un cisaillement entre l'échantillon et la matrice moins important. Mais ils résultent également d'une diminution des propriétés mécaniques du fil qui a été déformé plastiquement sous forme de ressort [LIU 10a]. Notons enfin que cette mise en préforme

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

de ressort est un moyen de limiter l'"effet de paroi" et donc d'obtenir des densités de fil plus homogènes dans le volume de l'échantillon.

2.2.4 Taille des pores

Une caractéristique primordiale des matériaux enchevêtrés, pour leur utilisation dans les PACMs, est la dimension des pores à l'intérieur. Cette donnée va en effet impacter de façon significative les performances des anodes en influant sur le transport de substrat et de microorganismes au sein de l'électrode. Utiliser des anodes avec des pores trop petits conduirait à des problèmes de colmatage, à l'inverse, utiliser des anodes avec des pores trop gros diminuerait la surface active de l'électrode et dans les deux cas, cela conduirait à une diminution des performances. Il est donc nécessaire d'avoir un ordre de grandeur de la taille des pores à l'intérieur des anodes, pour les corréler avec les performances électriques et tenter de déterminer les dimensions optimales.

2.2.4.1 Répartition type

La taille des pores est déterminée à partir d'études de granulométrie appliquées aux données tomographiques (Figure 2.22 a)). Le principe général de cet outil repose sur des successions d'érosions et de dilatations appliquées à des rayons de taille croissante jusqu'à ce que la dilatation ne permette plus de contrebalancer l'érosion, pour aucune des porosités, ou autrement dit jusqu'à ce que le rayon de l'érosion soit suffisant pour faire disparaître toutes les porosités.

Cette technique permet d'obtenir une image sur laquelle les porosités sont représentées avec différentes couleurs en fonction de leur diamètre (Figure 2.22 b)) et un histogramme synthétisant la répartition en taille des pores à l'intérieur de l'échantillon (Figure 2.22 c)).

Les résultats obtenus restent néanmoins approximatifs car la porosité est modélisée par une sphère alors que les formes des pores à l'intérieur de l'échantillon sont nettement plus complexes. Ces zones de porosité non incluses dans les formes géométriques servant à la modélisation sont ainsi considérées comme des petites porosités à part entière (Figure 2.22 d)) [MAI 07].

Les pores à l'intérieur des enchevêtrements ont des dimensions très hétérogènes. Par exemple, dans le cas de l'enchevêtrement d'un monofilament de diamètre 200 μm à l'intérieur d'une matrice de diamètre 40 mm et pour une fraction volumique de 10 %, le diamètre moyen de pores est de 2,15 mm, mais l'on retrouve des pores mesurant de quelques μm jusqu'à 8,3 mm.

Liu a démontré qu'il était possible de rendre la taille des pores beaucoup plus homogène en préformant les fils en forme de ressort [LIU 10a].

Des cartographies de la taille des pores sur plusieurs coupes de l'échantillon sont présentées à la Figure 2.23. La forme des pores est très complexe et la répartition de la taille des pores est très hétérogène au sein de l'enchevêtrement. Les pores les plus gros se concentrent dans la partie centrale (Figure 2.23 c)) et forment de grandes cavités interconnectées [LIU 09a]. L'extérieur de l'enchevêtrement (Figures 2.23 b) et d)) présente

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

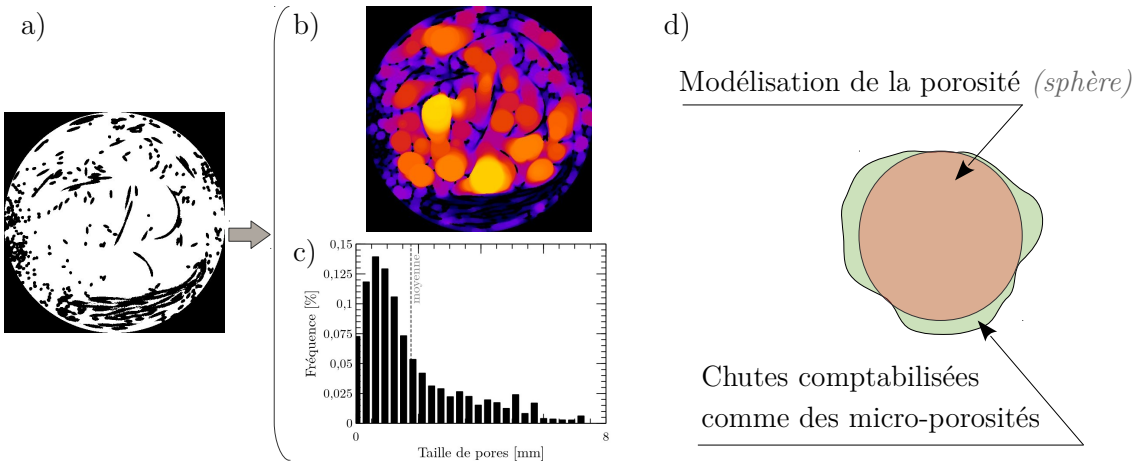


FIGURE 2.22 – a) Résultats obtenus avec des outils de granulométrie appliqués à un volume binarisé ; b) Image sur laquelle les porosités sont représentées avec différentes couleurs en fonction de leur diamètre ; c) Distribution de tailles des pores ; d) Erreur sur l'estimation du diamètre de porosité induite par l'outil de granulométrie.

quant à lui une structure beaucoup plus dense et homogène. Ces résultats sont tout à fait cohérents avec l'effet de paroi déjà observé, où il apparaît que la matière se répartit préférentiellement sur les bords de l'échantillon en contact avec la matrice.

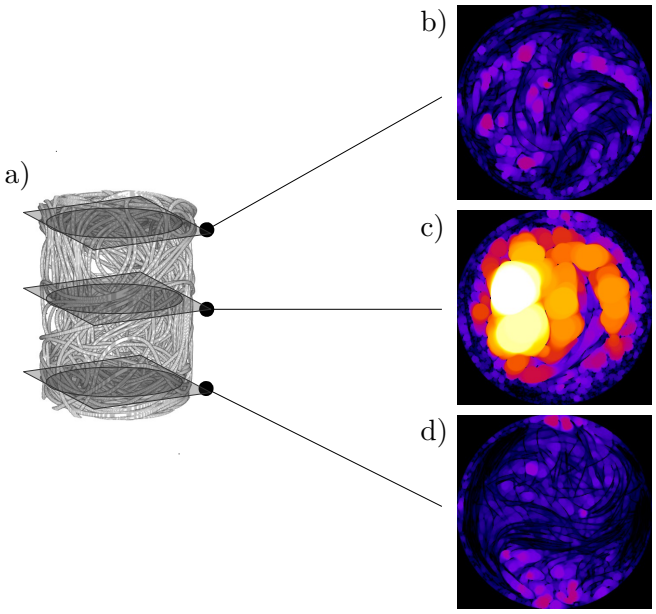


FIGURE 2.23 – Cartographies de la taille des pores au sein de l'échantillon a) ; b) Coupe dans la partie haute ; c) Coupe dans la partie centrale ; d) Coupe dans la partie basse.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

2.2.4.2 Influence de la fraction volumique

Au cours de la compression, la fraction volumique de matière augmente et, comme attendu, le diamètre moyen des pores diminue. La Figure 2.24 présente la distribution des tailles de pores au sein d'un enchevêtrement d'un monofilament de diamètre 127 μm dans une matrice de diamètre 15 mm pour différentes fractions volumiques. La taille moyenne des pores est environ égale à 1,13 mm pour une fraction volumique de 5 %, diminue à 0,87 mm pour 10 %, 0,67 mm pour 15 % et 0,52 mm pour 20 %.

La distribution devient également plus homogène quand on comprime le matériau et les valeurs maximales passent quant à elles de 3,21 mm pour 5 %, à 2,65 mm pour 10 %, 2,28 mm pour 15 % et 1,87 mm pour 20 %.

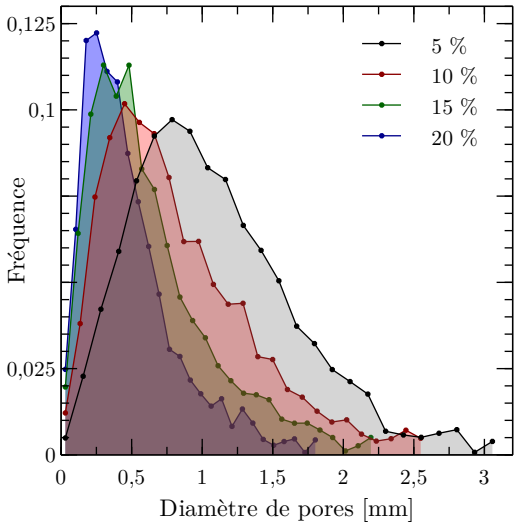


FIGURE 2.24 – Distribution de la taille des pores pour différentes fractions volumiques.

2.2.4.3 Influence du diamètre de fil

La Figure 2.25 résume les valeurs moyennes des diamètres de pores, pour différentes fractions volumiques et pour différents diamètres de fil, que nous avons mesurées dans une matrice de 15 mm de diamètre. Quelque soit le diamètre de fil utilisé, les diamètres de pores semblent décroître de façon linéaire lorsque la fraction volumique augmente.

Les fils avec les plus gros diamètres conduisent à des tailles de pores moyennes plus importantes, ainsi qu'à une plus grande hétérogénéité de tailles (Figure 2.26). Ces résultats corroborent l'observation déjà réalisée d'une meilleure homogénéité de la densité avec des fils plus fins.

Ce phénomène est illustré par la Figure 2.27 où l'on peut clairement observer la différence d'homogénéité entre les enchevêtrements avec différents diamètres de fil.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

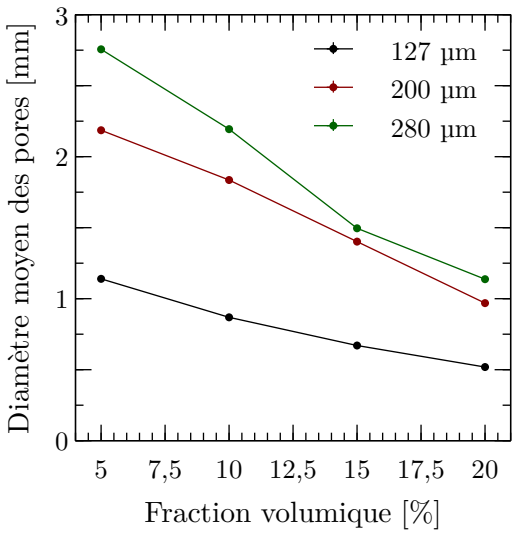


FIGURE 2.25 – Diamètres moyens des pores en fonction de la fraction volumique, pour différents diamètres de fils.

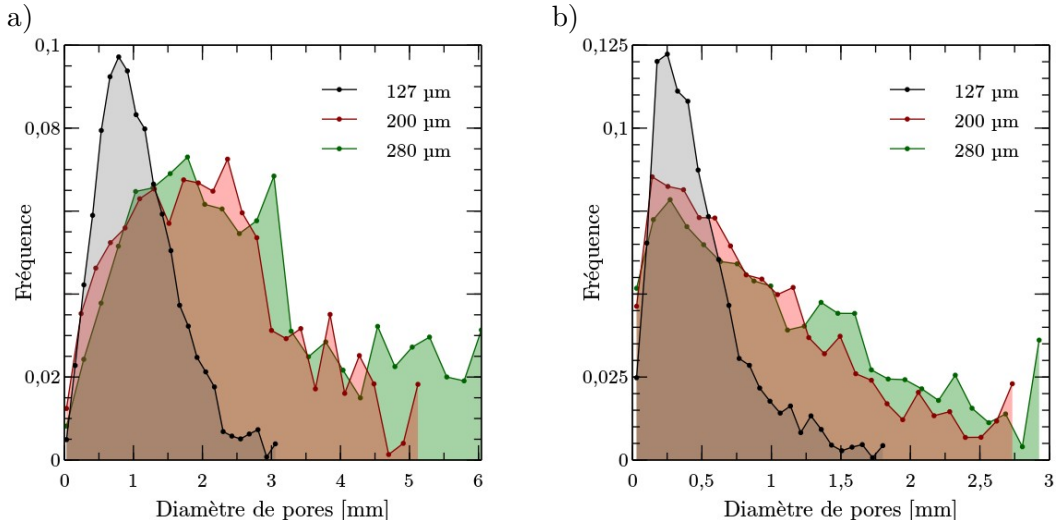


FIGURE 2.26 – Influence du diamètre de fil sur la distribution de la taille des pores ; a) pour V_f=5 % ; b) pour V_f=20 %.

2.2.4.4 Influence du diamètre de matrice

Étant donné que les anodes réellement utilisées dans les PACMs ont un diamètre de 115 mm, il est important de quantifier l'influence de la taille de la matrice sur les dimensions des pores (Figure 2.28) pour savoir si les résultats que l'on obtient avec des matrices de diamètres 15 et 40 mm sont représentatifs de la taille des pores que l'on peut retrouver dans nos anodes.

La taille des pores a donc été mesurée pour deux enchevêtrements d'un monofilament de diamètre 127 μm dans des matrices de 15 et 40 mm de diamètre. Pour une fraction

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

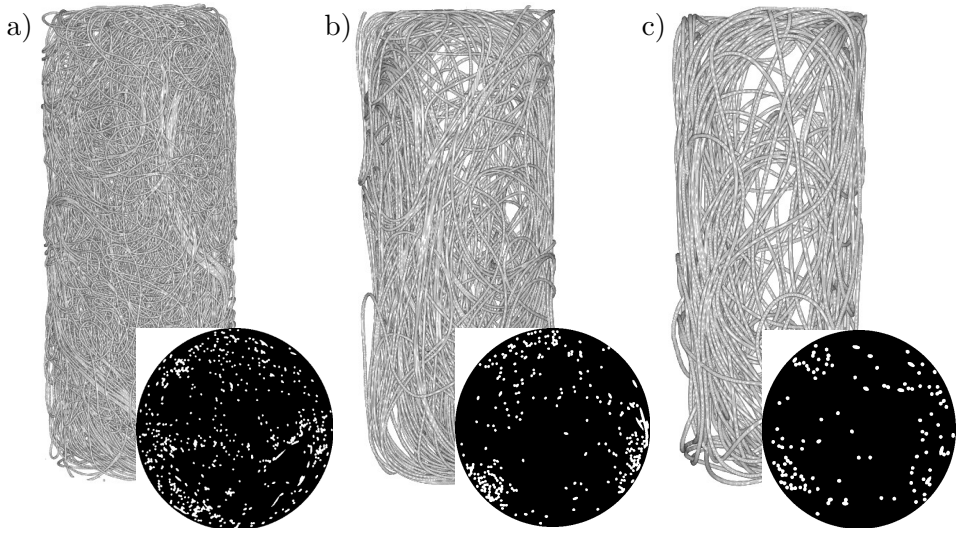


FIGURE 2.27 – Reconstruction 3D et coupe au centre de l'échantillon (Vf= 5%) pour un monofilament de diamètre a) 127 μm ; b) 200 μm ; c) 280 μm.

volumique de 5 %, une différence importante de taille des pores moyenne est observée entre les deux échantillons. Puis, au fur et à mesure de la compression cette différence s'estompe et pour des fractions volumiques supérieures à 10 %, les tailles de pores moyennes sont très similaires, quelque soit le diamètre de matrice. Ces conclusions sont identiques avec des fils de diamètre 200 et 280 μm.

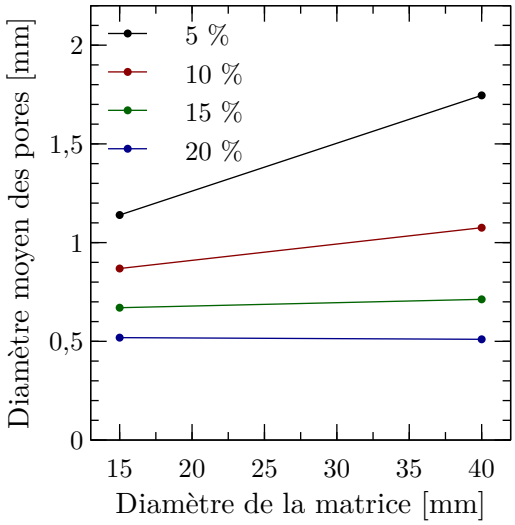


FIGURE 2.28 – Diamètres moyens des pores en fonction du diamètre de matrice, pour différentes fractions volumiques

La Figure 2.29 montre ainsi des distributions de tailles des pores avec des fils de diamètre 127 μm, à une fraction volumique de 20 %, similaires quelques soit la taille de la matrice.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

Nous supposerons donc que les résultats obtenus avec les matrices de diamètres 15 et 40 mm nous permettent d'avoir un ordre d'idée des dimensions des pores à l'intérieur des anodes de diamètre 115 mm.

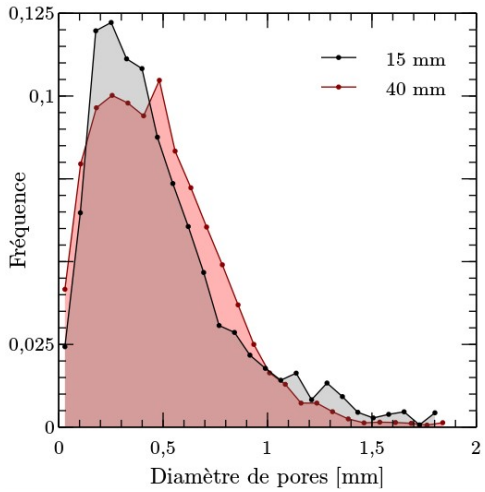


FIGURE 2.29 – Répartition de la taille des pores avec des fils de diamètre 127 μm et des fractions volumiques de 20 % dans deux diamètres de matrice différents.

2.3 Résumé et principales conclusions

Le procédé de fabrication des anodes testées dans cette thèse est relativement rudimentaire puisqu'elles sont obtenues par simple compression d'un monofilment d'acier inoxydable dans une matrice mais il permet de contrôler très facilement nombreux de leurs paramètres intrinsèques ($\emptyset_{fil}$, V_f, $S_{développée}$,...).

Une caractérisation mécanique (par compression œdométrique) et microstructurale (par tomographie à rayons X) de ces matériaux aura permis de montrer leur structure assez hétérogène avec un effet de bord relativement important selon le diamètre de fil, la fraction volumique et le diamètre de matrice utilisés.

Elle aura également permis d'avoir un ordre d'idée de la taille des pores à l'intérieur de ces électrodes ($\approx$ 0,5 - 2,5 mm), caractéristique très importante en vue des futures applications dans des PACMs.

Le chapitre qui suit va s'attarder au développement des prototypes au sein desquels ces anodes seront intégrées.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

Chapitre 3

Développement d'un prototype de Pile À Combustible Microbienne

Afin de tester l'efficacité des enchevêtrements de fil d'acier inoxydable comme matériau d'anode de Piles à Combustible Microbiennes (PACMs), des cellules d'essais ont été fabriquées. Cette partie ingrate, car quelque peu méthodologique, a pris un certain temps mais l'investissement s'est avéré rentable car il a ensuite permis de mesurer avec confiance les performances des piles qui seront comparées dans les parties suivantes.

La conception des réacteurs est présentée dans la première partie de ce chapitre.

Le protocole expérimental, avec les conditions opératoires et techniques de caractérisation retenues, sera ensuite détaillé.

Enfin, les résultats des premiers essais réalisés avec ces prototypes permettra de comparer les performances obtenues avec celles des brosses de carbone, très couramment utilisées dans le domaine des PACMs [LOG 07b] [FEN 10] [LIU 13].

Sommaire

3.1 Conception et fabrication des cellules d'essais 68

3.1.1 Architecture des cellules d'essais 68

3.1.2 Prix de revient des cellules d'essais 69

3.2 Protocole d'essais 70

3.2.1 Conditions opératoires 70

3.2.2 Caractérisation électrochimique 72

3.2.3 Observation du biofilm 78

3.2.4 Caractérisation biochimique 80

3.3 Validation du prototype et illustration de résultats typiques . . . 83

3.3.1 Anodes testées 84

3.3.2 Résultats 85

3.4 Bilan 89

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

3.1 Conception et fabrication des cellules d'essais

Afin de pouvoir évaluer les performances des anodes en enchevêtrement d'acier inoxydable qui font l'objet de cette étude, des réacteurs ont été conçus et fabriqués au laboratoire MATEIS avec l'aide du laboratoire Ampère pour la partie connectique. Leur conception simple permet d'intégrer ces électrodes innovantes au sein d'une PACM et d'en faire varier la géométrie aisément. Les prototypes décrits dans cette première partie ont été utilisés durant la totalité des campagnes d'essais présentées dans la suite.

Une synthèse du coût de revient des cellules d'essais est également ajoutée pour pouvoir évaluer le poids de chaque composant dans le prix final de la PACM.

3.1.1 Architecture des cellules d'essais

Cellules à 1 compartiment, les prototypes ont été fabriqués en Plexiglas® de façon à pouvoir contrôler visuellement le niveau d'électrolyte à l'intérieur de la PACM et ainsi limiter les pertes de puissance liées à la présence résiduelle d'air (Figure 3.1). Les dimensions d'encombrement globales de la pile sont de 115 mm × 115 mm × 115 mm, pour un volume d'électrolyte de 850 mL, ce qui en fait des PACMs de taille assez conséquentes comparativement aux autres types de réacteurs qu'on peut retrouver dans la littérature ([LOG 15]).

Les cathodes-air utilisées sont réalisées manuellement au sein du laboratoire Ampère [MID 09]. Une couche de catalyseur à base de platine (0,5 mg/cm^2) est appliquée sur la face interne de la PACM en contact avec l'électrolyte de façon à faciliter la réaction de réduction de l'oxygène. La cathode a un diamètre de 110 mm, soit une surface de 95 cm^2. Une feuille d'acier inoxydable 304L d'épaisseur 10 μm est placée contre la bordure externe de la cathode et permet d'assurer la connexion électrique de l'électrode positive avec le circuit externe.

L'anode est quant à elle fabriquée à partir de l'enchevêtrement d'un monofilament d'acier inoxydable 304L, dont la fraction volumique, la surface développée, la rugosité,... varient selon les différentes campagnes d'essais. Elle se présente sous la forme d'une "galette" de diamètre 115 mm et d'épaisseur variable fabriquée comme décrit dans le paragraphe 2.1.2. La surface projetée d'anode reste, durant tous les essais, égale à 104 cm^2, alors que sa surface active, *i.e.* la surface développée du fil, sera fonction des paramètres testés. La connexion électrique de l'anode avec le circuit externe se fait par l'intermédiaire de l'extrémité du monofilament qui est amené à l'extérieur de la cellule.

Des entretoises sont placées à l'intérieur du tube qui constitue le réacteur et permettent de contrôler la distance inter-électrodes.

Les dimensions caractéristiques des prototypes sont résumées dans le Tableau 3.1.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

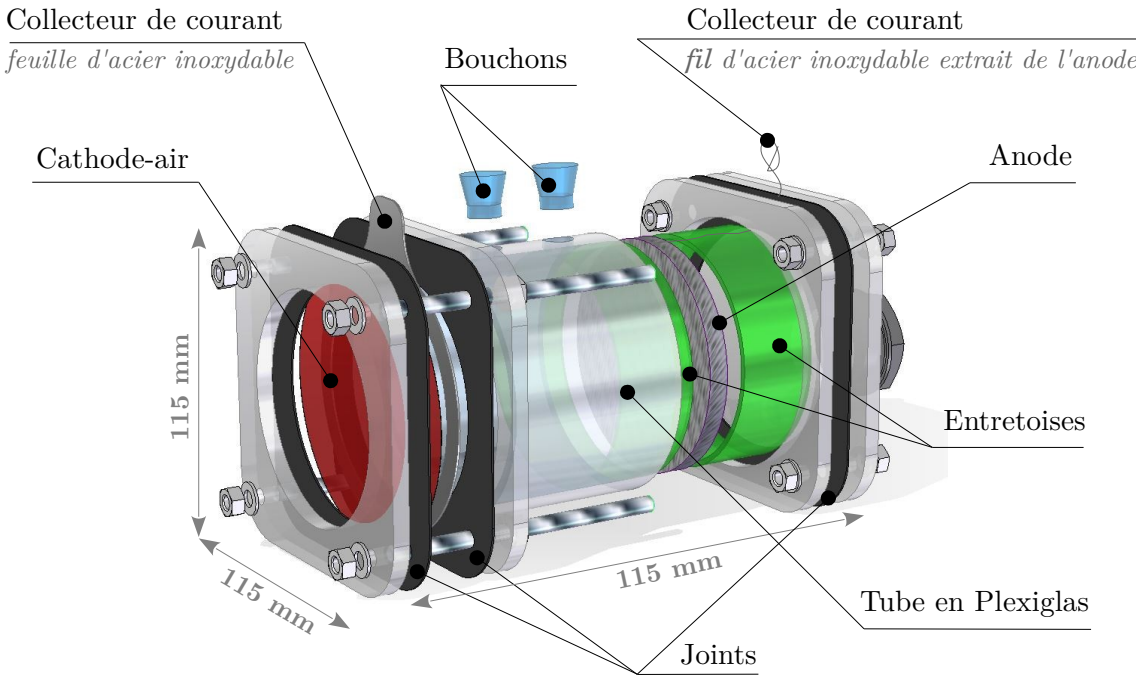


FIGURE 3.1 – Éclaté 3D des réacteurs utilisés durant cette étude

Réacteur	Plexiglas®	Volume = 850 mL	
Anode	Fil d'acier inoxydable 304L enchevêtré (différentes architectures testées)	$S_{projetée} = 104\ cm^2$	description plus détaillée au paragraphe 2.1.2
Cathode	cathode-air fabriquée manuellement au laboratoire Ampère	$S_{projetée} = 95\ cm^2$	réalisées d'après [MID 09]

Tableau 3.1 – Dimensions caractéristiques du prototype utilisé durant cette étude.

3.1.2 Prix de revient des cellules d'essais

Le prix de revient d'un prototype, qui s'élève à environ 60 €, est détaillé à la Figure 3.2.

Le bâti (composants en Plexiglas®, joints d'étanchéité et boulonnerie) représente les 2/3 des dépenses. Néanmoins, son coût pourrait être très largement diminué par l'utilisation de matériaux moins chers, l'optimisation de la conception et la fabrication en séries plus importantes.

Il est surtout intéressant de comparer le prix des deux électrodes. La cathode-air fabriquée manuellement coûte environ 21,70 €, dont 9,50 €seulement pour le platine qui sert de catalyseur. Le prix de l'anode est quant à lui beaucoup moins élevé puisque qu'il a été diminué par plus de dix en remplaçant les brosses de carbone (environ 12,00 €, fabriquée par la société Gordon Brush) par un enchevêtrement d'acier inoxydable (environ 0,80 €).

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

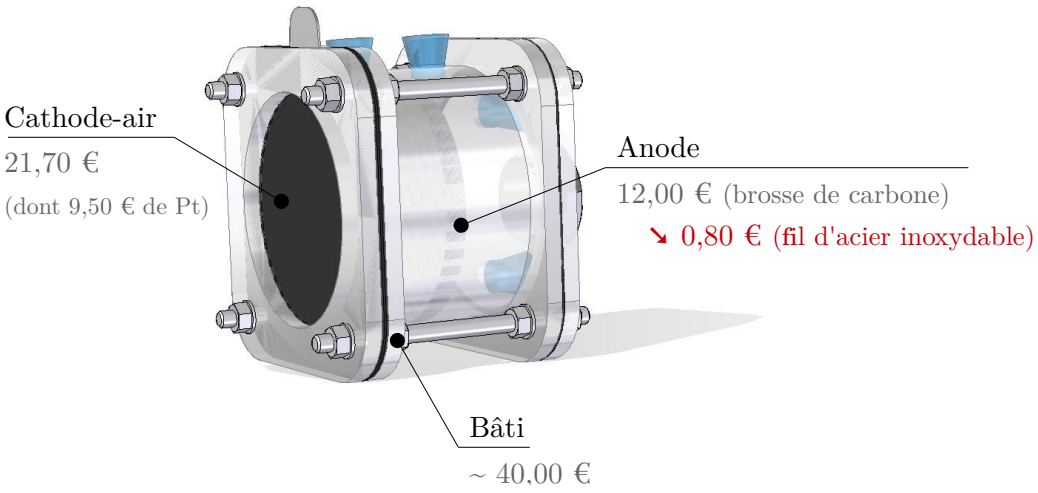


FIGURE 3.2 – Prix de revient des prototypes.

3.2 Protocole d'essais

Il s'agit dans ce paragraphe de détailler le protocole expérimental qui sera utilisé pour la totalité des campagnes d'essais présentées dans cette thèse.

3.2.1 Conditions opératoires

8 réacteurs de notre conception, tels que celui présenté dans le paragraphe précédent, ont été installés au sein du laboratoire MATEIS. Ils fonctionnent en parallèle, en batch (sans flux imposé), selon un protocole expérimental qui a été mis en place en partenariat avec le laboratoire DEEP (Déchet Environnement Eaux et Pollution) de l'INSA de Lyon (avec l'aide particulière du Pr. Pierre Buffière et du Dr. Boram Kim) et qui est détaillé ci-après. La Figure 3.3 montre une photo de notre installation.

Les PACMs sont inoculées avec des boues activées prélevées dans le hall expérimental de l'IRSTEA (Institut national de Recherche en Sciences et Technologies pour l'Environnement et l'Agriculture) sur le site de la station d'épuration de la Feyssine (*2-4 chemin de La Feyssine, 69100 Villeurbanne*). Elles fonctionnent à température ambiante et des contrôles réguliers de pH et de conductivité sont effectués. En phase de fonctionnement, elles sont également laissées dans l'obscurité pour endiguer le développement d'algues à l'intérieur.

Après quelques jours d'activité, généralement 7 à 10 jours, lorsque la tension aux bornes de la pile se stabilise, le biofilm est considéré comme mature et les boues activées sont remplacées par un milieu minimum dont la composition est résumée dans le Tableau 3.2.

De l'acétate de sodium (CH_3COO^-), qui joue le rôle de substrat, est également additionné à l'électrolyte dans des concentrations de 1 g/L.

L'insertion de ce milieu minimum permet la mesure plus aisée de l'évolution de la Demande Chimique en Oxygène (DCO) du milieu qui donne accès entre autre au rendement

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

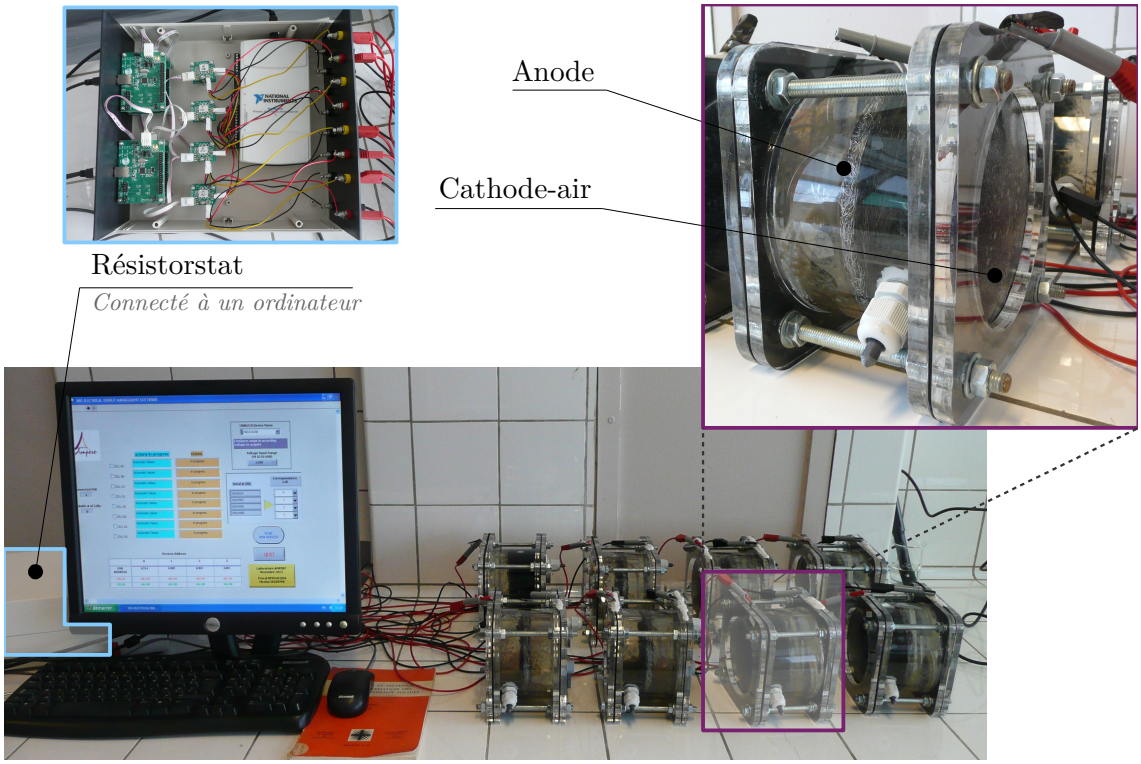


FIGURE 3.3 – Banc d'essais regroupant les huit piles que nous avons conçues et installées au laboratoire MATEIS.

faradique des PACMs.

Les campagnes d'essais ont une durée totale d'environ un mois et, pour chaque campagne réalisée avec ces réacteurs, un, voire deux paramètres d'anode seulement sont testés (surfaces développées d'anode et de cathode, fraction volumique de l'anode, distance inter-électrodes,...).

Chaque type de réacteur est systématiquement doublé voire triplé de façon à prendre en considération les dispersions importantes observées, caractéristiques des systèmes biologiques. Cette nécessité de réaliser des répliquas est documentée dans l'article de Logan [LOG 12] qui préconise de doubler obligatoirement les réacteurs pour que les performances obtenues soient représentatives mais également d'obtenir, pour des systèmes alimentés en batch, des résultats reproductibles sur au moins 3 cycles (*i.e.* trois changements d'électrolyte ou rajouts d'acétate).

Le protocole expérimental est synthétisé à la Figure 3.4.

Définir un protocole d'essais permettant de quantifier l'influence de divers paramètres sur les performances des PACMs implique également de définir des méthodes de caractérisation.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

Tampon phosphate	KH_2PO_4	0,27 g
	$Na_2HPO_4, 12H_2O$	1,12 g
Sels minéraux	NH_4Cl	0,53 g
	$CaCl_2, 2H_2O$	0,075 g
	$MgCl_2, 6H_2O$	0,10 g
Éléments traces	H_3BO_3	0,005 g
	$ZnCl_2$	0,005 g
	$CuCl_2$	0,003 g
	$CoCl_2, 6H_2O$	0,100 g

Tableau 3.2 – Composition du Milieu Minimum, pour 1 L d'eau distillée.

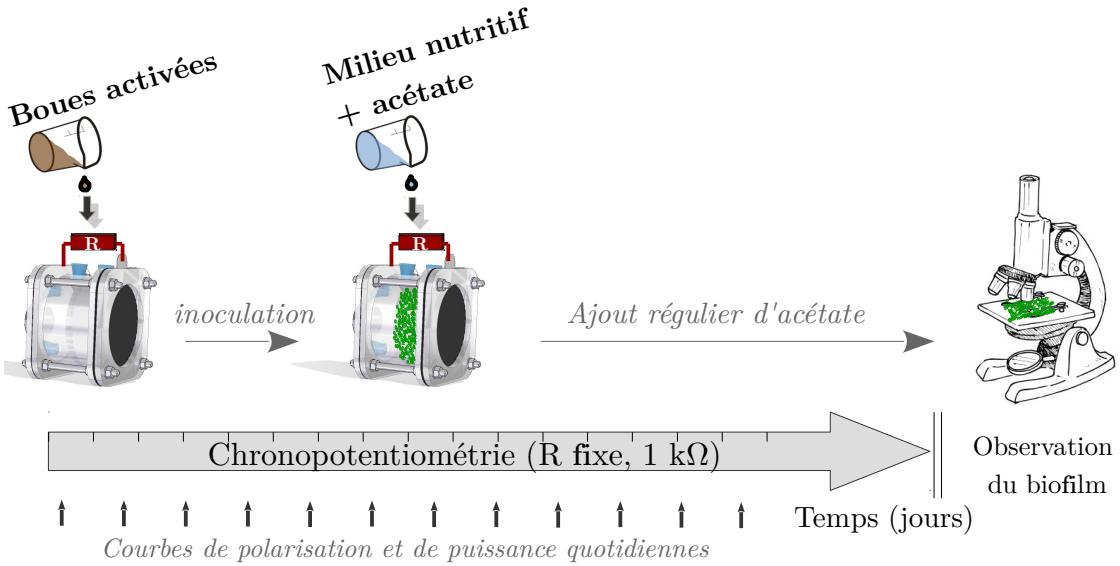


FIGURE 3.4 – Protocole expérimental.

3.2.2 Caractérisation électrochimique

Les techniques de caractérisation électrochimiques permettent de déterminer le comportement électrique des PACMs. Non-destructives, elles assimilent la PACM à une "boîte noire" qui convertit la matière organique et l'oxygène en énergie électrique et donnent accès à la tension aux bornes de la pile, E_{pile} et au courant débité, I [CAP 17].

Le dispositif utilisé pour réaliser ces essais est un *resistorstat*. Il permet d'imposer une résistance ou une série de résistances automatiquement aux huit réacteurs, indépendamment les uns des autres. La plage de résistances disponibles s'étend de 4,7 Ω à 5 kΩ avec un pas de 4 Ω. Il est possible également de travailler en circuit ouvert (R=∞) ou en court-circuit (R=0).

Cet appareil a été conçu et fabriqué au sein du laboratoire Ampère par Nicolas Degrenne durant ses travaux de thèse [DEG 12a], avec l'aide de Pascal Bevilacqua.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

3.2.2.1 Chronopotentiométrie sous résistance fixe

La chronopotentiométrie consiste à imposer une résistance fixe entre les deux électrodes et à enregistrer l'évolution de la tension au cours du temps. Elle permet, durant la phase d'inoculation, de suivre la formation du biofilm à l'anode puis ensuite de déterminer l'efficacité de la PACM. Par convention, la valeur de résistance est fixée à 1kΩ. Il s'agit d'une valeur très couramment utilisée dans la littérature, ce qui permettra de pouvoir comparer plus aisément nos résultats à d'autres études.

Un exemple de courbe Tension-Temps est présenté à la Figure 3.5.

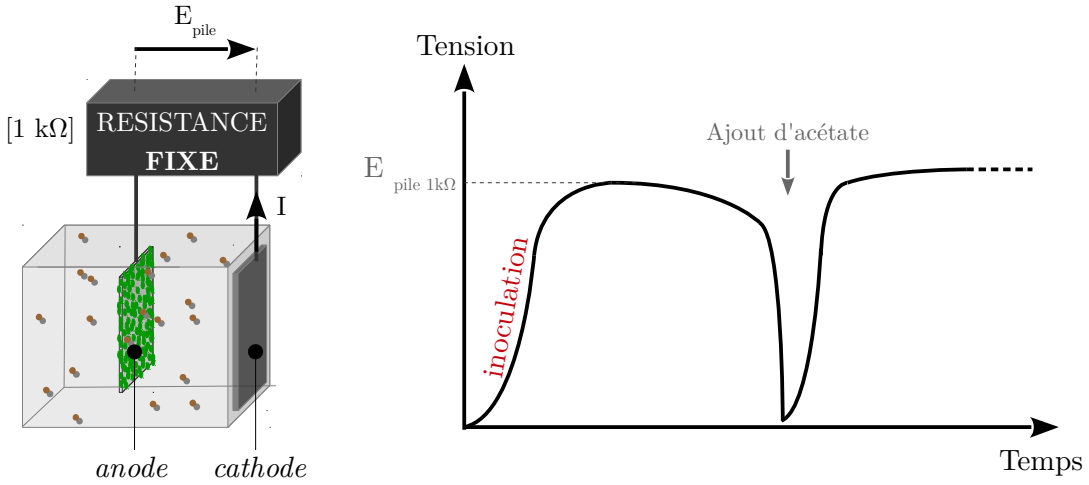


FIGURE 3.5 – Chronopotentiométrie.

La phase d'inoculation, au tout début de la courbe est caractéristique des PACMs. L'augmentation progressive de la tension aux bornes de la pile est en effet le signe d'une croissance bactérienne et de l'apparition d'un transfert électronique à la surface de l'anode.

Les résultats se stabilisent et la tension atteint un plateau dès lors que le biofilm est mature.

Quand le substrat est épuisé, la tension chute soudainement. De l'acétate est alors ajouté au milieu et la tension remonte très rapidement pour retrouver un plateau à une valeur similaire à celle atteinte précédemment.

3.2.2.2 Détermination de la puissance générée

La puissance générée par la PACM est définie comme :

$$P = IE_{pile} \tag{3.1}$$

où E_{pile} correspond à la tension mesurée aux bornes de la pile, en Volt, et I au courant débité, en Ampère.

En appliquant la loi d'Ohm,

$$E_{pile} = R_{ext}I \tag{3.2}$$

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

avec R_{ext} la résistance appliquée dans le circuit externe par le résistorstat, en Ohm.

La puissance P, en Watt, peut alors être définie comme :

$$P = \frac{E_{pile}^2}{R_{ext}} \tag{3.3}$$

ou bien encore :

$$P = I^2 R_{ext} \tag{3.4}$$

Pour pouvoir comparer entre elles les performances de diverses PACMs, la puissance est très souvent normalisée par la surface d'électrode :

$$P_{normalisée} = \frac{P}{S_{électrode}} \tag{3.5}$$

avec $P_{normalisée}$ exprimée en W/m^2. $S_{électrode}$ correspond généralement à la surface de l'électrode limitante. Pour les électrodes poreuses, la surface active étant plus ou moins difficile à déterminer, la surface *projetée* est couramment utilisée.

Dans cette étude, nous utiliserons la surface de cathode, qui correspond environ à la surface projetée d'anode, soit 95 cm^2, pour normaliser les puissances débitées par nos PACMs.

Les PACMs peuvent également être caractérisées par leur puissance volumétrique, en W/m^3 :

$$P_{normalisée} = \frac{P}{V_{réacteur}} \tag{3.6}$$

où $V_{réacteur}$ correspond au volume du réacteur, en m^3.

3.2.2.3 Courbes de polarisation et de puissance

La tension en circuit ouvert, OCV (acronyme de *Open Circuit Voltage* en anglais), mesurée aux bornes de la PACM correspond à la tension maximale que l'on peut atteindre avec la pile. Mais elle correspond à une tension obtenue avec une résistance externe infinie, donc sans aucun courant débité par la pile.

L'objectif de toute source d'énergie étant toutefois d'obtenir la plus grande puissance possible, il est primordial de trouver le meilleur compromis entre un courant élevé et une tension acceptable [LOG 07a].

Pour trouver le point maximum de puissance, P_{max}, des courbes de polarisation et de puissance sont tracées, représentant respectivement E_{pile} en fonction de I et P en fonction de I [KHA 16].

Elles sont obtenues en faisant varier périodiquement la valeur de la résistance externe imposée des conditions de circuit ouvert (R=∞) au court-circuit ($R = 0$).

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

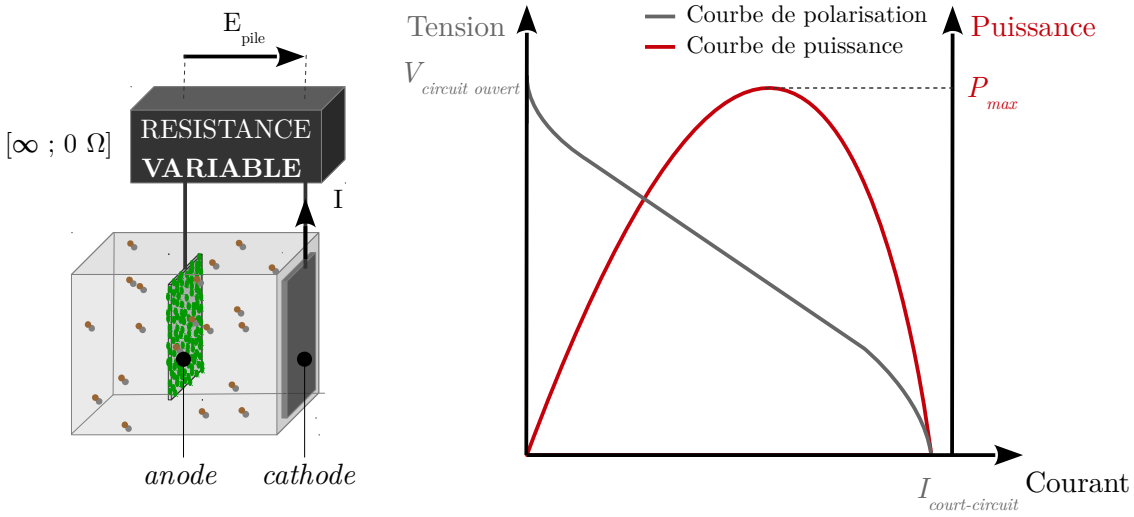


FIGURE 3.6 – Courbes de polarisation et de puissance.

Des courbes de polarisation et de puissance typiques des PACMs sont représentées à la Figure 3.6.

Elles permettent de déterminer quatre valeurs caractéristiques :

— la tension en circuit ouvert, OCV, qui est généralement égale à 0,6-0,8 V ;
— le courant en court-circuit, i_{cc} ;
— le point maximum de puissance, P_{max} ;
— la résistante interne de la pile, R_{int}, déterminée selon les méthodes décrites ci-dessous.

Détermination de la résistance interne de la PACM L'estimation de la résistance interne d'une PACM peut se faire :

— *à partir de la courbe de puissance* (Figure 3.7 a))
À l'aide de la loi de Jacobi, utilisée en adaptation d'impédance [CAR 08] :

$$P = \frac{OCV^2 R_{ext}}{(R_{ext} + R_{int})^2} \tag{3.7}$$

On peut en déduire que la puissance est maximale lorsque $R_{int} = R_{ext}$, d'où

$$P_{max} = \frac{OCV^2}{4R_{int}} \tag{3.8}$$

R_{int} apparaît donc égale à la valeur de R_{ext} imposée lorsque la puissance débitée par la pile est maximale (P_{max}).

— *à partir de la courbe de polarisation* (Figure 3.7 b))
En appliquant la loi de tension de Kirchoff qui permet de déterminer la résistance de n'importe quelle source d'énergie connectée à une charge connue (R_{ext}) [IER 08]

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

[THO 09] :

$$R_{int} = \frac{OCV}{I} - R_{ext} \tag{3.9}$$

avec OCV la tension en circuit ouvert, I le courant débité par la pile et R_{ext} la résistance imposée dans le circuit externe, et en la formulant de telle sorte :

$$E_{pile} = OCV - IR_{int} \tag{3.10}$$

Il apparaît que R_{int} peut être estimée par la valeur du coefficient directeur de la partie linéaire de la courbe de polarisation.

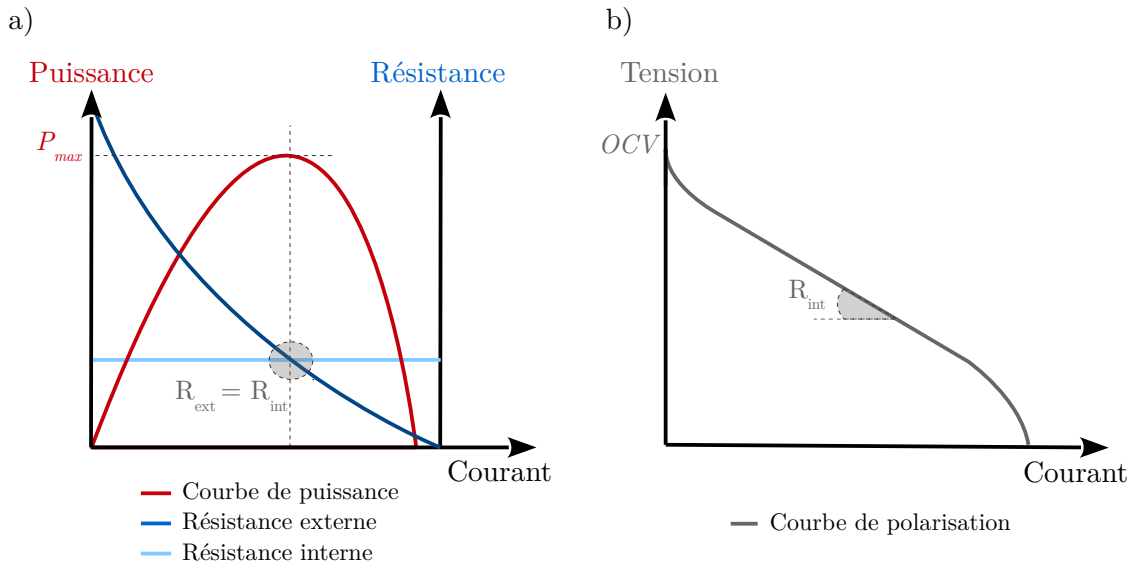


FIGURE 3.7 – Détermination de la résistance interne des PACMs ; à partir de la courbe de puissance ; b) à partir de la courbe de polarisation.

Influence de la fréquence d'échantillonnage La fréquence d'échantillonnage, *i.e.* le temps laissé entre chaque nouvelle valeur de résistance durant la polarisation, est un paramètre qui influe beaucoup sur les résultats. L'état pseudo-stationnaire des performances d'une PACM n'est pas atteint instantanément lorsque la charge imposée est modifiée. Une zone transitoire due au comportement capacitif double couche à la surface des électrodes est observée [CAP 17]. Il est nécessaire de laisser un temps de latence pour que les microorganismes aient le temps de s'acclimater à la nouvelle valeur de résistance, sinon on peut constater une surestimation importante des performances électriques. Le temps nécessaire à l'établissement de l'état pseudo-stationnaire n'a pas encore été clairement défini et dépend fortement des conditions opératoires [MEN 06].

Pour quantifier l'influence de la fréquence d'échantillonnage sur les performances des PACMs, Firas Khaled a réalisé, durant sa thèse au laboratoire Ampère, des mesures de polarisation sur des réacteurs similaires et dans les mêmes conditions opératoires, pour des

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

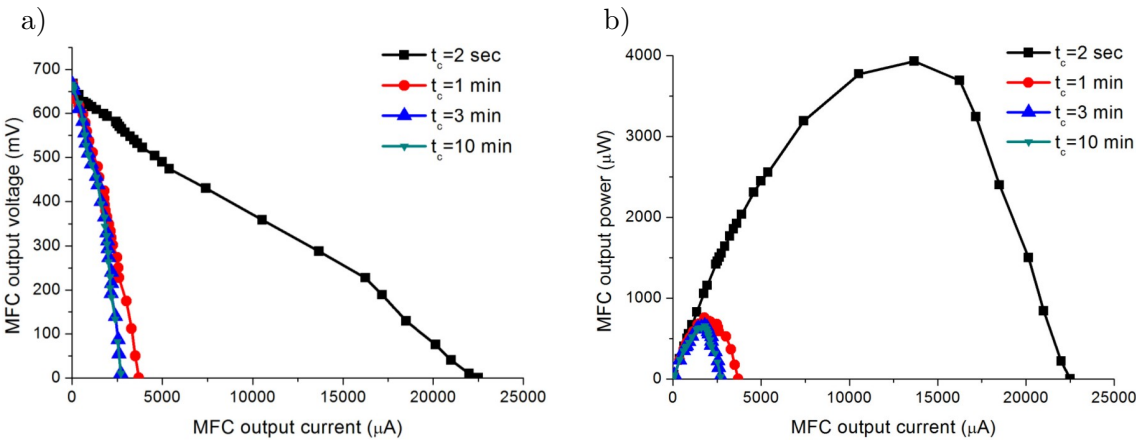


FIGURE 3.8 – Influence de la fréquence d'échantillonnage sur : a) la courbe de polarisation ; b) la courbe de puissance, d'après [KHA 16].

fréquences de 2 s, 1 min, 3 min et 10 min [KHA 16]. Les résultats qu'il a obtenu montrent que la puissance de sortie pour une fréquence de 2 s est plus de 6 fois supérieure à celle de 10 min. Cette surestimation diminue à 15 % en diminuant la fréquence à 1 min et pour une fréquence de 3 min aucune surestimation n'est observée par rapport aux résultats à 10 min (Figure 3.8).

Dans notre étude, une fréquence d'échantillonnage de 3 min a donc été utilisée pour caractériser de façon pseudo-statique nos PACMs. Cela semblait être le meilleur compromis entre stabilisation des performances et fréquence d'échantillonnage pas trop faible pour que la différence de concentration de substrat, qui est consommé également durant le tracé des courbes de polarisation, ne vienne interférer [IER 10].

Phénomène d'overshoot Les courbes de polarisation exhibent parfois un phénomène d'*overshoot* qui se traduit par une augmentation soudaine de la résistance interne de la pile à des densités de courant élevées [IER 10]. La tension et le courant diminuent alors tous les deux à mesure que la résistance externe imposée est diminuée (Figure 3.9).

L'apparition de ce phénomène induit alors une sous-estimation des performances électriques de la PACM qu'il convient de limiter.

Néanmoins, les causes de l'*overshoot* n'ont toujours pas été clairement identifiées. On trouve dans la littérature différentes hypothèses, qui ont pour certaines parfois été remises en doute, et qui sont :

- des limitations de transport de masse [MIN 08] ;
- un épuisement ionique et électrique au niveau de l'anode [IER 10] ;
- un manque de maturité du biofilm anodique [WIN 11b] ;
- l'introduction d'éléments toxiques dans le milieu [WIN 11b] ;
- une PACM acclimatée avec une résistance externe trop élevée qui ne permet pas au biofilm de s'adapter rapidement à des densités de courant élevées lorsque la résistance externe est faible [HON 11] [ZHU 13] ;

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

— un transfert extracellulaire par les bactéries exoélectrogènes limité [NIE 11] ;
— une charge d'alimentation insuffisante en termes de charge organique ou de conductivité [WIN 11b] ;
— et enfin un temps d'acclimatation des bactéries à une nouvelle valeur de résistance trop faible [WAT 11].

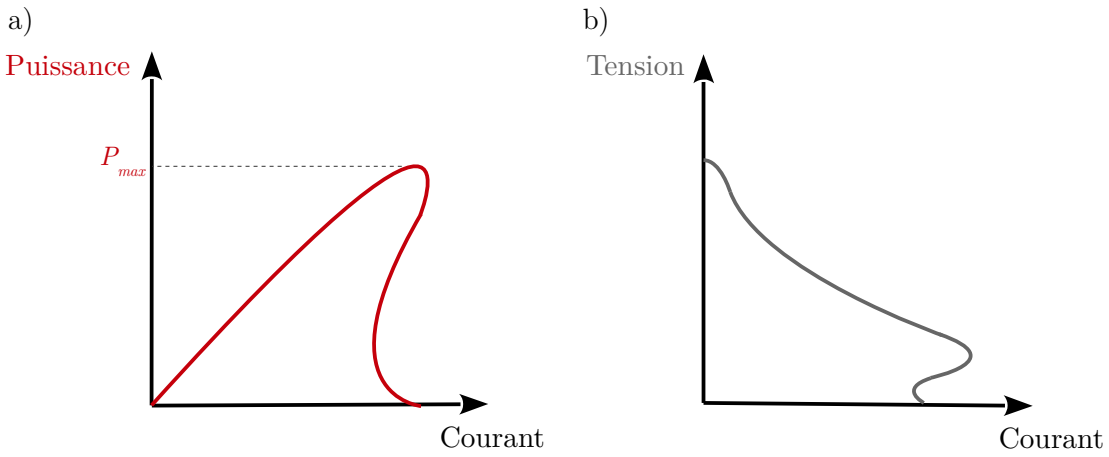


FIGURE 3.9 – Phénomène d'overshoot observé ; a) sur la courbe de puissance ; b) sur la courbe de polarisation.

3.2.3 Observation du biofilm

Les techniques d'observation du biofilm permettent d'imager les biofilms bactériens qui se créent à la surface de l'anode et d'évaluer leur épaisseur et leur degré d'homogénéité.

En les corrélant avec les performances électriques, elles permettent de déterminer les conditions expérimentales favorisant le développement du biofilm et de suivre sa formation et son évolution dans le temps [REN 16] [CAP 17].

3.2.3.1 Observation du biofilm anodique par microscopie à épifluorescence

Méthode très utilisée dans le domaine de la biologie, la microscopie à épifluorescence permet de visualiser, grâce à un microscope optique équipé de jeux de filtres, la fluorescence émise par l'échantillon soit naturellement soit par l'intermédiaire de marqueurs fluorescents introduits dedans.

À la fin des expériences, les anodes sont retirées de la pile puis trempées pendant 10 minutes à l'obscurité dans une solution d'eau distillée contenant 0,015 % d'acridine orange, un fluorochrome capable de traverser la membrane des micro-organismes pour se fixer à l'ADN ou à l'ARN des cellules vivantes. Elles sont ensuite rincées dans de l'eau distillée.

L'observation du biofilm se fait immédiatement après le marquage fluorescent ou après un séchage de 24h à température ambiante à l'aide d'un microscope Zeiss Axio à tête confocale type LSM700 du laboratoire LaMCoS (Laboratoire de Mécanique des Contacts et des Structures).

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

Les observations présentées dans ces travaux ont été réalisées avec l'aide de Ana-Maria Sfarghiu du laboratoire LaMCos.

Un exemple d'image obtenue par épifluorescence est donné à la figure 3.10.

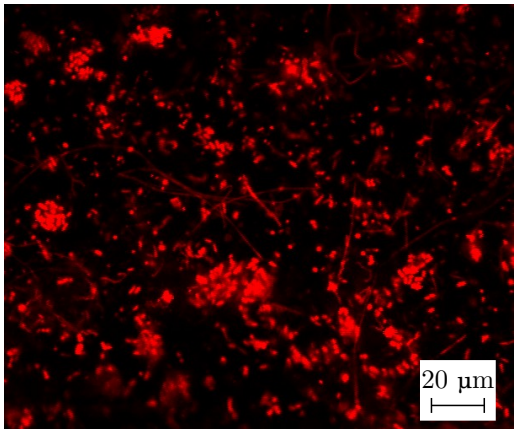


FIGURE 3.10 – Biofilm à la surface d'une anode en tôle d'acier inoxydable observé par microscopie à épifluorescence.

3.2.3.2 Observation du biofilm anodique par Microscopie à Balayage Électronique Environnementale

Dans la plupart des études portant sur les PACMs, les observations du biofilm se font à l'aide de microscope à balayage électronique en mode conventionnel, *ie* sous vide (HV-SEM). Des étapes de fixation et de déshydratation sont alors nécessaires. L'avantage de cette technique d'imagerie est qu'elle permet d'obtenir des images avec une excellente résolution et d'isoler très facilement chaque cellule. Néanmoins, elle ne permet pas de visualiser la morphologie complète du biofilm puisqu'elle engendre une diminution considérable du volume de la matrice extracellulaire qui représente 75 à 90 % du volume du biofilm [FED 07].

La microscopie à balayage électronique environnementale (ESEM) est une technique récemment introduite qui représente une alternative innovante au HVSEM. Grâce à des systèmes de pompage différentiel et la présence de gaz à l'intérieur de la chambre d'observation, elle permet de réaliser des images du biofilm dans ses conditions hygroscopiques d'origine et ce, sans aucune préparation préalable. Les cellules sont moins discernables qu'avec l'HVSEM mais la matrice extracellulaire est préservée [MOR 11].

Dans cette étude, les observations ont été réalisées avec l'aide d'Annie Malchère du laboratoire MATEIS sur un microscoscope ESEM-FEG FEI XL30, sous une pression de 5,2 torr, à une température de 2 °C et avec une tension d'accélération de 20 keV.

Un exemple d'image obtenue par ESEM est donné à la Figure 3.11.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

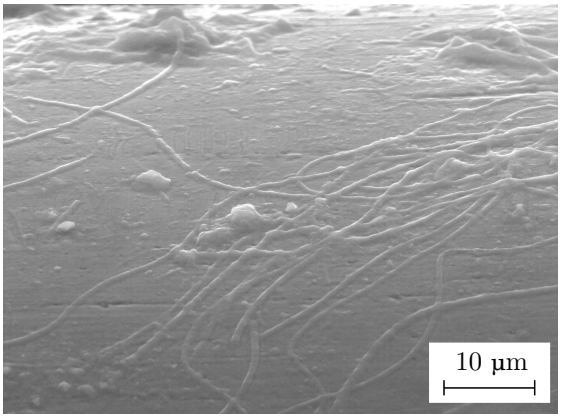


FIGURE 3.11 – Biofilm à la surface d'une anode en enchevêtrement d'acier inoxydable observé par ESEM.

3.2.3.3 Observation de la surface interne de la cathode-air par Microscopie à Balayage Électronique et analyses EDX

Des observations de la surface interne de la cathode-air ont été réalisées par MEB conventionnel (Tescan Vega 3). Les échantillons ont été au préalable métallisés. Des analyses en spectroscopie dispersive en énergie X (EDX) ont permis de déterminer, de manière pseudo-quantitative, les éléments présents.

3.2.4 Caractérisation biochimique

Les PACMs permettent de produire de l'électricité à partir de réactions d'oxydo-réduction induites par des bactéries mais elles participent en même temps à l'épuration du substrat. Dans le cas d'une pile fonctionnant avec des eaux usées, les bactéries vont consommer une partie de la matière organique présente à l'intérieur et avoir le même effet que les microorganismes aérobies à l'œuvre habituellement dans les bassins d'aération des stations d'épuration [PAI 17].

3.2.4.1 Suivi de la Demande Chimique en Oxygène

Le Demande Chimique en Oxygène (DCO), exprimée en mg_{0_2}/L, est un paramètre de mesure de la charge polluante dans les eaux usées. Elle représente la quantité d'oxygène nécessaire à l'oxydation chimique des matières organiques et minérales dissoutes ou en suspension dans l'eau. L'oxydation chimique est effectuée dans cette étude selon la méthode HACH n°8000 en mélangeant une certaine quantité d'électrolyte issue de la PACM avec du dichromate de potassium ($K_2Cr_2O_7$) en milieu acide(H_2SO_4) et à chaud (2 h à 150°C). Il s'agit d'un dosage colorimétrique par suivi photométrique réalisé à l'aide d'un spectrophotomètre Hach (modèle 2010).

La mesure de DCO est une technique d'analyse simple et rapide très couramment

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

utilisée pour caractériser un effluent.

Pour information, puisqu'elles ne seront pas utilisées dans ces travaux, car plus compliquées à mettre en œuvre, des mesures complémentaires de Demande Biochimique en Oxygène (DBO) peuvent être réalisées pour connaître plus précisément la quantité de matière biodégradable au sein d'un effluent [HOU 15].

3.2.4.2 Efficacité de conversion des PACMs

Pour quantifier les performances des PACMs en terme de conversion de la matière organique, on définit différents facteurs de rendement.

Taux d'abattement de la DCO Les capacités d'épuration des PACMs peuvent être évaluées par la mesure du taux d'abattement de la DCO :

$$\text{Taux d'abattement de la DCO} = \frac{DCO_{initiale} - DCO_t}{DCO_{initiale}} \tag{3.11}$$

avec $DCO_{initiale}$ la valeur de DCO introduite dans le réacteur au début des essais et DCO_t, la DCO à l'instant t.

Ce rendement prend en compte la dégradation dans sa totalité de la matière organique à l'intérieur de la PACM mais il ne considère pas le fait que seule une partie est convertie en électricité à cause de réactions parasites [ZHA 15]. Pour évaluer les capacités de la PACM à convertir la matière organique en électricité, le rendement faradique a été défini.

Rendement faradique Le rendement faradique (CE, pour *Coulombic Efficiency* en anglais) correspond au rapport entre la charge qui traverse le circuit externe durant une période donnée et la charge théorique qui aurait été produite si toute la matière organique avait été convertie en électricité par oxydation électrochimique pendant cette période [OLI 17a] :

$$CE = \frac{\text{électrons récupérés dans le circuit externe}}{\text{électrons disponibles dans le substrat}} \tag{3.12}$$

Dans le cas d'une PACM fonctionnant en batch et alimentée en acétate :

$$CE = \frac{\int_{t_0}^{t} i(t)\,\mathrm{d}t}{n_{e^-}.F.\Delta[c].V_{électrolyte}} \tag{3.13}$$

avec $\int_{t_0}^{t} i(t)\,\mathrm{d}t$ la charge récupérée entre l'instant initial t_0 à l'instant t, en $A.s$, et égale à l'aire sous la courbe de chronopotentiométrie, n_{e^-} le nombre de moles d'électrons issues de l'oxydation d'une mole de substrat ($n_{substrat}$=8 mol_{e^-}/mol pour l'acétate et 24 mol_{e^-}/mol pour le glucose [LOG 07a]), F, la constante de Faraday égale à 96 485 $C.mol^{-1}$, $\Delta[c]$ la variation de la concentration en substrat, en $mol_{substrat}/L$ et $V_{électrolyte}$ le volume du réacteur en L.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

Dans ces travaux, $\Delta[c]$ est la variation de concentration entre l'ajout du substrat et sa consommation complète dans le milieu. On prendra donc comme valeur la concentration initiale en substrat ($\Delta[c] = c_0 - c = c_0 - 0 = c_0$) .

Dans les milieux complexes, le substrat est dosé en terme de DCO qui correspond à la quantité d'oxygène théorique nécessaire à l'oxydation du substrat [LEP 12].

$$CE = \frac{\int_{t_0}^{t} i(t)\,\mathrm{d}t}{n_{e^-}.F.\Delta[DCO].V_{électrolyte}} \tag{3.14}$$

avec n_{e^-}, le nombre d'électrons échangés par moles d'O_2, $n_{e^-} = 4$ et $\Delta[DCO]$ la variation de la concentration en DCO, en mol_{O_2}/L.

Rendements faradiques observés dans les PACMs Durant les essais réalisés avec le protocole expérimental précédemment détaillé, les rendements faradiques (CEs) obtenus sont assez faibles (de l'ordre de 3 à 6 %).

Néanmoins, cela reste similaire aux données que l'on retrouve dans la littérature et qui évoquent des CEs de 3-30 % pour des PACMs fonctionnant avec des eaux usées [DEG 12a] [CHO 13] [SUN 09] [HE 05] [ZHA 15] [ZHA 12] [LIU 05b].

Bien que les valeurs de CE restent faibles, le taux d'abattement de la DCO est quant à lui proche de 100 %. Cela implique qu'il y a des pertes considérables d'électrons au sein de la PACM. Les principales causes identifiées sont :

— la diffusion d'oxygène à travers la cathode-air qui induit des phénomènes de respiration aérobie dans l'électrolyte [CLA 09] ;

— la consommation du substrat par des bactéries *méthanogènes* [WAG 09]. Ce processus de respiration anaérobie est caractérisé par une odeur désagréable du milieu, la formation de gaz (méthane), une couleur noirâtre et une aptitude des boues à flotter que l'on retrouve durant nos essais (Figure 3.12) [CAN 04] [VEL 11] ;

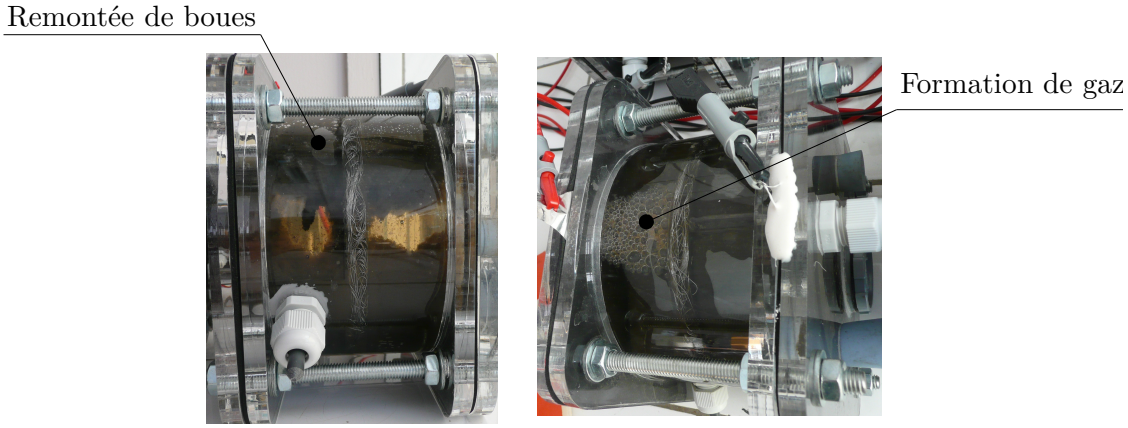


FIGURE 3.12 – Phénomènes de fermentation des boues activées au sein de nos PACMs.

— l'utilisation du substrat par les bactéries pour assurer leur croissance et produire de la biomasse [LIU 05b] ;

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

— des phénomènes de fermentation grâce à la présence dans le milieu d'accepteurs d'électrons du type sulfates [LIU 05b] [LAP 13].

Le CE est fortement influencé par le type de substrat utilisé. Dans son étude portant sur l'évaluation de l'influence du substrat sur les rendements de conversion, Lee a montré que le CE était de l'ordre de 65 à 84 % avec de l'acétate, 14 à 20 % pour du glucose et seulement 8 % pour des eaux usées [LEE 08]. L'une des causes principale est que les composés organiques complexes contiennent une multitude d'accepteurs d'électrons potentiels qui concurrencent les réactions d'électrogénèse. Certaines études évoquent également des valeurs de CE extrêmement élevées, comme c'est le cas de l'article de Rabaey avec un rendement faradique de 89 % [RAB 03]. Elles sont en fait induites par l'utilisation de cultures bactériennes enrichies et de conditions opératoires optimisées mais ne reflètent pas les résultats que l'on pourrait obtenir avec des substrats naturels tels que les eaux usées.

L'architecture du réacteur est également à prendre en compte. Les CEs sont généralement supérieurs avec des cellules à 2 compartiments car elles contiennent une membrane échangeuse de protons qui limite la diffusion de l'O_2 jusqu'à l'anode [SUN 09]. Certaines équipes ont ainsi ajouté [ZHA 10] [FAN 07] contre la paroi interne de la cathode-air d'une cellule à un compartiment, un séparateur (J-Cloth, fibres de nylon, de verre,...) qui empêche l'O_2 de diffuser et les CEs ont été très largement améliorés, passant de 35 % sans séparateur à 71 % avec [FAN 07].

La concentration en substrat est également suspectée d'impacter les valeurs de CE. Dans l'étude de Liu, les rendements faradiques passent en effet de 28,3 % à 13,2 % lorsque la concentration en acétate est augmentée de 80 à 800 mg/L [LIU 05b]. La cause en est une concentration en charge organique supérieure aux capacités d'oxydation des bactéries anodophiles qui induit une dégradation de la matière organique par d'autres types de microbes anaérobies telles que les bactéries sulfato-réductrices ou méthanogènes [HE 05]. He est parvenu à estimer que l'activité méthanogène au sein d'une PACM pouvait représenter 35 à 58 % du taux d'abattement de la DCO [HE 05].

Enfin, il est crucial de bien choisir la résistance externe imposée car l'étude de Zhang a montré que le CE était égale à 22 % pour une résistance de 100 Ω contre seulement 14 % pour une de 1000 Ω [ZHA 15] et a en partie expliqué ces résultats par l'obtention de rendements plus élevés lorsque la résistance externe est proche de la résistance interne de la PACM.

3.3 Validation du prototype et illustration de résultats typiques

Pour valider les prototypes conçus et vérifier l'intérêt d'utiliser l'acier inoxydable comme matériau d'anode, des essais ont été réalisés en parallèle sur deux types d'anodes : a) des brosses de carbone et b) des enchevêtrements de fil d'acier inoxydable (Figure 3.13).

3 anodes identiques en acier inoxydable ont été testées pour s'assurer de la *reproductibilité* de nos essais. Ces essais nous permettent également d'illustrer ici les résultats typiques

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

qui seront obtenus dans toutes les campagnes d'essais de caractérisation des performances énergétiques de nos piles.

a) b)

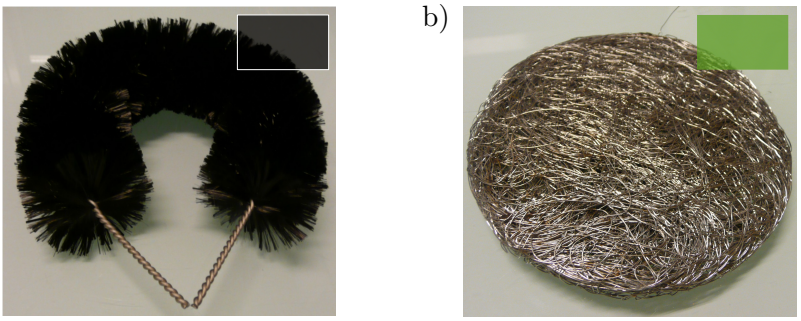


FIGURE 3.13 – Les anodes testées : a) Brosse de carbone ; b) Enchevêtrement d'acier inoxydable.

3.3.1 Anodes testées

Les brosses de carbone sont très couramment utilisées dans le domaine des PACMs en raison de leur surface spécifique très élevée. Ces brosses sont fabriquées à partir de fibres de carbone très fines (∅ 7,2 μm) enroulées autour d'un fil de titane. Les brosses utilisées durant cette étude ont été fabriquées par la société Gordon Brush. Leurs dimensions, déterminées à partir de l'article de Logan [LOG 07b], sont résumées dans le Tableau 3.3, en même temps que celles des anodes en enchevêtrement d'acier inoxydable testées simultanément.

Anode	Brosse de carbone	Enchevêtrement d'un monofilament d'acier inoxydable 304L
Dimensions	— $\emptyset_{brosse} = 5$ cm, — $L_{brosse} = 25$ cm	— $\emptyset_{fil} = 200$ μm, — $L_{fil} = 330$ m, — $\emptyset_{enchevêtrement} = 115$ mm, — $h_{enchevêtrement} = 10$ mm
Porosité [%]	98	90 ($\emptyset_{pore\ \ moyen} \approx 1{,}8$ mm)
S_{active} $[m^2]$	3,79	0,21
$S_{projetée}$ $[cm^2]$	-	104
$S_{spécifique}$ $[m^2/m^3]$	7170	2000

Tableau 3.3 – Dimensions des anodes testées.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

3.3.2 Résultats

3.3.2.1 Performances électrochimiques

Chronopotentiométrie Les anodes sont inoculées avec des boues activées, placées telles qu'elles dans les réacteurs puis remplacées entièrement par un milieu minimum dopé en acétate (1 g/L) lorsque les performances se stabilisent. Une résistance de 1 kΩ est connectée aux bornes de la pile et l'évolution de la tension aux bornes des PACMs au cours du temps est enregistrée (Figure 3.14).

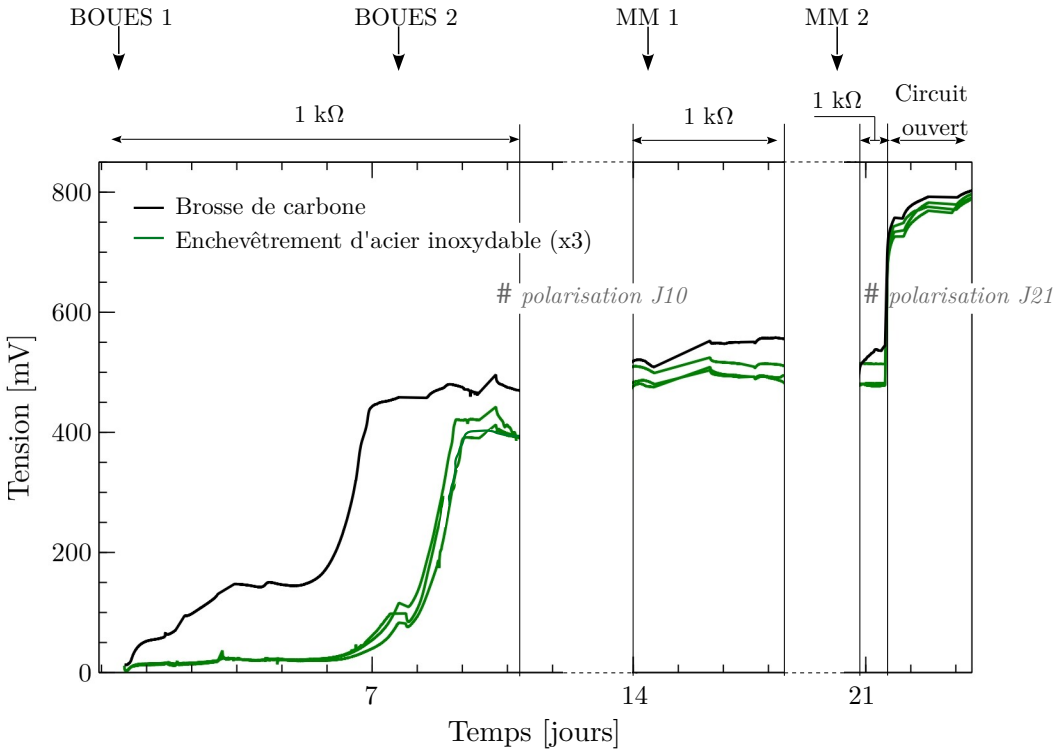


FIGURE 3.14 – Évolution de la tension au cours du temps, les deux marqueurs # correspondent aux courbes de polarisation et de puissance détaillées à la Figure 3.15.

Inoculation La phase de latence au démarrage de la chronopotentiométrie correspond au temps d'acclimatation et de colonisation. Pour la brosse de carbone la tension augmente dès les premières heures puis atteint un palier au bout de 7 jours. Avec l'enchevêtrement d'acier inoxydable ce temps est rallongé, puisqu'on peut relever une activité du réacteur seulement après 6 jours d'inoculation et la tension se stabilise au bout de 9 jours. Cette première différence reflète une colonisation plus difficile de l'acier inoxydable. On peut l'expliquer par un manque d'affinités entre les microorganismes et le matériau et une rugosité très faible des fils d'acier inoxydable.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

Stabilisation des performances La tension se stabilise à une valeur de 556 mV pour la PACM avec une brosse de carbone et en moyenne 490 ± 16 mV pour celles avec des enchevêtrements d'acier inoxydable.

Après renouvellement du substrat, la tension repart très rapidement et se stabilise en quelques heures à des valeurs similaires à celles d'avant. Cela démontre également une bonne robustesse du biofilm face à des périodes de famine ou de présence d'oxygène.

Une bonne reproductibilité des résultats est observée pour les 3 PACMs équipées des mêmes anodes en acier inoxydable.

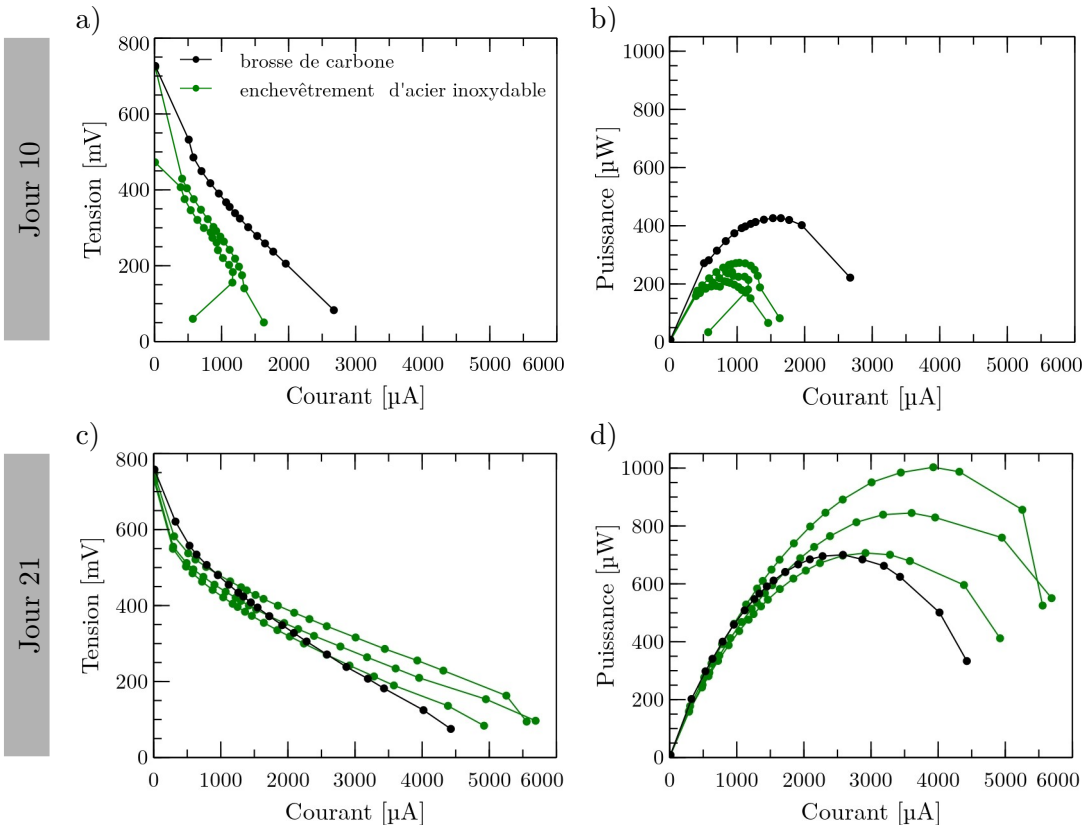


FIGURE 3.15 – Courbes de polarisation et de puissance ; a) et b) au jour 10 ; c) et d) au jour 21.

Courbes de polarisation et de puissance Des courbes de polarisation et de puissance sont tracées régulièrement.

Au 10ème jour d'essais, au début de la stabilisation de la tension, la puissance maximale, P_{max}, avec la brosse de carbone est égale à 426 μW et la résistance interne (R_{int}) à 157 Ω. Les performances avec les enchevêtrements d'acier inoxydable sont nettement inférieures, avec P_{max} égale à 240 ± 26 μW et R_{int} à 284 ± 25 Ω (Figure 3.15 a) et b)).

Les performances augmentent significativement lorsque les boues activées sont remplacées par du milieu minimum car la conductivité de l'électrolyte s'en trouve fortement

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

augmentée et le fait de remplacer un milieu naturel contenant des composés organiques complexes par un composé simple, l'acétate, facilite l'oxydation de la matière organique par les bactéries. Ainsi, au 21ème jour, P_{max} avec les brosses est de 700 μW et R_{int} de 105 Ω et celles avec enchevêtrements deviennent même supérieures, avec P_{max} égale à 850 $\pm$ 120μW et R_{int} à 71 $\pm$ 8,4 Ω (Figure 3.15 c) et d)).

La surface active théorique de la brosse de carbone étant largement supérieure à celle de l'enchevêtrement d'acier inoxydable, lorsque l'on normalise les puissances maximales obtenues par la surface active d'électrode, les anodes en acier inoxydable sont nettement plus performantes. Néanmoins, dans la suite des résultats, les puissances maximales seront le plus souvent normalisées avec la surface projetée de cathode comme il est courant de le trouver dans la littérature.

Les essais ont été poursuivis jusqu'au 44ème jour avec le milieu nutritif, sans évolution majeure des performances si ce n'est une lente et constante diminution des performances, plusieurs fois décrite dans la littérature et qui découle du vieillissement du réacteur (encrassement électrodes,...) [MIS 16].

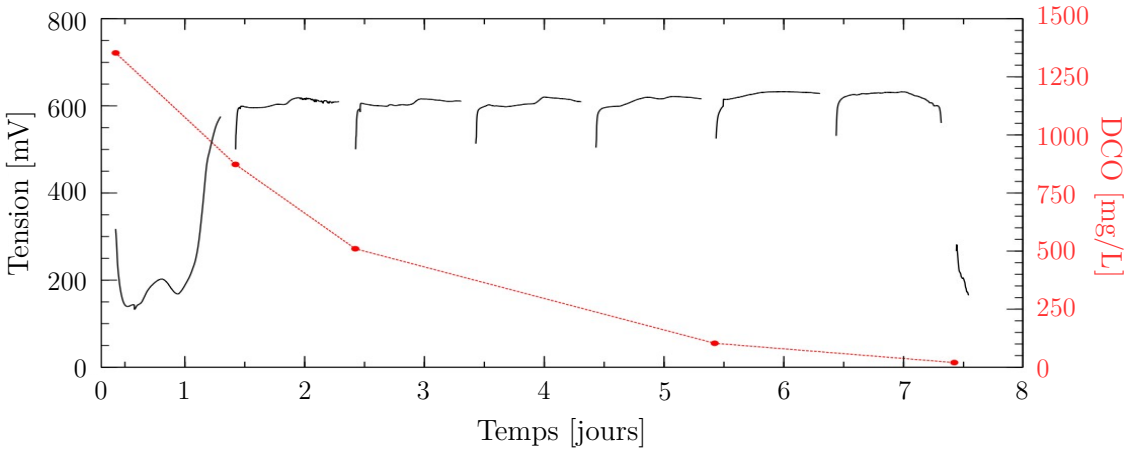


FIGURE 3.16 – Évolution de la tension aux bornes de la PACM et de la concentration en DCO au cours du temps.

Un exemple de suivi de la DCO est donné à la Figure 3.16 où l'on peut observer l'évolution, au cours d'un batch de Milieu Minimum, de la tension aux bornes de la PACM et de la concentration en substrat au sein de l'électrolyte.

Résumé des performances Le Tableau 3.4 résume les performances obtenues en comparant l'efficacité des brosses de carbone et celles des enchevêtrements d'acier inoxydable.

3.3.2.2 Morphologie du biofilm à la surface des enchevêtrements d'acier inoxydable

Des observations en ESEM ont été effectuées sur les anodes en enchevêtrements d'acier inoxydable au bout de 18 jours d'essais (Figure 3.17). Le biofilm est encore relativement

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

	Brosse de carbone	**Enchevêtrement d'acier inoxydable**				
		anode 1	*anode 2*	*anode 3*	moyenne	écart-type
OCV [mV]	**758**	*726*	*735*	*747*	**736**	8,6
i_{cc} [μ**A**]	**4427**	*4922*	*5690*	*5557*	**5393**	337
R_{int} [Ω]	**105**	*83*	*65*	*65*	**71**	8,4
P_{max} [μ**W**]	**700**	*706*	*844*	*1002*	**850**	120
P_{max}/S_{active} [mW/m^2]	**0,18**	*3,36*	*4,02*	*4,77*	**4,05**	0,58
$P_{max}/S_{projetée}$ [mW/m^2]	**-**	*67,9*	*81,2*	*96,3*	**81,7**	11,5

Tableau 3.4 – Résumé des performances au 21° jour d'essais.

jeune mais l'on peut déjà observer sur les clichés que les microorganismes issus des boues activées sont parvenus à coloniser le matériau.

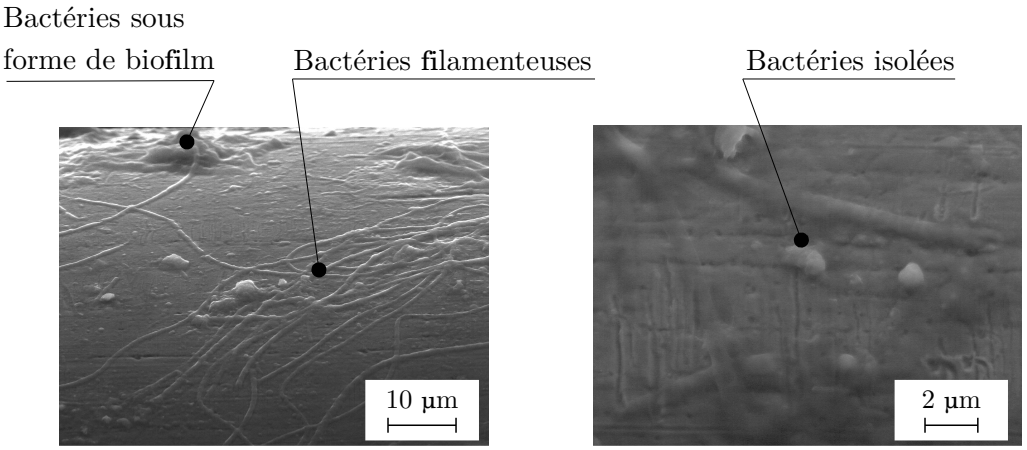


FIGURE 3.17 – Images ESEM d'un biofilm anodique à la surface d'un enchevêtrement d'acier inoxydable âgé de 18 jours ; a) grossissement × 2000 ; b) grossissement × 8000

L'identification exacte de ces micro-organismes s'avère compliquée sans analyses chromatographiques ou par séquençage ADN tant les écosystèmes que l'on peut retrouver dans les bassins d'aération des stations d'épuration s'avèrent nombreux. S'y côtoient en effet micro-organismes procaryotes, algues, champignons, microfaunes (protozoaire et métazoaires) et surtout une très grande diversité de bactéries. On estime par ailleurs la concentration de ces dernières au sein des boues activées à $10^{12}/L$ [PAN 06].

Les images obtenues dans notre cas montrent que le biofilm est constitué de cellules isolées sous forme sphérique ou cylindrique de 0,5 à 5 μm, qui peuvent se regrouper ensuite sous forme de colonies dont la cohésion est assurée par la sécrétion d'exopolysaccharides (EPS).

Dans la littérature, les principales souches qui ont été identifiées dans les boues activées sont du type *Pseudomonas*, *Flaviobacterium*, ... [PAN 06].

Mais les clichés montrent également la présence importante de bactéries filamenteuses, qui existent normalement en faibles quantités dans les boues et qui peuvent provoquer des

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

problèmes de foisonnement (bulking) et de moussage lorsqu'elles prolifèrent [CAN 04].

Elles sont principalement du type *Microthrix parvicella*, *Nocardia spp*, ...[PAN 06].

3.4 Bilan

Le développement d'un prototype de PACM et d'un protocole d'essais ont permis d'obtenir des densités de puissance de $\approx 100\ mW/m^2$ avec des anodes fabriquées à partir d'enchevêtrements de fil d'acier inoxydable. L'emploi inédit de ce matériau aura ainsi permis de réduire de façon significative le coût de l'électrode, comparativement à des brosses de carbone, plus couramment utilisées, tout en obtenant des résultats électriques similaires.

Ces résultats encourageants nous incitent à faire varier maintenant différents paramètres architecturaux de la pile et de l'anode pour tenter d'optimiser davantage les performances de ces nouvelles PACMs.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

Chapitre 4

Optimisation de l'architecture de la PACM

Les premiers essais menés sur les PACMs ayant démontré la viabilité des réacteurs et du protocole expérimental mis en place, l'influence de différents paramètres architecturaux a alors pu être évaluée.

Avant de détailler l'effet de la *distance inter-électrodes* et des *surfaces d'électrodes* sur les performances électriques des PACMs, le phénomène d'*encrassement de la cathode-air* qui les limite drastiquement dans le temps sera évoqué.

Sommaire

4.1 Encrassement de la cathode 91
4.2 Influence de la distance inter-électrodes 98
4.2.1 Réacteurs utilisés 98
4.2.2 Résultats 98
4.2.3 Discussion 100
4.3 Influence de la surface de cathode 103
4.3.1 Réacteurs utilisés 103
4.3.2 Résultats 104
4.3.3 Discussion 107
4.4 Influence de la surface d'anode 107
4.4.1 Réacteurs utilisés 107
4.4.2 Résultats 109
4.4.3 Discussion 111
4.5 Résumé et principales conclusions 112

4.1 Encrassement de la cathode

Durant les différentes campagnes d'essais réalisées, une diminution progressive et systématique des performances électriques des réacteurs a pu être constatée. Ce phénomène,

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

qui a déjà été évoqué dans quelques articles [KIE 11] [ZHA 11a] [CHU 11] est un point important à prendre en compte en vue de l'utilisation des PACMs pour des essais de longue durée ou des applications réelles.

La Figure 4.1 montre ainsi l'évolution, sur plusieurs campagnes d'essais successives, de la puissance maximale générée par une même PACM et relevée lorsque les performances sont stables et que la pile est alimentée avec un milieu minimum dopé à l'acétate. La valeur initiale de P_{max}, équivalente à 1140 μW, diminue de façon conséquente jusqu'à une valeur de seulement 360 μW après 5 mois de fonctionnement alors que tous les paramètres du réacteur sont restés identiques. La Figure 4.1 ne le mentionne pas mais une diminution de la tension aux bornes de la PACM ainsi qu'une nette augmentation de la résistance interne accompagnent également ces résultats.

Le remplacement, à la suite de ces 5 mois d'utilisation, de la cathode-air par une neuve permet alors une restauration complète des performances de la PACM (Figure 4.1 zone mauve).

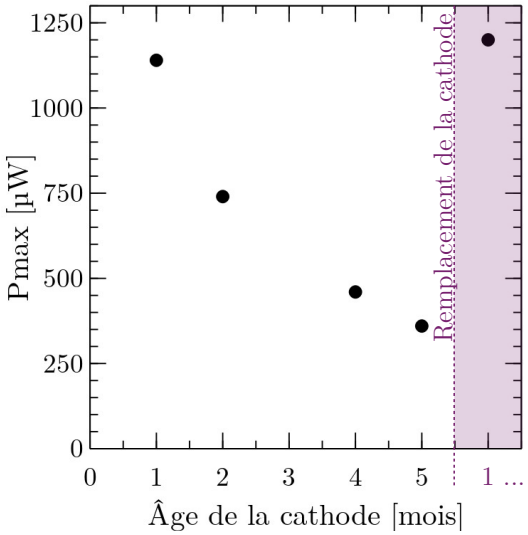


FIGURE 4.1 – Évolution de P_{max} dans le temps.

La diminution des performances des PACMs semble donc être causée par une détérioration de celles de la cathode-air. Des études antérieures ont par ailleurs mentionné une lente diminution du potentiel cathodique alors que celui de l'anode reste stable durant les 18 mois qu'ont duré ces essais. Les auteurs attribuent cela à un encrassement très important de la cathode [KIM 16].

La Figure 4.2 montre justement cet encrassement dont est victime la cathode au cours des essais, aussi appelé *biofouling*, qui a également été observé durant nos travaux de thèse.

Une dépôt très épais ($\approx$ 1-2 mm), de 10 à 100 fois plus important que le biofilm qui se forme à la surface de l'anode, peut être observé sur la surface interne de la cathode-air en contact direct avec l'électrolyte [YUA 13b]. De couleur brune, ou blanchâtre sur certaines zones, sa nature est encore sujette à débat.

Il a été évoqué dans certaines études qu'il pourrait s'agir d'un biofilm de type aérobie

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

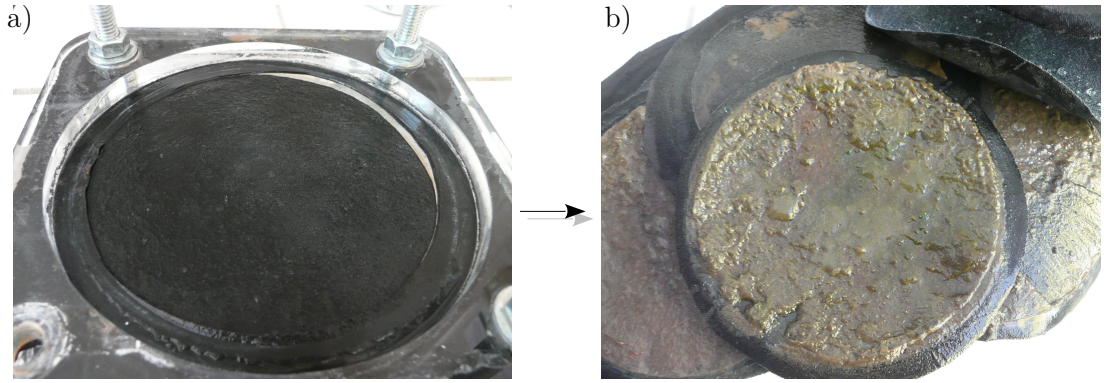


FIGURE 4.2 – Photographies de la surface interne de la cathode-air ; a) neuve ; b) après 5 mois de fonctionnement.

qui jouerait un rôle bénéfique sur les performances des PACMs [LIU 08a]. Son développement serait inévitable en raison du contact direct de la surface interne de la cathode avec l'inoculum et la présence, en quantités importantes, d'O_2 à cet endroit-là du réacteur. Certains des micro-organismes qui se développent à la surface de la cathode pourraient alors favoriser la réduction de l'oxygène et les cathodes-air abiotiques se transformeraient au cours des essais en biocathodes [WAN 13]. L'effet du développement d'un biofilm sur l'électrode a également été rapporté dans l'étude de Cristiani comme positif en terme d'efficacité coulombique, CE, car contribuerait à préserver les conditions anaérobies requises à l'anode en jouant le rôle de séparateur et en limitant le cross-over d'oxygène [CRI 13].

Mais dans le cas des prototypes testés dans cette étude, l'effet de cet encrassement est très clairement délétère. Il convient donc, à défaut d'empêcher complètement sa formation, de ralentir son apparition ou de proposer des solutions permettant son retrait de manière efficace.

Sur cet aspect-là plusieurs solutions ont été proposées, comme par exemple l'ajout d'agents antibactériens dans ou sur la couche de catalyseur tel de l'enrofloxacine [LIU 15], de l'argent sous forme de nanoparticules [SUN 17] ou d'électrodépôts [PU 14], des composés d'ammonium quaternaire bifonctionnels [LI 14],... Liu a, à ce titre, montré une diminution de 60,2 % de la quantité de biomasse à la surface de la cathode après 91 jours de fonctionnement grâce à l'ajout d'enroflaxine et des puissances générées qui se sont alors avérées stables alors qu'elles ont diminuée de 22,5 % avec des cathodes non traitées dans ce même laps de temps [LIU 15].

D'autres équipes ont également montré la possibilité de régénérer en partie les performances de la cathode en effectuant des lavages avec $NaOH$ ou bien encore HCl [PAS 16].

Dans cette étude, le biofilm brunâtre très épais qui se développe sur la surface interne de la cathode-air a été enlevé mécaniquement. La Figure 4.3 a) montre l'électrode après grattage.

La Figure 4.3 c) montre toutefois que cette action n'a qu'un effet très limité sur la restauration des performances. Après l'enlèvement sommaire du biofilm au 45ème jour d'essais, les valeurs de P_{max} continuent de chuter progressivement. Seul le remplacement

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

de la cathode au 68ème jour d'essais permet de retrouver des valeurs équivalentes à celles initiales (les points de puissance nulle sur la courbe coïncident avec des pénuries de substrat).

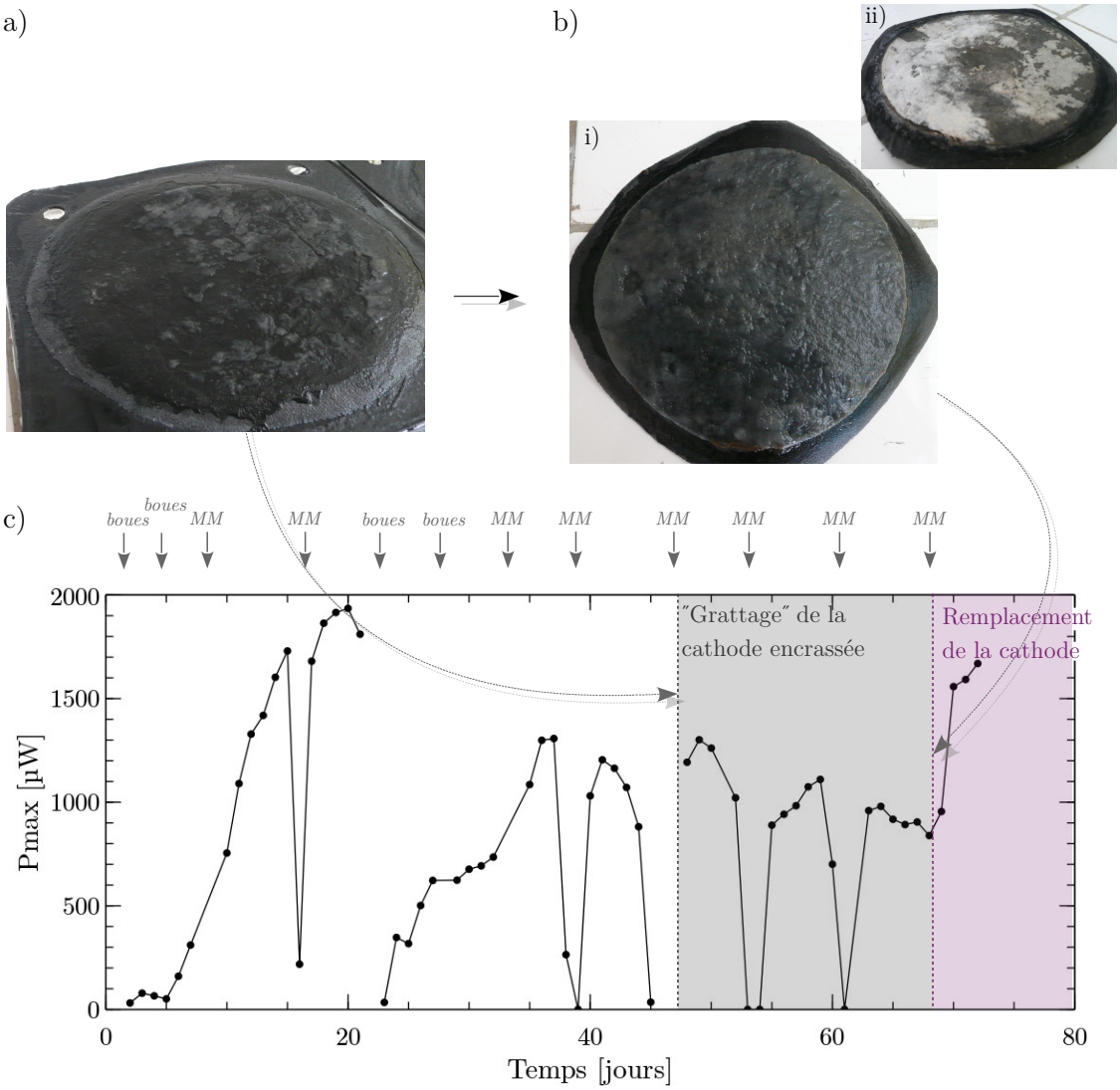


FIGURE 4.3 – a) Surface interne de la cathode-air après grattage ; b) biofouling de la cathode a) après 23 jours de fonctionnement, i) à la fin des essais et ii) après séchage ; c) Effet du grattage et du remplacement de la cathode-air sur P_{max}.

Ces conclusions rejoignent celles d'Ahmed, Kiely et Zhang qui avait montré auparavant que le retrait mécanique du biofilm permettait d'améliorer les résultats mais pas de retrouver ceux obtenus avec une cathode neuve [AHM 11] [KIE 11] [ZHA 11a].

La Figure 4.3 b) interroge également sur la nature de l'encrassement que subit la cathode-air. Après son grattage la cathode n'est en contact qu'avec du milieu minimum. Une couche très épaisse (1-2 mm) et translucide se développe en seulement 23 jours à sa

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

surface. Après séchage, cette couche devient blanchâtre et présente, même à l'oeil nu un aspect qui n'est pas caractéristique d'un biofilm.

Des observations ont été réalisées sur un MEB conventionnel après séchage de l'électrode et métalisation des échantillons. La Figure 4.4 montre la couche qui se développe à la surface d'une cathode en contact uniquement avec des boues activées et l'ajout ponctuel d'acétate alors que la Figure 4.5 concerne une cathode-air inoculée avec des boues activées puis alimentée avec un MM dopé en acétate.

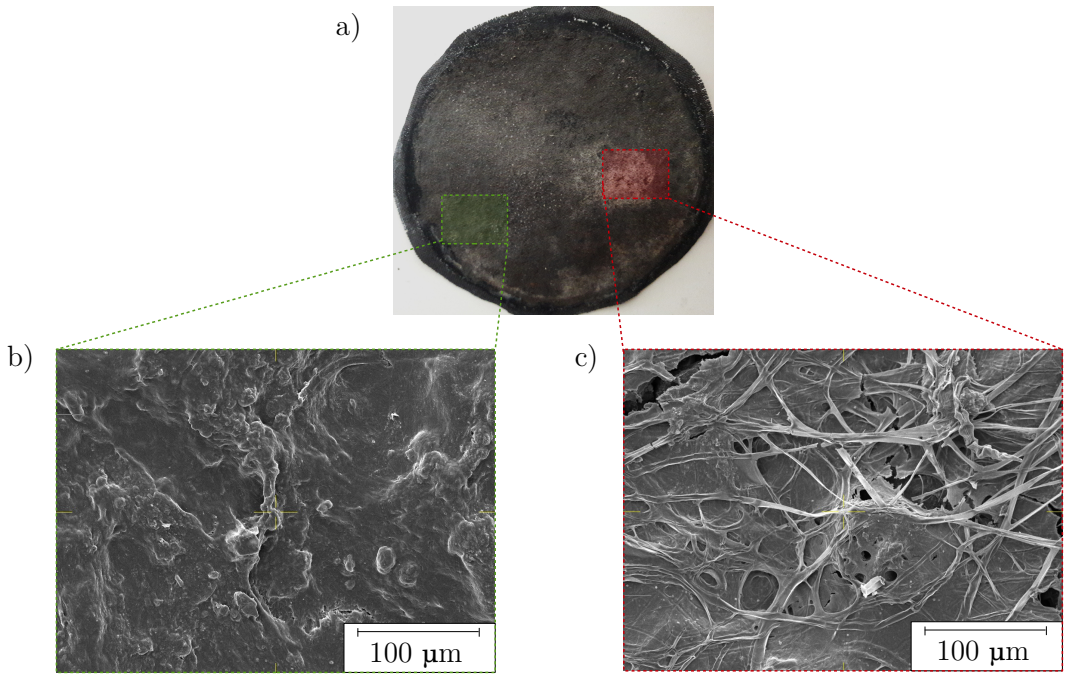


FIGURE 4.4 – a) Photographie, après séchage, de la surface interne de la cathode-air d'une PACM alimentée seulement avec des boues activées ; images MEB au grossissement : b) ×750 de la zone brune ; c) ×750 de la zone blanchâtre.

La morphologie de cette couche semble dépendre du type de substrat utilisé, comme le fait penser la comparaison de ces différents clichés entre eux et avec d'autres images détaillées dans la bibliographie [SAN 13c] [SAN 15].

Des analyses EDX on été menées pour déterminer la composition de cette couche et sont résumées dans le Tableau 4.1.

Élément	C	O	Autres	Élément	N	Na	Cl	P	K	Ca	Mg
$\%_{massique}$	52,0	32,2	≈ 15,8 dont...	$\%_{massique}$	62,1	11,8	9,8	6,0	4,7	3,4	2,2

Tableau 4.1 – Composition de la couche qui encrasse la surface d'une cathode-air ayant fonctionné avec des boues activées et du milieu minimum (résultats d'analyses EDX).

Cet encrassement est en grande majorité composée d'éléments C et O ainsi que de cations (N, Na, Cl, P, K, Ca et Mg) présents dans les eaux usées et le MM.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

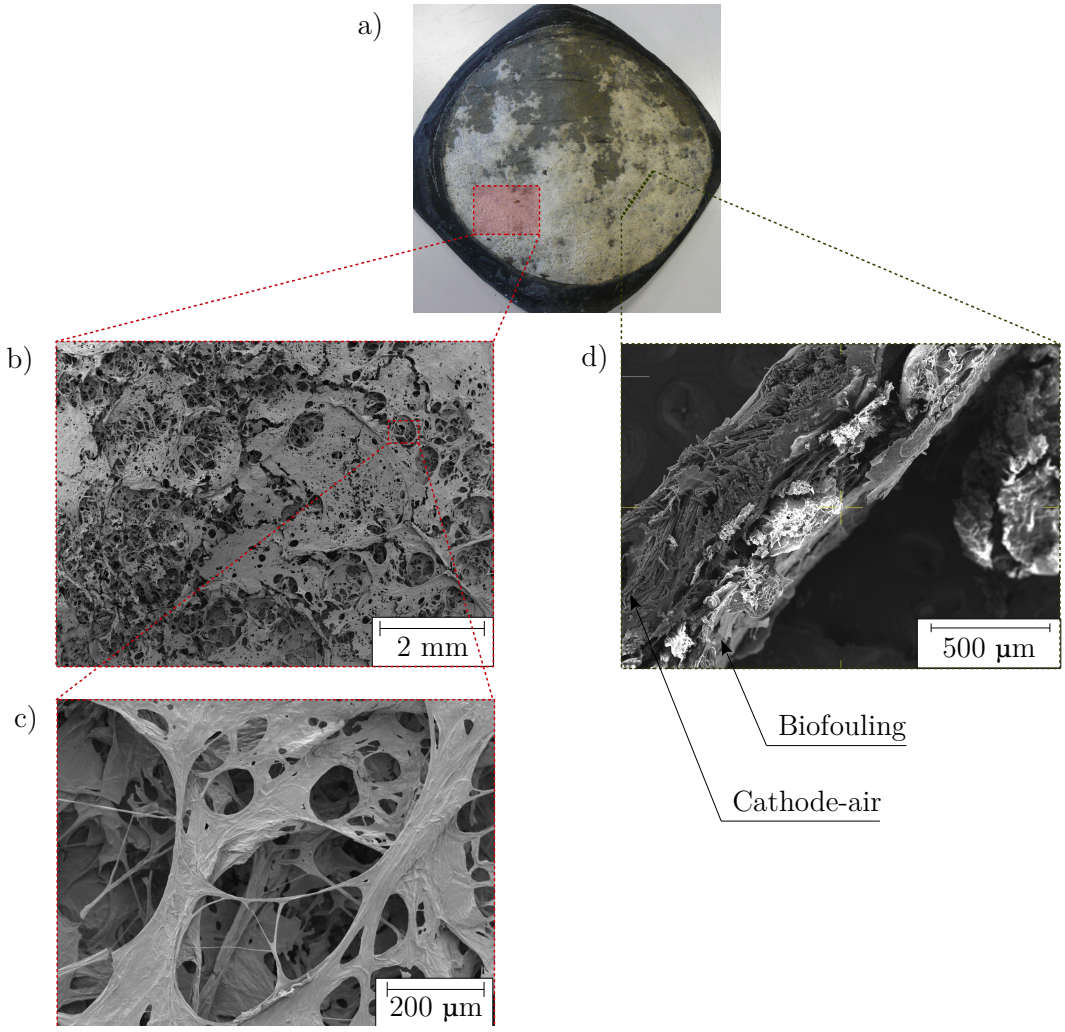


FIGURE 4.5 – a) Photographie, après séchage, de la surface interne de la cathode-air d'une PACM alimentée avec des boues activées puis du milieu minimum ; images MEB au grossissement : b) ×32 ; c) ×300 ; d) en coupe, ×150.

Dans la littérature, les hypothèses principalement avancées pour expliquer ces résultats sont que, localement, au niveau de la surface interne de la cathode, la réduction de l'oxygène entraîne une alcalinisation du milieu (de l'ordre de 9-10) à cause d'un manque de transport des ions OH^- qui serait accentué par la formation d'un biofilm microbien [YUA 13b]. Cette augmentation locale du pH favorise alors la précipitation des sels minéraux contenus dans l'électrolyte [SAN 13b] [CHU 11]. La couche d'encrassement serait donc un mélange d'un biofilm composé d'une matrice exopolymère très dense et de cations issus de l'électrolyte.

Cet encrassement progressif engendre alors une diminution des performances des cathodes car il augmente les résistances de diffusion et de transport de masse (protons H^+) au niveau de l'électrode et réduit l'efficacité catalytique du Pt [YUA 13b] [SAN 15]

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

[WAN 17].

Certains travaux de recherches ont mentionné par exemple que le précipité minéral qui se forme pourrait s'apparenter à des dépôts de struvite, ($MgNH_4PO_4$, $6H_2O$) [HIR 13] [FIS 11] [HAP 16] [ICH 12] [CUS 12]. Mais dans cette étude, les analyses menées n'ont pas permis de déterminer la nature exacte de la couche qui encrasse la cathode.

Les conditions électrochimiques dans lesquelles sont maintenues les cathodes semblent être déterminantes puisque qu'un biofouling beaucoup moins important a été constaté avec les réacteurs conçus pour les essais d'électrochimie (dont les résultats sont présentés au Chapitre 6) et où les cathodes-air sont la plupart du temps laissées en conditions de circuit ouvert. Ce point a déjà été relevé par Pasternak pour des PACMs alimentées avec de l'urine où de la struvite se forme sur la surface interne de la cathode-air lorsque l'électrode est polarisée mais pas en circuit ouvert [PAS 16].

L'encrassement de la cathode n'est pas homogène d'une cathode à une autre et entraîne aussi de très grandes variations dans les résultats. À titre d'illustration, la Figure 4.6 résume les essais de polarisation obtenus sur 8 réacteurs strictement identiques mais dont les cathodes sont relativement âgées. Les puissances maximales que l'on peut relever vont de 242,5 à 583,2 μW et présentent en tout un coefficient de variation de $27,3\%$ (écart-type/moyenne $\times$ 100 %), ce qui est une valeur très largement supérieure aux marges d'erreur empiriquement tolérées de <10%.

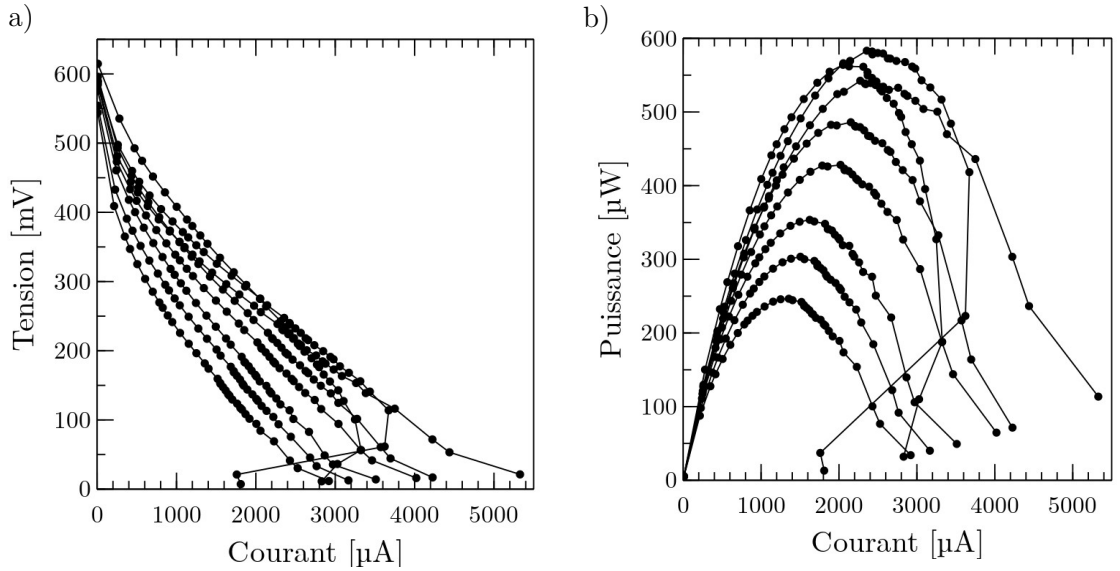


FIGURE 4.6 – Hétérogénéité des résultats lorsque la cathode-air est encrassée, effet sur a) les courbes de polarisation b) les courbes de puissance.

L'optimisation de la cathode-air pourrait faire l'objet d'une thèse à part entière tant elle s'avère primordiale pour le développement à des échelles industrielles des PACMs. Mais

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

dans le cas de ces travaux de recherches, il a été retenu, "seulement", d'essayer de changer le plus régulièrement possible ces électrodes pour que leur encrassement ne viennent pas parasiter les résultats des différentes campagnes qui seront réalisées.

Ainsi, à chaque campagne d'essais, voire toutes les deux campagnes d'essais (soit tous les 30 à 60 jours), car les cathodes-air sont réalisées manuellement, ces électrodes sont retirées du réacteur pour être changées.

Ce choix a été retenu également par d'autres équipes de recherches comme le suggère l'article d'Oliot sur le développement de prototypes de PACMs où la cathode-air est facilement interchangeable [OLI 16a].

4.2 Influence de la distance inter-électrodes

4.2.1 Réacteurs utilisés

Pour observer l'influence de la distance entre la cathode et l'anode sur les performances électriques des PACMs, des essais ont été réalisés avec des valeurs de $d_{inter-électrodes}$ de 2 cm, 4 cm et 6 cm (essais doublés à chaque fois). Une photographie des réacteurs utilisés est donnée à la Figure 4.7.

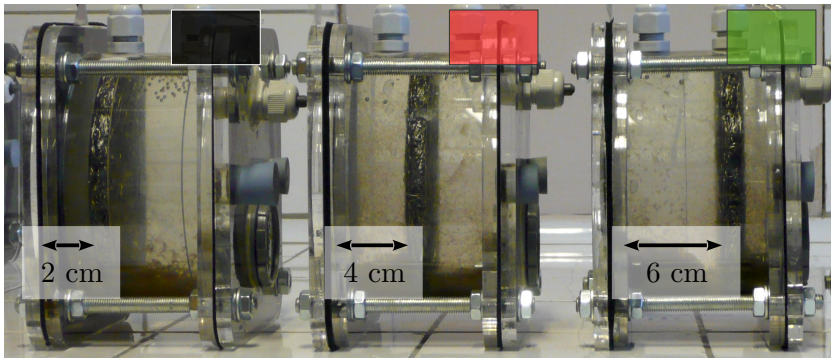


FIGURE 4.7 – Réacteurs avec différentes distances inter-électrodes.

Pour chacun des réacteurs, seule $d_{inter-électrodes}$ varie. Les cathodes-air ($S_{projetée} = 95$ cm^2) et les anodes utilisées (acier inoxydable 304L, $\emptyset_{fil} = 280$ μm, $V_f = 10$ %, $S_{projetée} = 104$ cm^2 et $S_{développée} = 0{,}15$ m^2) sont toutes identiques. De même, le volume d'électrolyte reste constant (850 mL).

4.2.2 Résultats

4.2.2.1 Chronopotentiométries sous 1 $k\Omega$

La Figure 4.8 montre l'évolution de la tension aux bornes des PACMs lorsqu'une résistance de 1 $k\Omega$ est appliquée dans le circuit externe. Les temps de latence au début des essais sont sensiblement les mêmes, soit $\approx$ 2 jours.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

Un temps de démarrage très légèrement raccourci peut tout de même être observé plus $d_{inter-électrodes}$ est grande. Cette différence pourrait s'expliquer par une diffusion d'oxygène moins importante à l'anode quand celle-ci est éloignée de la cathode-air qui pourrait favoriser le développement du biofilm anodique anaérobie [MOO 15].

Les valeurs de tension stabilisées au 8ème jour d'essais sont de 527 ± 12 mV, 500 ± 5 mV et 493 ± 2 mV pour 2, 4 et 6 cm respectivement. Puis ces valeurs augmentent lors du remplacement des boues par un milieu minimum dopé en acétate à cause d'une augmentation significative de la conductivité de l'électrolyte pour être équivalentes à 550 ± 17 mV, 548 ± 1 mV et 527 ± 3 mV pour 2, 4 et 6 cm respectivement (valeurs relevées au 23ème jour d'essais).

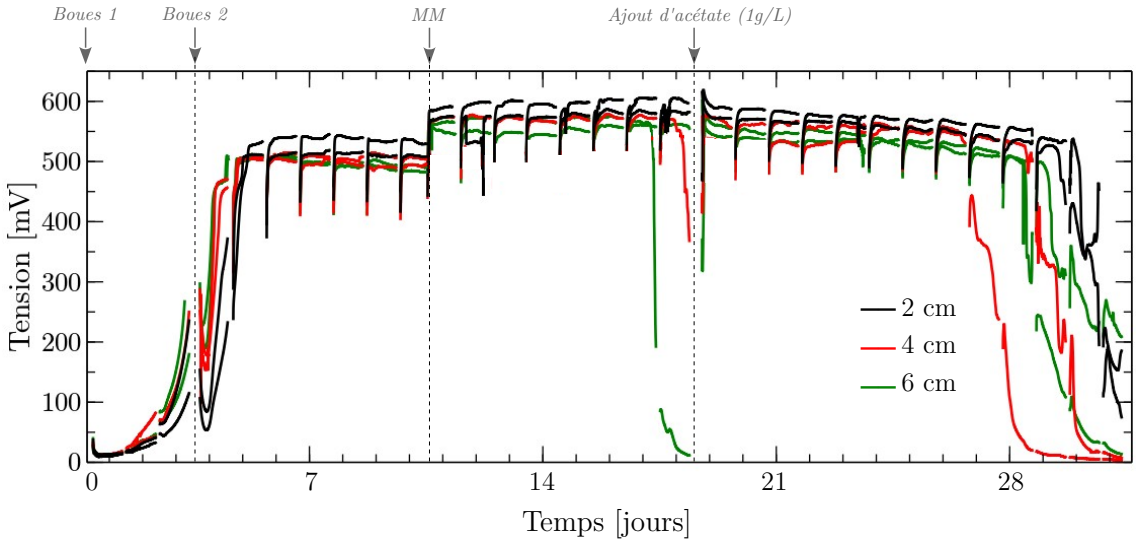


FIGURE 4.8 – Effet de la distance inter-électrodes sur l'évolution de la tension aux bornes des PACMs sous une résistance externe fixe de 1 $k\Omega$.

4.2.2.2 Courbes de polarisation et de puissance

PACMs alimentées avec des boues activées Les courbes de polarisation et de puissance au 8ème jour d'essais sont données à la Figure 4.9.

Les tensions en circuit ouvert, OCV, diminuent légèrement lorsque $d_{inter-électrodes}$ augmente et sont égales à 737 ± 6 mV, 718 ± 4 mV et 724 ± 3 mV pour des distances de, respectivement, 2 cm, 4 cm et 6 cm (Figure 4.9 a)).

Les valeurs de P_{max} sont quant à elles égales à 641,4 ± 51 μW, 544,8 ± 7 μW et 473,5 ± 9 μW pour 2 cm, 4 cm et 6 cm (Figure 4.9 b)). Diminuer la distance inter-électrodes permet donc d'augmenter P_{max}. Ces observations coïncident avec une diminution de la résistance interne de la pile (déterminée par la pente de la partie linéaire de la courbe de polarisation) lorsque l'anode est rapprochée de la cathode. R_{int} est ainsi égale à 159 ± 8 Ω pour 2 cm, 177 ± 1 Ω pour 4 cm et 202,5 ± 6 Ω pour 6 cm.

Ces courbes de polarisation présentent un phénomène d'overshoot (détaillé au para-

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

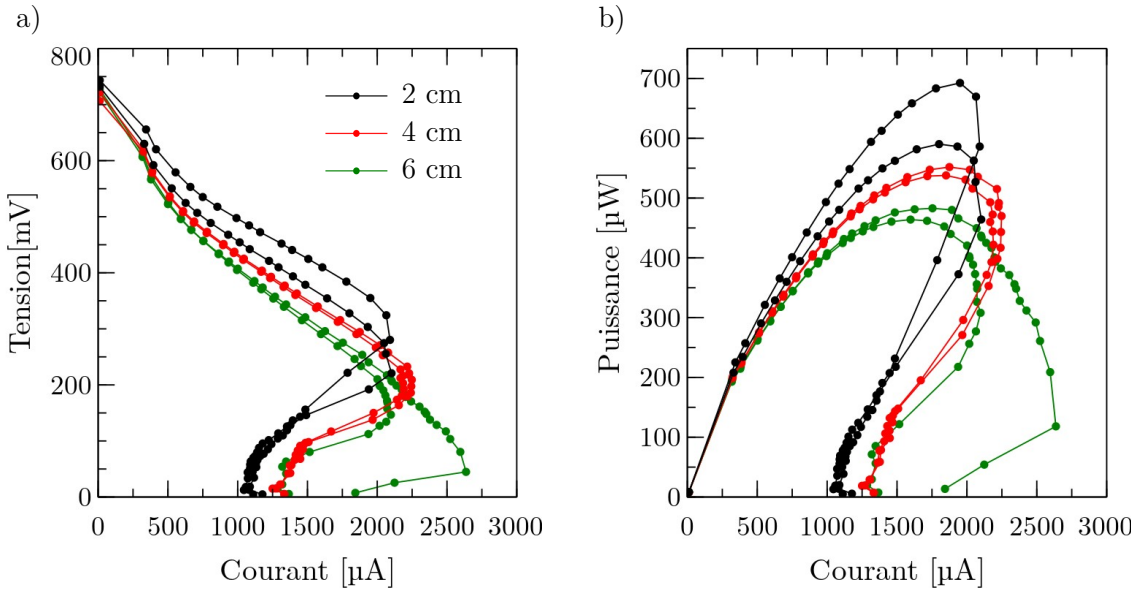


FIGURE 4.9 – Performances des PACMs alimentées avec des boues activées ; a) Courbes de polarisation ; b) Courbes de puissance.

graphe 3.2.2.3.) très marqué qui peut être causé dans ce cas-là par un manque de maturité du biofilm, comme ont pu le montrer les travaux de Winfield [WIN 11b].

PACMs alimentées avec un milieu minimum dopé en acétate Au 23ème jour d'essais, lorsque les PACMs sont alimentées avec un milieu minimum dopé en acétate, les valeurs des tensions en circuit ouvert sont de l'ordre de 739,3 ± 4 mV, 710 ± 1 mV et 713 ± 39 mV pour, respectivement, 2 cm, 4 cm et 6 cm (Figure 4.10 a)).

Comparativement aux résultats obtenus avec les boues activées, les valeurs de P_{max} augmentent et sont égales à 1453,6 ± 111 μW, 1136,2 ± 56 μW et 936,8 ± 45 μW pour 2 cm, 4 cm et 6 cm (Figure 4.10 b)), de même que les valeurs de R_{int} diminuent pour être équivalentes à 62 ± 4 Ω, 77,1 ± 3 Ω et 88 ± 2 Ω.

4.2.3 Discussion

Quelque soit le type d'électrolyte utilisé, boues activées ou milieu minimum, des conclusions similaires peuvent être tirées des essais de polarisation : la diminution de $d_{inter-électrodes}$ engendre une diminution de R_{int} qui entraîne alors une augmentation de P_{max}. Diminuer la distance inter-électrodes permet de réduire la distance de transport ionique et diminue en fait la résistance ohmique de la pile.

L'effet de la distance inter-électrodes semble être exacerbé par la conductivité de l'électrolyte puisqu'au 8ème jour d'essais, diminuer la distance inter-électrodes de 6 cm à 4 cm permet un gain de + 15 % de P_{max} et de 6 cm à 2 cm de + 35,5 % (Figure 4.11) alors qu'au 23ème jour, cette fois-ci, diminuer la distance inter-électrodes de 6 cm à 4 cm permet

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

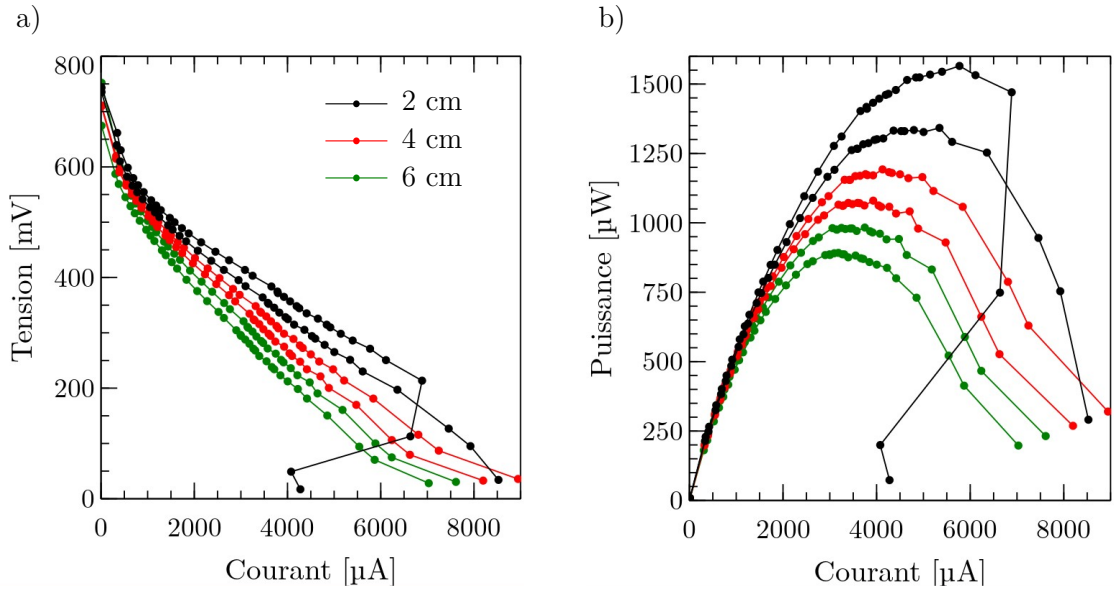


FIGURE 4.10 – Performances des PACMs alimentées avec du milieu minimum ; a) Courbes de polarisation ; b) Courbes de puissance.

un gain de + 21,3 % de P_{max} et de 6 cm à 2 cm de + 55,2 % (Figure 4.12). Ces résultats corroborent ceux de Jang qui a montré que lorsque la résistance interne d'une PACM est élevée, l'influence de $d_{inter-électrodes}$ est beaucoup moins importante. Ses travaux avait ainsi montré une diminution de P_{max} de 1.3 mW/m^2 pour un espacement de 10 cm contre 1.25 mW/m^2 pour 30 cm avec des valeurs de R_{int} de 668 Ω et 690 Ω et d'OCV de ≈ 520 mV et ≈ 480 mV respectivement [JAN 04].

Dans la littérature, cet effet de $d_{inter-électrodes}$ a été relevé dans quelques études. Liu, par exemple, a rapporté l'augmentation de P_{max} d'une valeur de 720 à 1210 mW/m^2 lorsque $d_{inter-électrodes}$ passe de 4 cm à 2 cm. Il a également montré que ces résultats sont à corréler avec une diminution de R_{int} de 161 à 77 Ω pour, respectivement 4 cm et 2 cm [LIU 05a].

Cheng a complété ces résultats en diminuant $d_{inter-électrodes}$ jusqu'à une valeur de 1 cm [CHE 06b]. Dans ce cas-là, P_{max} diminue, passant de 811 mW/m^2 pour une distance de 2 cm à seulement 423 mW/m^2 pour 1 cm. R_{int} diminue pourtant et passe de 35 Ω à 16 Ω pour 2 cm et 1 cm.

Ces résultats témoignent d'un optimum de $d_{inter-électrodes}$. Quand les électrodes sont trop rapprochées l'une de l'autre il y a des risques que l'oxygène qui traverse la cathode-air diffuse jusqu'à l'anode et entrave l'activité bactérienne anodique. Une diminution de la tension aux bornes de la PACM est alors observée (820 mV pour 2 cm contre 797 mV pour 1 cm) et est induite essentiellement par une augmentation du potentiel négatif de l'anode (552 mV pour 2 cm contre 531 mV pour 1 cm).

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

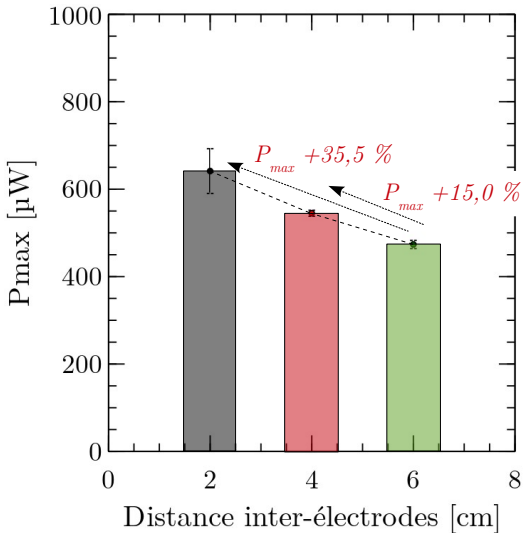


FIGURE 4.11 – Résumé de P_{max} en fonction de $d_{inter-électrodes}$, pour une PACM alimentée avec des boues activées.

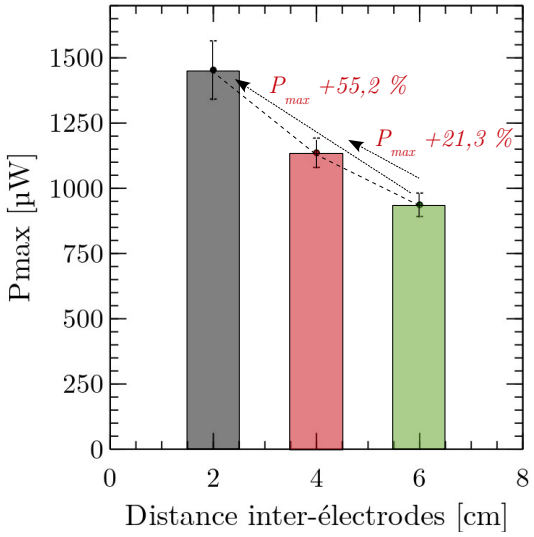


FIGURE 4.12 – Résumé de P_{max} en fonction de $d_{inter-électrodes}$, pour une PACM alimentée avec du MM.

La faible conductivité ionique des PACMs imposée par l'utilisation de micro-organismes limite drastiquement leurs performances. Une des solutions couramment employée pour diminuer la résistance interne des réacteurs est de rapprocher les deux électrodes. Néanmoins, un optimum est à déterminer pour que l'activité du biofilm anodique ne soit pas limitée par le diffusion d'oxygène à la surface de l'électrode. Certaines études ajoutent alors des séparateurs pour limiter cet effet et obtenir les plus petites $d_{inter-électrodes}$ possibles [FAN 07] [OLI 17b].

Dans le cas de cette étude, la distance inter-électrodes de 2 cm a été retenue comme

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

étant la plus performante car il semblerait que nous n'observions pas encore ces effets de baisse des performances dû à la diffusion de l'oxygène jusqu'à l'anode à cette distance-là.

En plus de l'influence de la distance entre la cathode et l'anode, l'influence de la surface de ces électrodes a également été investiguée.

4.3 Influence de la surface de cathode

4.3.1 Réacteurs utilisés

Afin de quantifier l'influence de la surface de cathode sur les performances des réacteurs utilisés dans cette étude, les plaques en Plexiglas® qui permettent de maintenir en position les cathodes-air ont été modifiées. Le diamètre de la cathode en contact avec l'air ambiant a ainsi été diminué de façon à réduire la surface de cathode. Le Tableau 4.2 résume les dimensions des cathodes-air testées durant cette campagne d'essais.

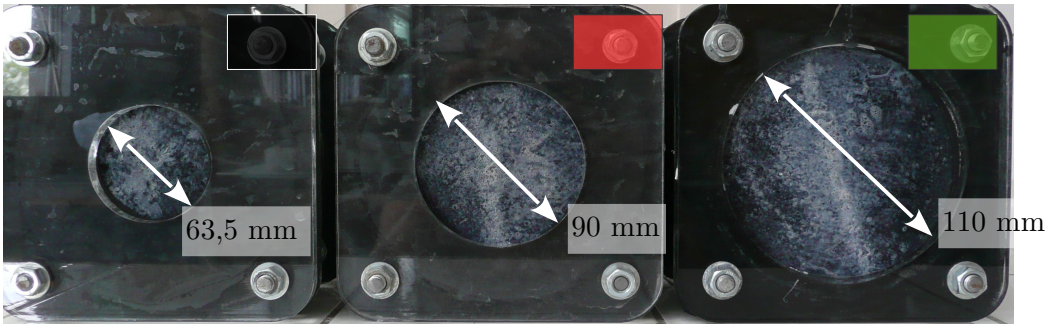
Désignation	S	2 S	3 S
$\emptyset_{cathode}$ $[mm]$	63,5	90	110
$S_{cathode}$ $[cm^2]$	**31,7**	**63,3**	**95**

Tableau 4.2 – Dimensions des cathodes-air testées.

Des plaques ont également été ajoutées à l'intérieur de la cellule de façon à modifier de la même manière la surface interne de l'électrode.

Les cathodes-air utilisées durant cette campagne d'essais sont neuves au début des expériences.

Des photographies des réacteurs utilisés sont données à la Figure 4.13.



$S_{cathode}$ = 31,7 cm² $S_{cathode}$ = 63,3 cm² $S_{cathode}$ = 95 cm²

FIGURE 4.13 – Réacteurs utilisés avec différentes surfaces de cathode.

Les autres paramètres des réacteurs restent identiques, avec des anodes (acier inoxydable 304l, $\emptyset_{fil}$ = 280 μm, V_f = 10 %, $S_{projetée}$ = 104 cm^2 et $S_{développée}$ = **0,15** m^2) et des distances inter-électrodes (4 cm) similaires quelque soit les cathodes utilisées.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

4.3.2 Résultats

4.3.2.1 Chronopotentiométries

Les essais de chronopotentiométrie montrent des temps d'inoculation similaires, d'environ 3 jours, quelques soit la surface de cathode (Figure 4.14).

Les valeurs de tension sous 1 $k\Omega$ et lorsque la PACM est alimentée avec un milieu minimum dopé en acétate se stabilisent autour de 513 ± 5 mV, 537 ± 1 mV et 568 ± 10 mV pour des surfaces de 31,7, 63,3 et 95 cm^2 respectivement.

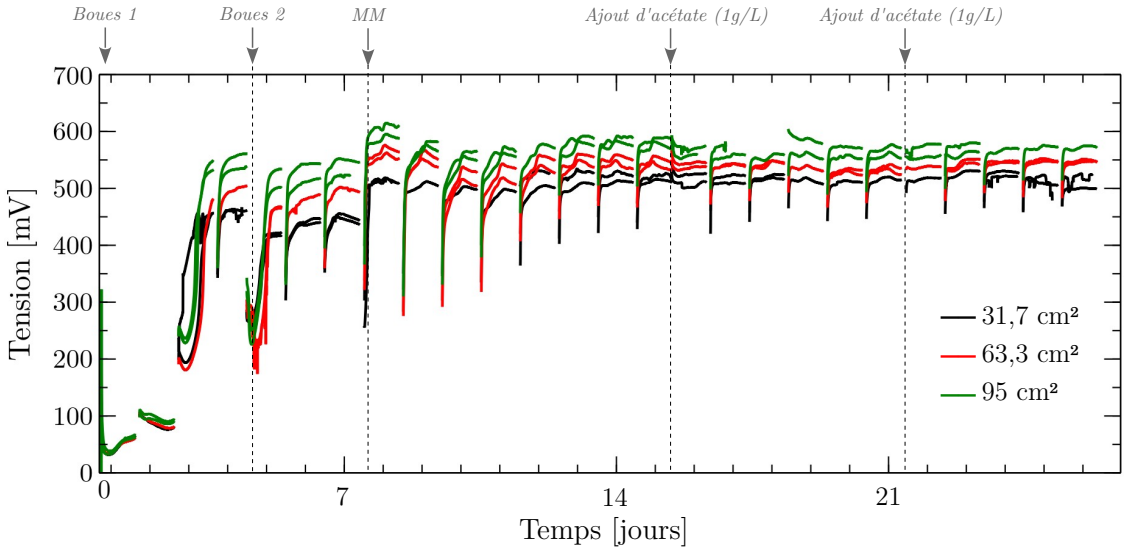


FIGURE 4.14 – Effet de la surface de cathode sur l'évolution de la tension aux bornes des PACMs sous une résistance externe fixe de 1 $k\Omega$.

4.3.2.2 Courbes de polarisation

Les résultats des mesures de polarisation réalisées après stabilisation des performances au 7ème jour d'essais, lorsque les PACMs sont alimentées avec des boues activées, et au 23ème jour d'essais, lorsqu'elles sont alimentées avec du Milieu Minium, sont présentés dans ce paragraphe.

PACMs alimentées avec des boues activées Lorsque les PACMs sont alimentées avec des boues activées, les tensions aux bornes de la pile en circuit ouvert, OCV, sont de l'ordre de 703,3 ± 2 mV, 696,9 ± 9 mV et 717,8 ± 8 mV pour des surfaces de cathode de, respectivement, 31,7, 63,3 et 95 cm^2 (Figure 4.15 a)). Les P_{max} sont équivalentes à 331,9 ± 0,7 μW, 498,8 ± 4 μW et 719,8 ± 58,8 μW et les R_{int} à 245,5 ± 5 Ω, 177,4 ± 0,9 Ω et 135,4 ± 6 Ω pour, respectivement, S, $2S$ et $3S$ (Figure 4.15 b)).

Lorsque l'on normalise les courbes de polarisation par la surface de cathode, les valeurs de $P_{max}/S_{cathode}$ sont alors équivalentes à 104,7 ± 0,2 mW/m^2, 78,8 ± 0,6 mW/m^2 et 75,7 ± 6 mW/m^2 pour 31,7, 63,3 et 95 cm^2 (Figure 4.16 b)).

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

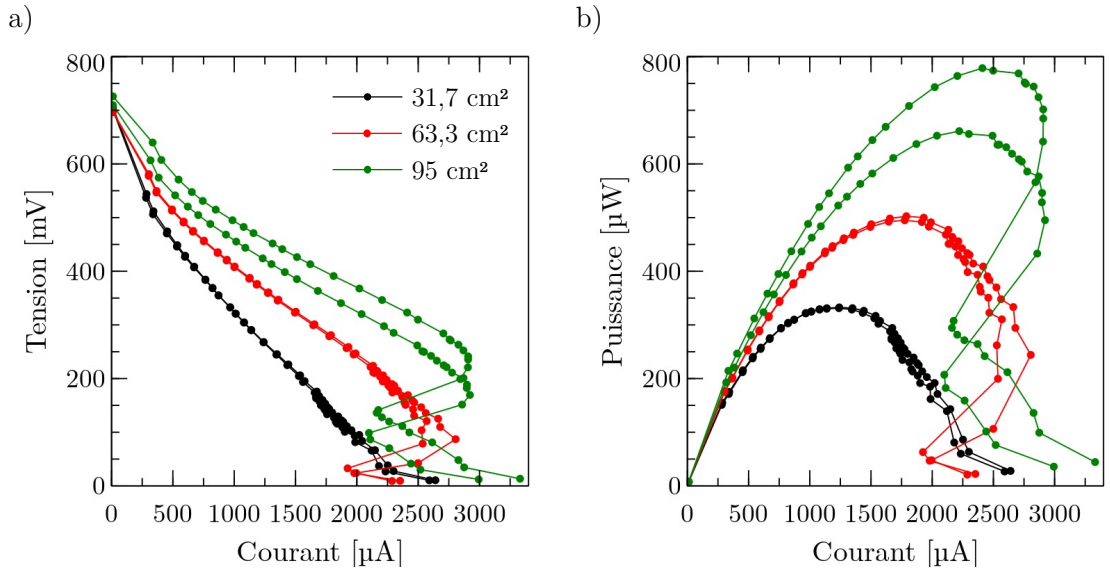


FIGURE 4.15 – Performances électriques des PACMs alimentées avec des boues activées ; a) Courbes de polarisation ; b) Courbes de puissance.

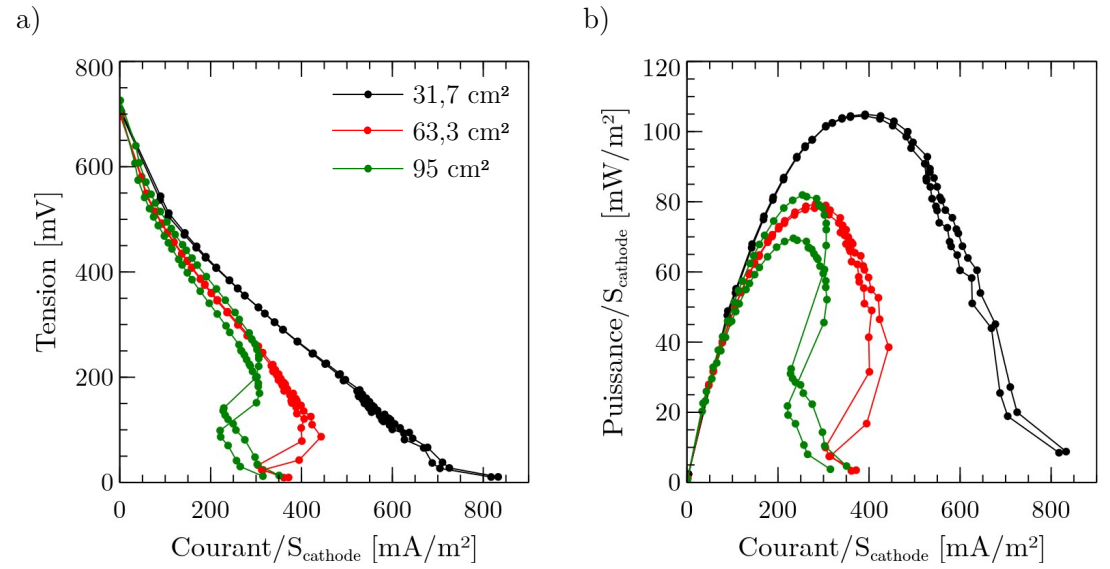


FIGURE 4.16 – Performances électriques des PACMs alimentées avec des boues activées normalisées par la surface de cathode ; a) Courbes de polarisation ; b) Courbes de puissance.

PACMs alimentées avec du Milieu Minimum (MM) Les tensions en circuit ouvert, OCV, sont cette fois-ci égales à 714,3 ± 6,8 mV, 723,5 ± 0,9 mV et 755,7 ± 6,8 mV pour des surfaces de cathode de, respectivement, 31,7, 63,3 et 95 cm^2 (Figure 4.17 a)).

P_{max} est égale à 649,8 ± 54,8 μW, 801,4 ± 32,4 μW et 1038,6 ± 31,3 μW et R_{int} à

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

127,1 ± 11,7 Ω, 111,4 ± 0,3 Ω et 89,7 ± 0,6 Ω pour, toujours, 31,7, 63,3 et 95 cm^2 (Figure 4.17 b)).

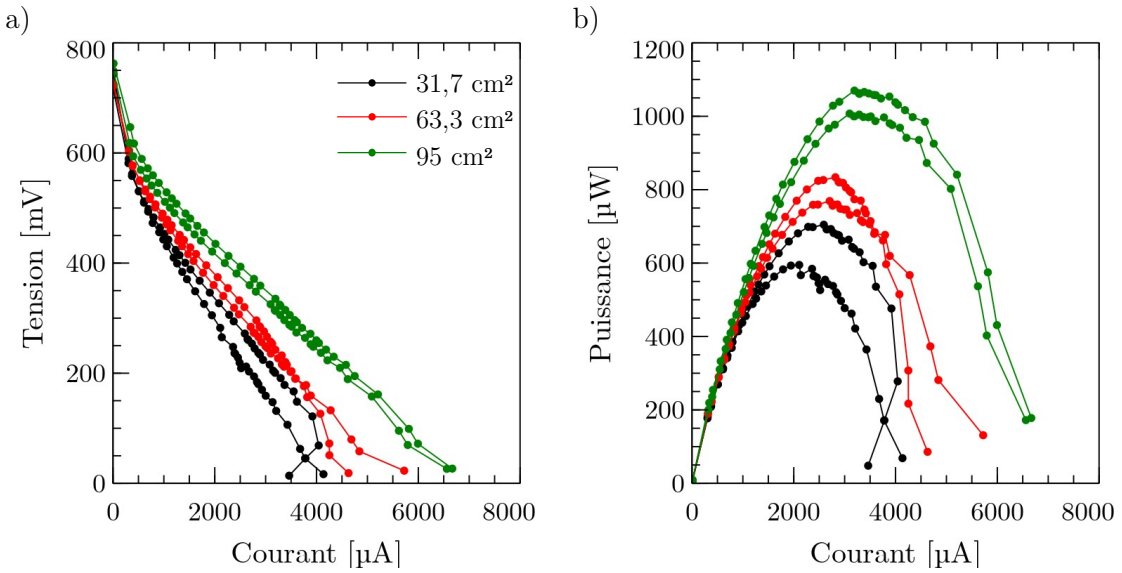


FIGURE 4.17 – Performances électriques des PACMs alimentées avec du MM ; a) Courbes de polarisation ; b) Courbes de puissance.

Les valeurs de $P_{max}/S_{cathode}$ sont alors équivalentes à 203,8 ± 18,4 mW/m^2, 126,6 ± 5,1 mW/m^2 et 109,3 ± 3,3 mW/m^2 pour, respectivement, 31,7, 63,3 et 95 cm^2 (Figure 4.18 b)).

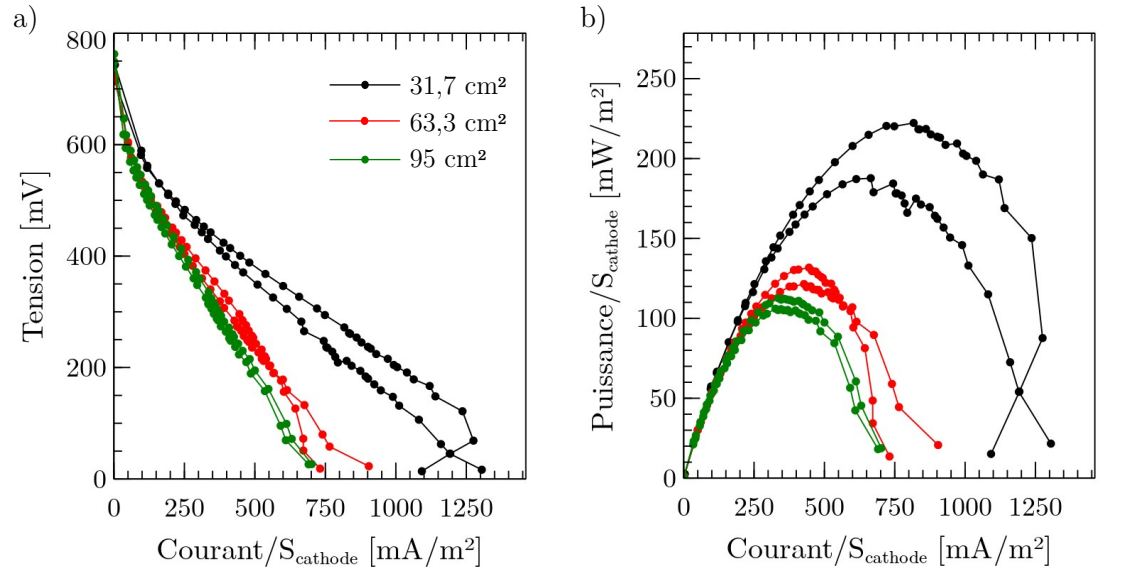


FIGURE 4.18 – Performances électriques des PACMs alimentées avec du MM normalisées par la surface de cathode ; a) Courbes de polarisation ; b) Courbes de puissance.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

4.3.3 Discussion

Les performances des PACMs sont très fortement influencées par la surface de cathode qui semble être, dans la configuration utilisée durant ces travaux, l'électrode limitante.

Les essais de polarisation ont permis de montrer qu'augmenter $S_{cathode}$ entraîne une augmentation de la tension en circuit ouvert. Ce phénomène a déjà été évoqué dans la littérature et expliqué par une augmentation du potentiel de la cathode (pour un potentiel d'anode constant) lorsque la surface de cathode augmente [CHE 11b].

Plus la surface de cathode est grande, plus les puissances maximales fournies par la PACM sont importantes également. Avec les boues activées, doubler la surface de cathode, de S à $2S$, permet ainsi un gain de + 50,3 % de P_{max} et augmenter encore la surface de +50 %, de $2S$ à $3S$, permet de gagner + 44,3 % (Figure 4.19 a)).

Après normalisation par la surface de cathode, on peut se rendre compte que les cathodes avec les plus petites surfaces, S, sont plus performantes (Figure 4.19 b)). Mais il est aussi intéressant de noter des puissances normalisées similaires pour les surfaces égales à $2S$ et $3S$ qui témoignent d'une relation quasi linéaire entre P_{max} et $S_{cathode}$ pour ces valeurs-là. Le fait que les plus petites cathodes présentent des valeurs de $P_{max}/S_{cathode}$ plus importantes suggère que d'autres paramètres entrent sûrement en jeu dans les performances de la PACM [CHU 11].

Les mêmes tendances se confirment avec le Milieu Minimum (Figure 4.20).

L'augmentation de P_{max} est une conséquence directe de la diminution de R_{int} lorsque $S_{cathode}$ augmente. Des travaux, que l'on peut retrouver dans la littérature, ont montré de façon plus détaillée que l'augmentation de $S_{cathode}$ entraîne en fait une diminution de $R_{cathode}$ et une augmentation de la capacité de l'électrode [HOU 16].

Les résultats de cette campagne d'essais semblent également montrer que l'influence de la cathode est plus ou moins marquée selon le type d'électrolyte utilisé. L'effet de $S_{cathode}$ semble plus important avec les boues activées. Ces conclusions contredisent toutefois celles de Cheng qui a observé une influence plus importante de $S_{cathode}$ lorsque les PACMs sont alimentées avec des milieux de synthèse présentant une conductivité et une concentration en substrat plus élevées [CHE 11b]. Cette divergence dans les conclusions est peut être liée à une sous-estimation des performances des PACMs à cause de l'encrassement des cathodes-air. Oliot a montré récemment que ce phénomène intervient en effet très rapidement après le début des essais et n'est pas aisé à détecter compte tenu de l'apparente stabilité des résultats causée par l'amélioration concomitante des performances de la bioanode [OLI 16a].

4.4 Influence de la surface d'anode

4.4.1 Réacteurs utilisés

Des anodes avec différentes surfaces actives, aussi appelées surfaces *développées*, ont été fabriquées à partir de monofilaments d'acier inoxydable 304L de diamètre 280 μm de différentes longueurs.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

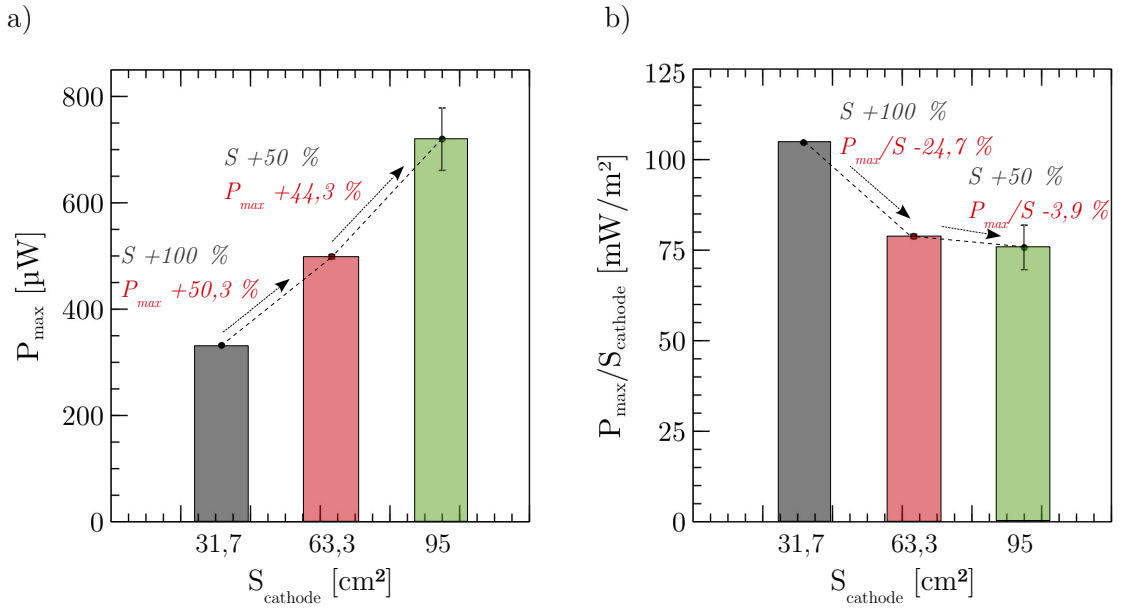


FIGURE 4.19 – Résumé, au 7ème jour d'essais, de ; a) P_{max} en fonction de $S_{cathode}$; b) $P_{max}/S_{cathode}$ en fonction de $S_{cathode}$.

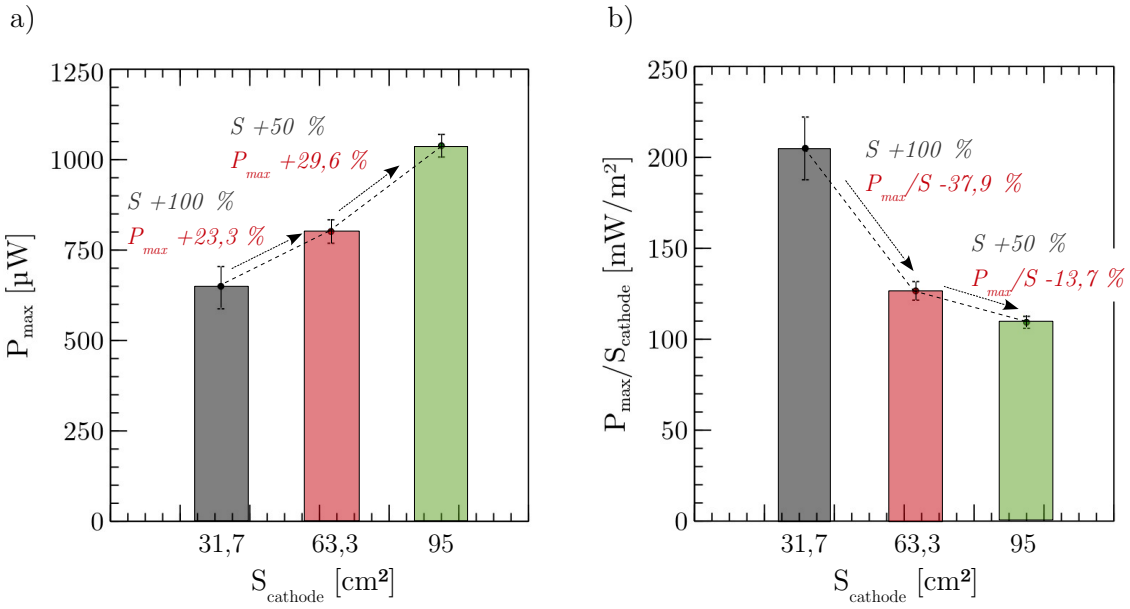


FIGURE 4.20 – Résumé, au 23ème jour d'essais, de ; a) P_{max} en fonction de $S_{cathode}$; b) $P_{max}/S_{cathode}$ en fonction de $S_{cathode}$.

Les surfaces projetées des anodes (104 cm^2) et leurs fractions volumiques (10 %) restent identiques quelque soit la surface développée d'anode. C'est donc uniquement l'épaisseur de l'enchevêtrement et donc la longueur initiale de fil introduite qui varie pour faire augmenter

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

la surface d'anode en contact avec l'électrolyte.

Les dimensions caractéristiques des anodes testées sont résumées dans le Tableau 4.3.

Désignation	S	2 S	3 S
$S_{développée}$ $[m^2]$	**0,05**	**0,10**	**0,15**
L_{fil} $[m]$	56	112	168
$épaisseur_{anode}$ $[mm]$	3,3	6,6	9,9

Tableau 4.3 – Dimensions des anodes testées.

La surface de cathode est de 95 cm^2 et la distance entre cette dernière et la face la plus proche de l'anode est de 4 cm.

La Figure 4.21 montre les différentes anodes testées durant cette campagne d'essais.



FIGURE 4.21 – Anodes testées avec différentes surfaces développées.

4.4.2 Résultats

4.4.2.1 Courbes de polarisation

Les résultats des mesures de polarisation réalisées après stabilisation des performances au 10ème jour d'essais, lorsque les PACMs sont alimentées avec des boues activées, et au 21ème jour d'essais, lorsqu'elles sont alimentées avec du Milieu Minium, sont présentés dans ce paragraphe.

PACMs alimentées avec des boues activées Les tensions en circuit ouvert, OCV, sont de l'ordre de 720,3 ± 3,2, 723,9 ± 3,8 et 727,7 ± 0,1 mV pour des surfaces développées d'anodes de respectivement 0,05, 0,1 et 0,15 m^2 (Figure 4.22 a)).

P_{max} est égale à 550,0 ± 5, 646,6 ± 55 et 702,7 ± 10 μW et R_{int} à 147,9 ± 1,4, 127,1 ± 6,0 et 116,6 ± 1,4 Ω pour 0,05, 0,1 et 0,15 m^2 (Figure 4.22 b)).

Lorsque l'on normalise les valeurs de P_{max} par la surface d'anode développée, P_{max}/S_{anode} est équivalent à 11,0 ± 0,1, 6,5 ± 0,5 et 4,7 ± 0,1 mW/m^2, toujours pour 0,05, 0,1 et 0,15 m^2 (Figure 4.23 b)).

PACMs alimentées avec du Milieu Minimum (MM) Lorsque les boues activées sont remplacées par du MM, les tensions en circuit ouvert augmentent pour atteindre des valeurs de 772 ± 2, 768 ± 6 et 771 ± 1 mV pour 0,05, 0,1 et 0,15 m^2 (Figure 4.24 a)).

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

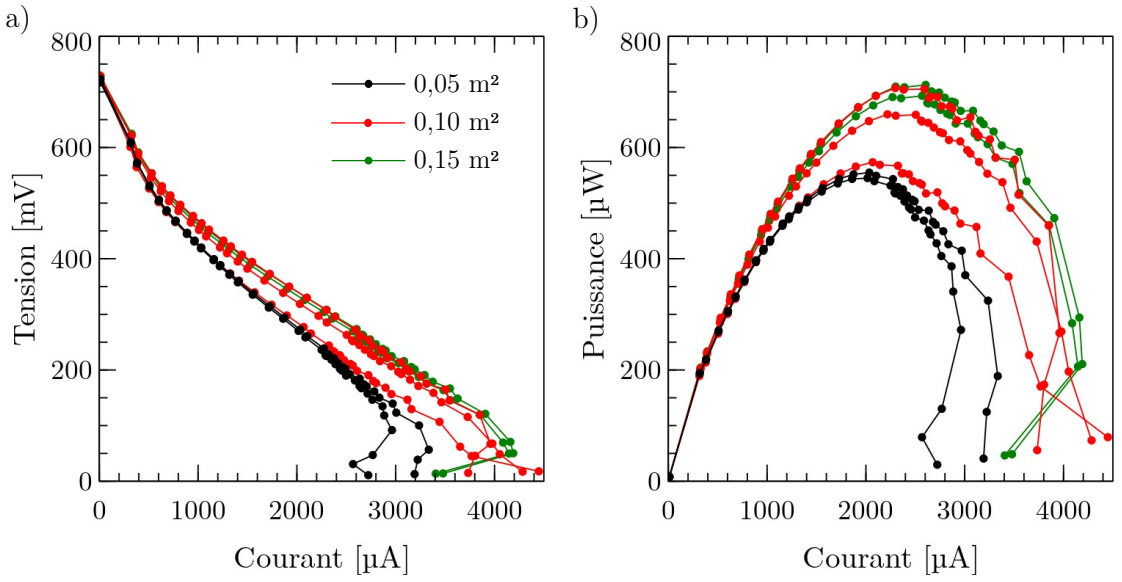


FIGURE 4.22 – Performances électriques des PACMs alimentées avec des boues activées ; a) Courbes de polarisation ; b) Courbes de puissance.

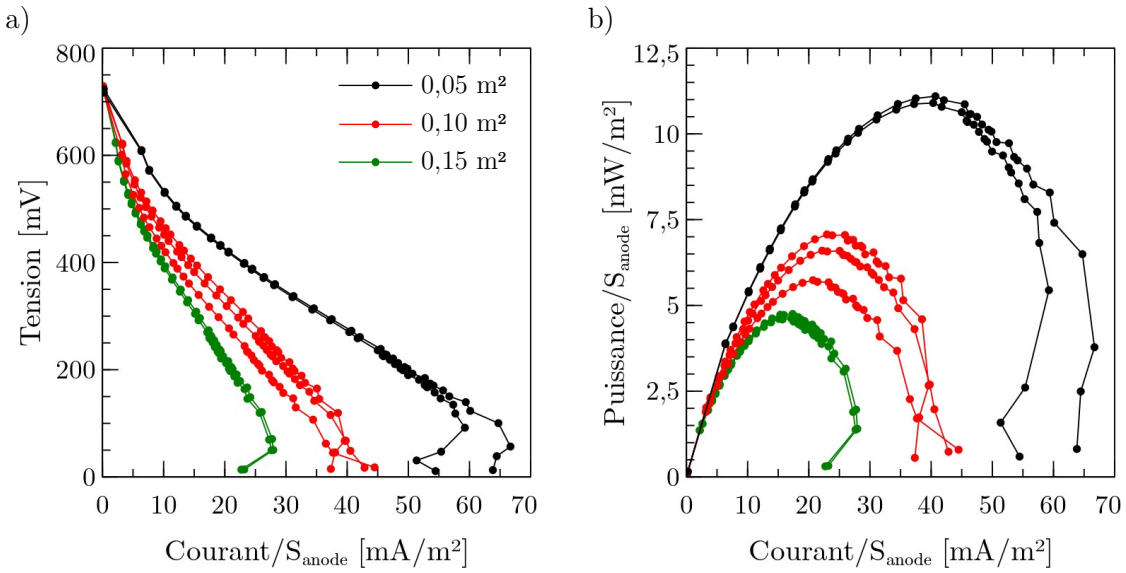


FIGURE 4.23 – Performances électriques des PACMs alimentées avec des boues activées normalisées par la surface d'anode ; a) Courbes de polarisation ; b) Courbes de puissance.

Les valeurs de P_{max} augmentent également et sont égales à 833 ± 107, 1148 ± 66 et 1160 ± 3 μW tandis que les valeurs de R_{int} diminuent et sont égales à 114,4 ± 12,3, 84,9 ± 2,5 et 85,6 ± 0,5 Ω à chaque fois pour 0,05, 0,1 et 0,15 m^2 (Figure 4.24 b)).

P_{max}/S_{anode} sont, dans ce cas, équivalentes à 16,7 ± 2, 11,5 ± 0,7 et 7,7 ± 0,1 mW/m^2 pour 0,05, 0,1 et 0,15 m^2 (Figure 4.25 b)).

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

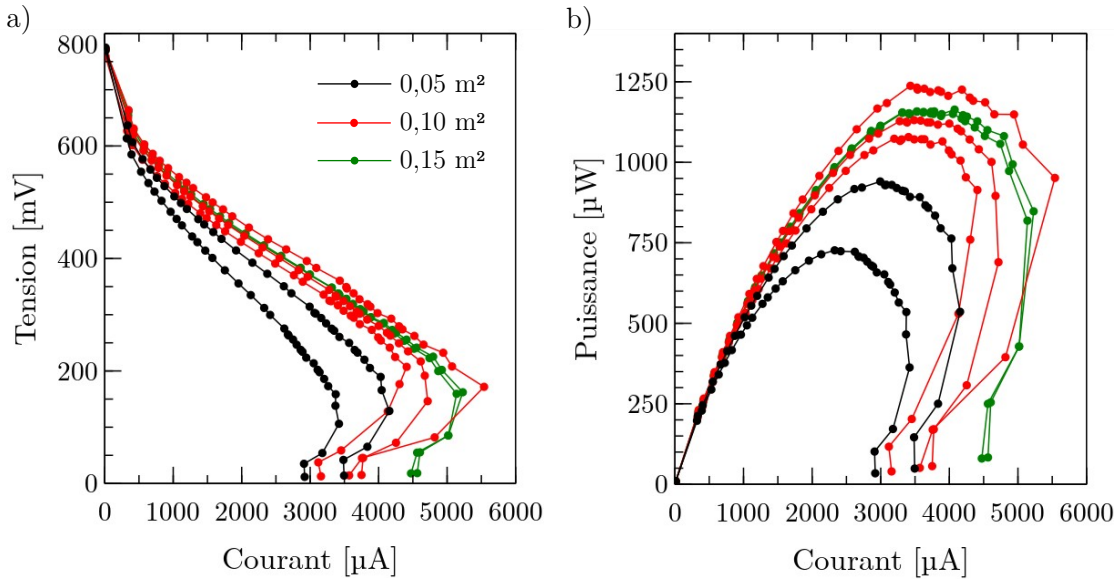


FIGURE 4.24 – Performances électriques des PACMs alimentées avec du milieu minimum ; a) Courbes de polarisation ; b) Courbes de puissance.

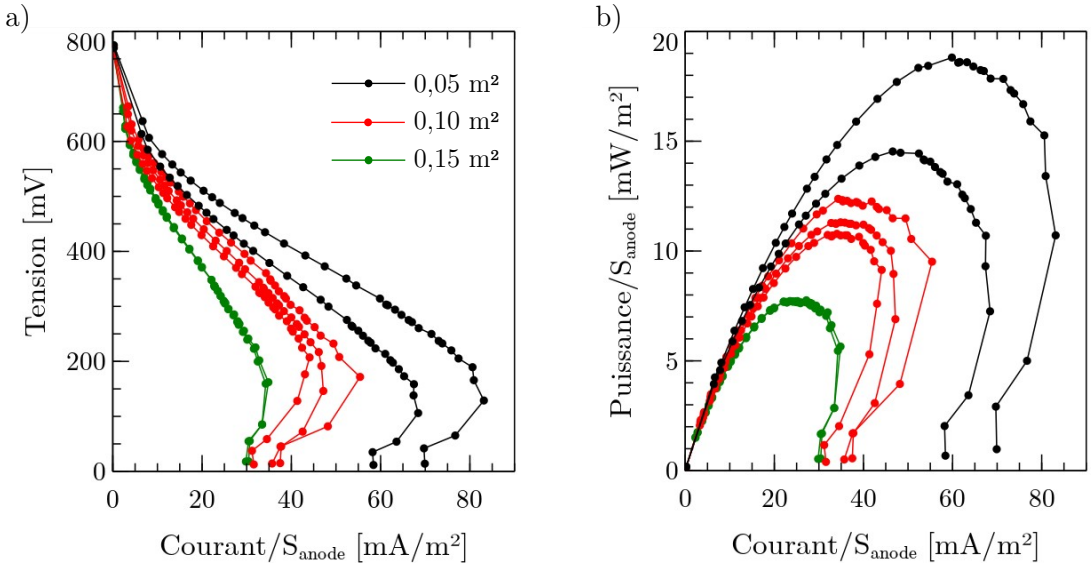


FIGURE 4.25 – Performances électriques des PACMs alimentées avec du milieu minimum normalisées par la surface développée d'anode ; a) Courbes de polarisation ; b) Courbes de puissance.

4.4.3 Discussion

Aucun effet de la surface développée d'anode n'a été constaté lors des essais de chronopotentiométrie sur le temps de démarrage des PACMs.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

L'influence de ce paramètre sur les tensions en circuit ouvert semble lui aussi faible, avec les boues activées, voire nul, avec le MM. Dans une précédente étude, Lanas avait relevé une légère augmentation de cette tension lorsque S_{anode} augmente, en lien avec une diminution du potentiel de l'électrode [LAN 14].

Avec l'utilisation de boues activées, P_{max} augmente de +17,6 % lorsque la surface d'anode est doublée, de S à $2S$, puis seulement de +8,7 % de $2S$ à $3S$ (Figure 4.26 a)). Des tendances similaires sont observables avec le MM, avec une augmentation de P_{max} de +37,8 % entre S et $2S$ et de +1,0 % entre $2S$ et $3S$ (Figure 4.27 a)). Ces résultats coïncident avec la faible diminution de la résistance interne de la pile lorsque la taille de l'anode augmente.

Les anodes avec les plus petites surfaces, égales à S, semblent donc limiter les performances des PACMs puisque les anodes avec des surfaces plus importantes génèrent plus de puissance. Néanmoins, dès l'utilisation de surfaces équivalentes à $2S$, l'augmentation de S_{anode} semble avoir un impact quasi négligeable sur les performances électriques de la PACM. L'anode n'apparaît donc plus comme limitante. Ces observations corroborent la conclusion tirée au précédent paragraphe, où la surface d'anode utilisée était de 0,15 m^2 et où la cathode était bien l'électrode limitante.

Normalisée par la surface développée d'anode, les anodes avec les plus faibles surfaces sont les plus performantes (Figure 4.26 b)) et (Figure 4.27 b)).

À titre d'exemple également on peut citer les travaux de différentes équipes sur diverses anodes qui ont montré, dans la configuration qu'ils ont retenu, l'effet non limitant de la taille de l'anode [HUT 11], [LIU 08a], [LOG 07b], [LAN 13], [KIM 15] et [URÍ 12].

À partir de ces données, il est ainsi possible d'optimiser la quantité de matière utilisée pour la fabrication des anodes, ce qui peut être intéressant d'un point de vue économique.

4.5 Résumé et principales conclusions

L'étude de l'influence de différents paramètres architecturaux des prototypes de PACMs décrits au Chapitre 3 a permis de montrer :

- l'effet délétère de l'encrassement immanquable de la surface interne de la cathode-air dans le temps. Induit par la formation d'un biofilm mêlé à la précipitation de sels minéraux, il entraîne en effet une diminution progressive des performances électriques de la PACM. L'enlèvement par grattage de cette couche de biofouling apparaît comme peu efficace et seul le remplacement de la cathode par une neuve permet de restaurer complètement les performances du réacteur. Il est donc préconisé de remplacer le plus régulièrement possible cette électrode. Ce point posera néanmoins problème pour le passage à une échelle industrielle de la technologie ;
- que rapprocher l'anode de la cathode de 6 cm à 2 cm permet d'améliorer les performances de la PACM en entraînant une diminution de sa résistance interne. Le phénomène de diffusion d'oxygène à l'anode, lorsque les deux électrodes sont trop proches l'une de l'autre, parfois observé dans la littérature et cause d'une diminution des performances, n'a pas été relevé dans cette étude. Une distance inter-électrodes de 2 cm semble la plus efficace ;

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

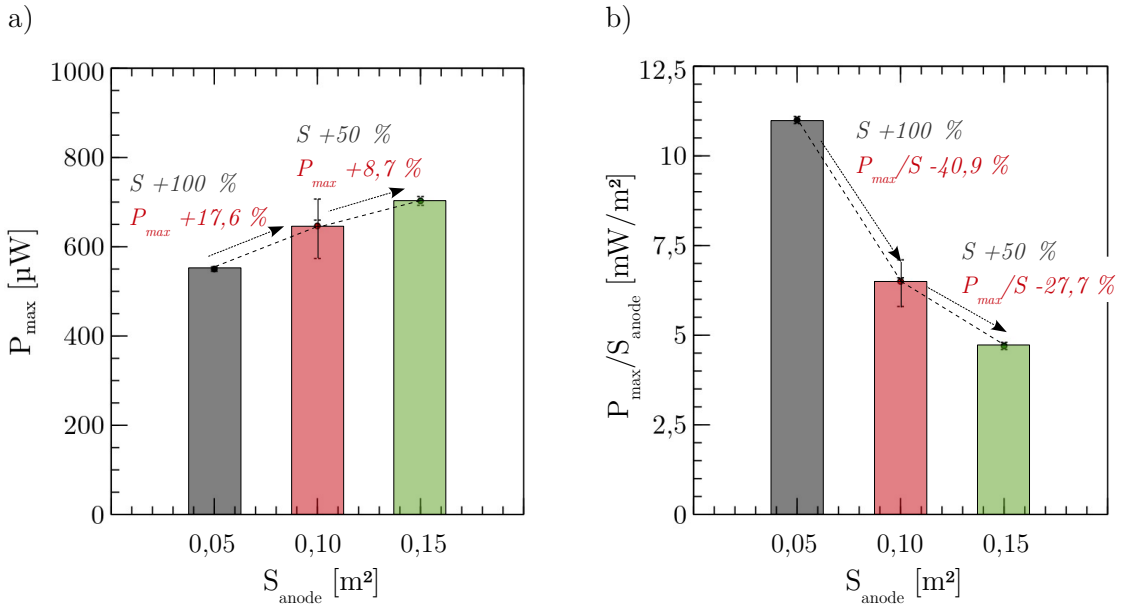


FIGURE 4.26 – Résumé, au 10ème jour d'essais, de ; a) P_{max} en fonction de S_{anode} ; b) P_{max}/S_{anode} en fonction de S_{anode}.

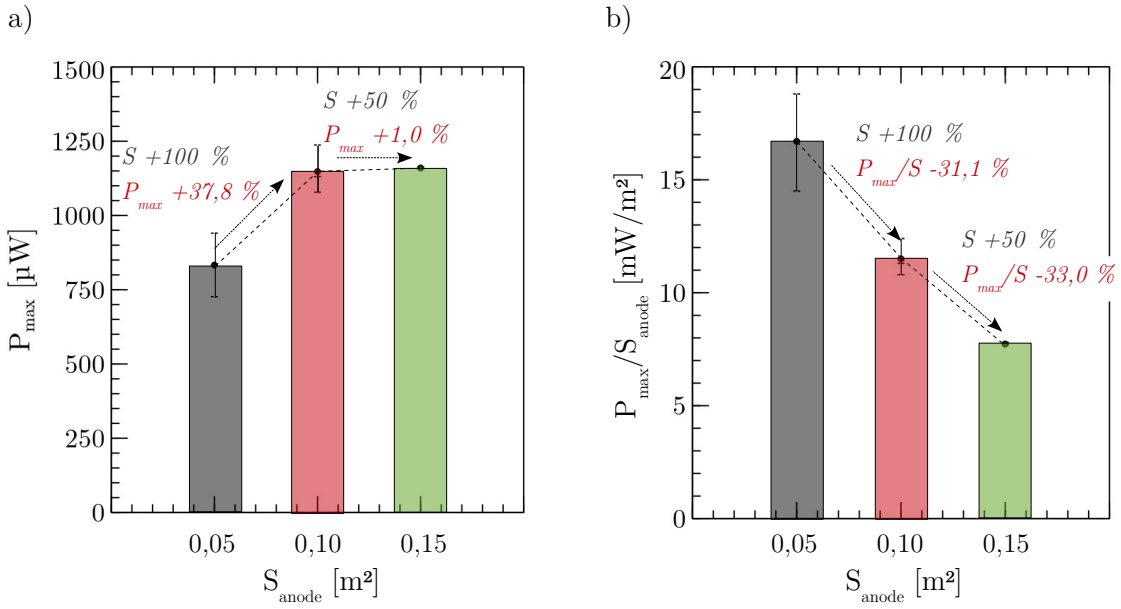


FIGURE 4.27 – Résumé, au 21ème jour d'essais, de ; a) P_{max} en fonction de S_{anode} ; b) P_{max}/S_{anode} en fonction de S_{anode}.

— qu'augmenter la surface de cathode permet d'augmenter significativement les puissances produites par le réacteur. À des valeurs de surface de 31,7 cm^2, les cathodes sont plus performantes si l'on normalise la puissance qu'elles génèrent par leur sur-

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

face. Puis, pour des surfaces de 62,3 et 95 cm^2, un lien de proportionnalité entre P_{max} et $S_{cathode}$ est observé, avec par conséquent des valeurs de puissance normalisées équivalentes. La cathode-air apparaît donc comme l'électrode limitante dans la configuration retenue dans cette étude ;

— l'effet de l'augmentation de la surface d'anode est beaucoup moins marqué. Cette électrode semble limitante pour des surfaces développées de 0,05 m^2. Puis, par la suite, une augmentation de cette surface a un effet quasi négligeable sur les valeurs de P_{max}.

Durant cette dernière campagne d'essais, même si les fractions volumiques restent constantes quelque soit la surface d'anode, d'autres paramètres étaient modifiés, comme par exemple l'épaisseur de l'enchevêtrement. Il serait donc intéressant de voir si l'architecture-même de ces anodes a un impact sur les performances des PACMs. Ceci fera l'objet du chapitre suivant.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

Chapitre 5

Optimisation de l'architecture d'anode

De nombreuses études ont montré le rôle fondamental du matériau d'anode sur les performances des PACMs. Optimiser le transfert électronique à sa surface tout en limitant au maximum son coût s'avère un enjeu essentiel pour une future utilisation à des échelles industrielles.

Les précédents chapitres ont permis de montrer l'efficacité d'anodes en enchevêtrement d'acier inoxydable et l'influence de différents paramètres architecturaux de la pile. Il s'agira dans ce chapitre-ci d'analyser plus en profondeur l'influence de l'architecture-même de ces anodes innovantes.

Dans une première partie, une comparaison des résultats obtenus avec des plaques et des enchevêtrements de fils d'acier inoxydable 304L permettra de montrer la pertinence d'une structuration 3D des électrodes. L'influence de la taille des pores et du diamètre de fil utilisé sera ensuite détaillée. Puis, l'effet du nombre de points de collecte du courant produit à l'anode sera également observé.

Pour conclure, des essais sur de plus longues durées (130 jours) seront présentés pour démontrer la bonne stabilité dans le temps du matériau utilisé.

Sommaire

5.1 Comparaison d'anodes 2D/3D 116
5.1.1 Anodes testées 116
5.1.2 Résultats des essais 117
5.1.3 Discussion 117
5.2 Influence des dimensions intrinsèques de l'enchevêtrement 121
5.2.1 Influence de la taille de pores 121
5.2.2 Influence du diamètre de fil 124
5.3 Influence du nombre de collecteurs 126
5.3.1 Anodes testées 127
5.3.2 Résultats 127
5.3.3 Discussion 127
5.4 Essais longue durée 129

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

5.1 Comparaison d'anodes 2D/3D

5.1.1 Anodes testées

Des essais ont été réalisés en parallèle avec des PACMs équipées d'anodes 2D et 3D. Leurs dimensions caractéristiques sont résumées dans le Tableau 5.1.

Anode	**2D**	**3D**
Forme	Plaque	Fil enchevêtré
Matériau	acier inoxydable 304L	acier inoxydable 304L
Dimensions	— $\emptyset_{plaque} = 115$ mm, — $e_{plaque} = 1$ mm	— $\emptyset_{fil} = 280$ μm, — $L_{fil} = 169$ m, — $\emptyset_{enchevêtrement} = 115$ mm, — $h_{enchevêtrement} = 10$ mm, — $V_f = 10$ %
Masse $[g]$	83,3	83,3
$S_{projetée}$ $[cm^2]$	104	104
$S_{développée}$ $[cm^2]$	208	1500

Tableau 5.1 – Dimensions des anodes testées.

Les distances inter-électrodes (4 cm) ainsi que les cathodes utilisées restent identiques quelque soit l'anode testée.

La Figure 5.1 est une photographie des réacteurs utilisés.

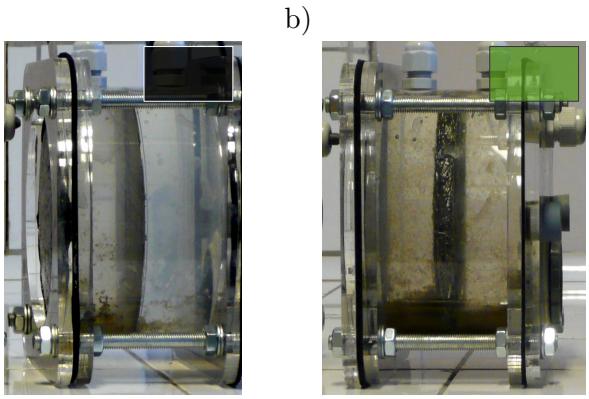


FIGURE 5.1 – Anodes testées ; a) plaque d'acier inoxydable 304L ; b) enchevêtrement de fil d'acier inoxydable 304L.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

5.1.2 Résultats des essais

5.1.2.1 Évolution des performances dans le temps

Le tracé des essais de chronopotentiométrie sous 1 $k\Omega$ réalisés durant la totalité de cette campagne est résumé à la Figure 5.2 a).

En premier lieu, on peut observer un temps d'acclimatation d'$\approx$ 5 jours pour les PACMs équipées d'anodes 2D contre seulement 2 jours pour celles équipées d'anodes 3D.

Les piles avec les enchevêtrements atteignent rapidement un plateau de tension et le remplacement des boues activées par du Milieu Minimum provoque une augmentation instantanée de celle-ci. Au 25ème jour d'essais, la tension est de 548,7 $\pm$ 1,2 mV.

Pour les plaques, la stabilisation de la tension est beaucoup plus longue et l'alimentation de la PACM avec du MM ne provoque pas une augmentation aussi soudaine de la tension qu'avec les enchevêtrements. Après 25 jours d'essais la tension atteint une valeur quasi stable de 512,4 $\pm$ 1,2 mV.

Les courbes de polarisation et de puissances mesurées quotidiennement montrent les mêmes tendances concernant la valeur de P_{max} (Figure 5.2 b)).

5.1.2.2 Détails des performances électriques au 25ème jour d'essais

La Figure 5.3 présente les courbes de polarisation et de puissance après 25 jours d'essais. Les valeurs des tensions en circuit ouvert sont égales à 723,9 $\pm$ 14,5 mV pour les enchevêtrements et 747,0 $\pm$ 0,3 mV pour les plaques (Figure 5.3 a)).

Les puissances maximales sont quant à elles égales à 1138,8 $\pm$ 58,8 μW pour les anodes 3D et 482,4 $\pm$ 24,3 μW pour les 2D (Figure 5.3 b)) et les résistances internes à 77,2 $\pm$ 3,8 Ω et 229,6 $\pm$ 22,7 Ω respectivement.

5.1.3 Discussion

Pour une même surface projetée d'électrode (104 cm^2) mais également une même quantité de matière (83,3 g), les anodes 3D sont beaucoup plus performantes que les anodes 2D. La Figure 5.4 montre un gain de +136,1 % de P_{max} lorsque l'on remplace les plaques par des enchevêtrements.

Les valeurs de puissances normalisées, $P_{max}/S_{projetée}$, utiles pour comparer les résultats obtenus avec la littérature, sont égales à 46,4 $\pm$ 2,3 mW/m^2 pour les plaques et 109,5 $\pm$ 5,7 mW/m^2 pour les enchevêtrements.

Les premières études à avoir démontré l'intérêt d'utiliser des anodes architecturées ont rapporté une augmentation de P_{max} de 600 mW/m^2 à 1430 mW/m^2 en remplaçant des anodes en papier de carbone par des brosses de carbone dans des conditions électrochimiques optimisées [LOG 07b]. Depuis, divers matériaux 3D ont fait leur preuve en temps que matériaux d'anode, comme des éponges revêtues de graphène [XIE 12b] ou de nanotubes de carbone [XIE 12a], des tissus de carbone sur lesquels sont ajoutés des particules de graphène [XIA 12] [ELM 17], des électrodes en fibres de carbone préparées par électrofilage et soufflage [CHE 11a] ou bien traitées thermiquement [FEN 10], du feutre de carbone modifié par activation à l'acide nitrique et dépôt de polyaniline [HID 16], des

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

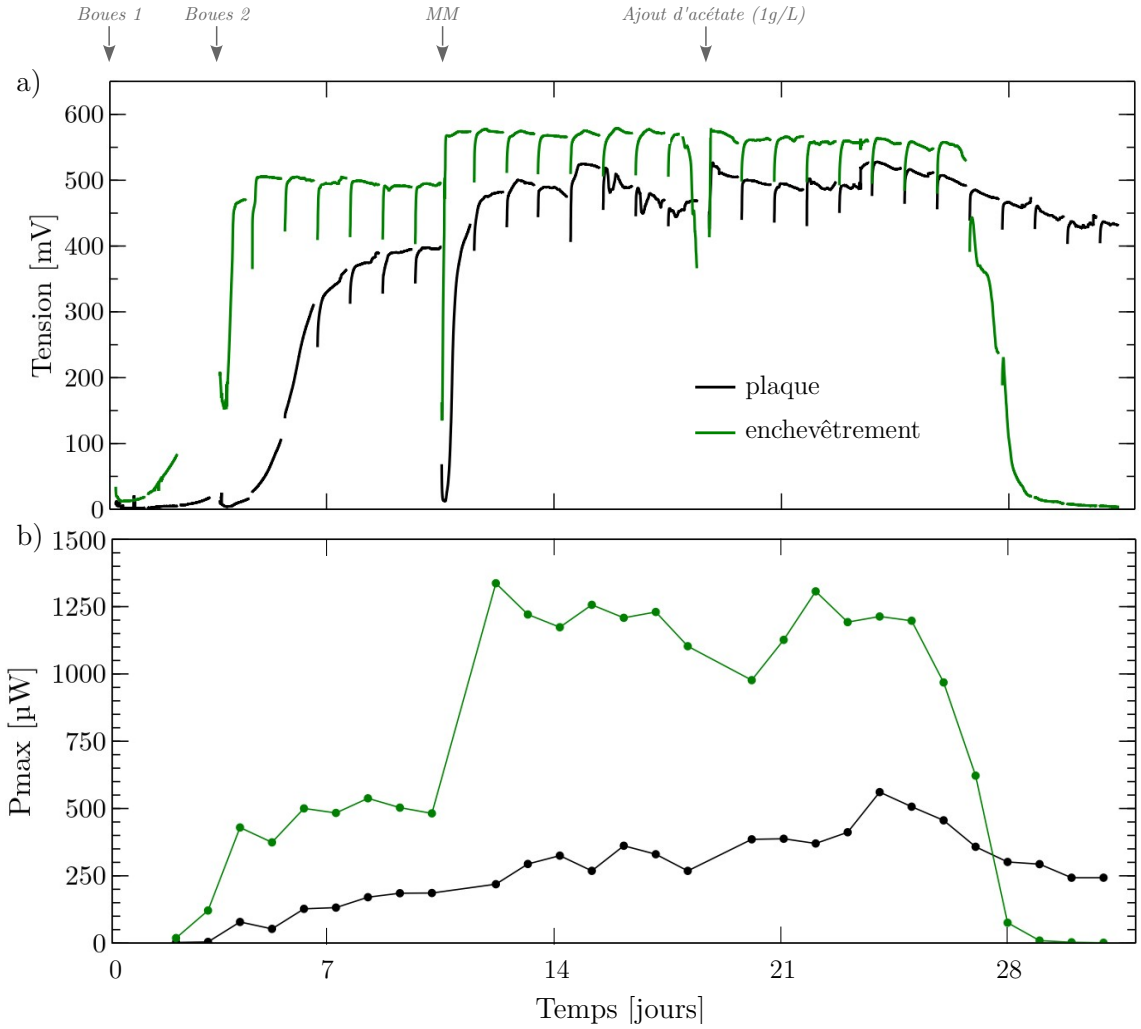


FIGURE 5.2 – Évolution dans le temps : a) de la tension aux bornes des PACMs sous 1 $k\Omega$; b) de la puissance maximale relevée lors des essais de polarisation.

mousses d'acier inoxydable [KET 14], des feutres d'acier inoxydable revêtus de nanoparticules de carbone [HOU 14], des laines d'acier inoxydable enduites de polymère conducteur [SON 18],...

L'utilisation de ces matériaux 3D a permis d'améliorer considérablement les densités de puissance des PACMs à cause de leurs surfaces développées nettement supérieures. Dans le cas de cette étude, cette surface passe, pour rappel, de 208 cm^2 à 1500 cm^2 en substituant les plaques par des enchevêtrements de fil. La quantité de biofilm qui peut se former à la surface de l'électrode est alors augmentée, ce qui, par conséquent, permet d'augmenter le transfert électronique [HOU 14]. Les pertes par transfert de charges s'en trouvent considérablement diminuées. Sonawane a ainsi montré une diminution de la résistance au transfert de charge, R_{ct}, d'une valeur de 1438 ± 143 $\Omega.cm^{-2}$ à 162 ± 18 $\Omega.cm^{-2}$ en remplaçant des plaques d'acier inoxydable par de la laine d'acier inoxydable

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

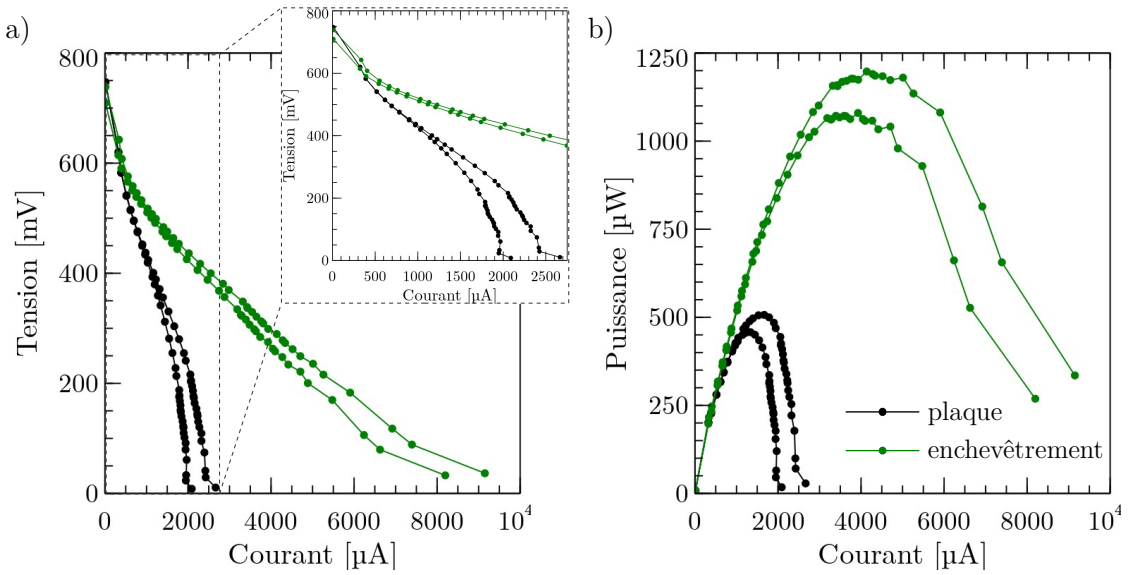


FIGURE 5.3 – Performances électriques des PACMs au 25ème jour d'essais ; a) Courbes de polarisation ; b) Courbes de puissance.

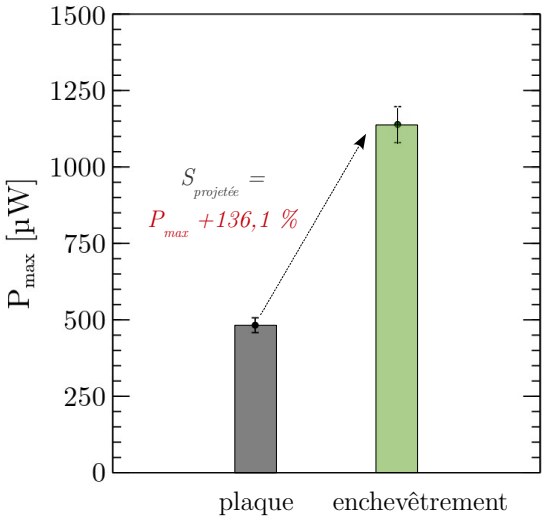


FIGURE 5.4 – Résumé de P_{max} en fonction du type d'anode, au 25ème jour d'essais.

[SON 18].

L'utilisation de ces matériaux, avec une structure ouverte qui permet un accès aisé des bactéries et du substrat au niveau de la totalité de la surface proposée par l'électrode, permet également une nette diminution des limitations par transfert de masse [XIA 12] [KET 14] [XIE 12a].

Ces conclusions sont illustrées dans cette étude par une diminution de la résistance interne de la pile. Remplacer les plaques par des enchevêtrements a en effet permis de

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

diminuer R_{int} de -66,4 %.

En plus d'une plus grande surface développée d'électrode, la structure 3D de l'anode semble plus favorable à l'adhésion bactérienne. Des observations par microscopie confocale à épifluorescence ont été réalisées à la fin des essais, après 31 jours de fonctionnement (Figure 5.5). La surface lisse de la plaque présente une quantité moins importante de biofilm et un stade de développement moins avancé, avec des colonies beaucoup plus petites. À l'inverse la structure particulière des enchevêtrements forme des "niches" à la jonction du fil dans lesquelles les bactéries viennent facilement se loger (Figure 5.6) [SON 18] [TOM 16] [CHE 11a].

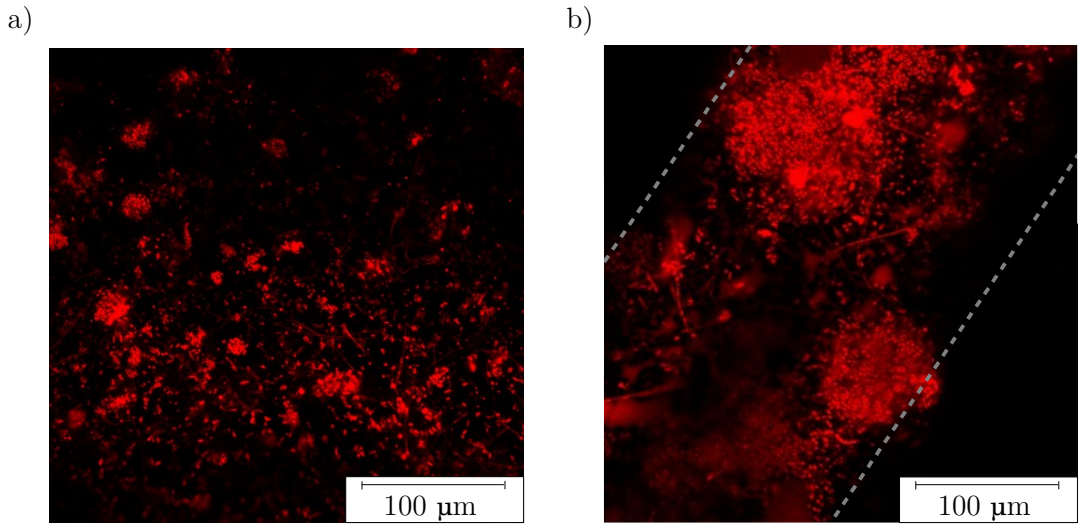


FIGURE 5.5 – Images de microscopie à épifluorescence obtenues à la fin des essais pour ; a) la plaque ; b) l'enchevêtrement.

Les matériaux 3D apparaissent donc comme des solutions d'avenir dans le domaine des PACMs, à condition néanmoins que leurs paramètres intrinsèques soient correctement dimensionnés. Liu a en effet montré, à titre d'exemple, que les brosses de carbone utilisées par l'équipe de Logan n'étaient pas correctement optimisées et qu'une grande partie de la surface développée par ces anodes restait inaccessible aux bactéries [LIU 13]. Chen a quant à lui mis en évidence que les électrodes en fibres de carbone, préparées par électrofilage et soufflage, présentent des tailles de pores de l'ordre du micron, trop petites, qui induisent un colmatage à long terme [CHE 11a].

Il s'avère donc primordial de déterminer l'influence des dimensions intrinsèques des anodes en enchevêtrement de fil d'acier inoxydable ($\emptyset_{pores}$, $\emptyset_{fil}$, ...) pour optimiser leurs performances électriques.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

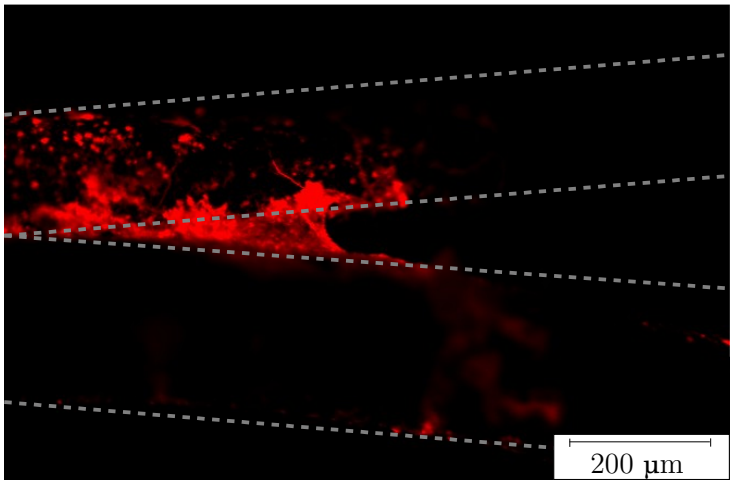


FIGURE 5.6 – Image de microscopie à épifluorescence du biofilm qui se forme à une jonction au sein de l'enchevêtrement.

5.2 Influence des dimensions intrinsèques de l'enchevêtrement

Dans la plupart des études portant sur l'évaluation des performances d'anodes 3D, on peut relever un manque important d'informations concernant leurs paramètres intrinsèques, comme leur épaisseur, leur taille de pores,.... [XIE 15]. Or, dans la plupart des cas, la modification d'un paramètre se répercute sur d'autres et il n'est alors pas évident de découpler l'effet de chacun sur les performances électriques.

Ainsi, si l'on reprend les résultats qui ont été présentés dans cette étude au paragraphe 4.4, concernant l'influence de la surface d'anode, les différentes anodes testées possédant la même fraction volumique, l'épaisseur de chacune d'entre elles était différente. La distance inter-électrodes se trouvait alors modifiée. Or, comme il a été montré également au paragraphe 4.2. que ce paramètre joue un rôle crucial, il est probable que cette différence d'épaisseur ait pû influer sur les performances électriques relevées.

Ce paragraphe présente les résultats de diverses campagnes d'essais qui ont été réalisées afin d'isoler l'effet de $\emptyset_{pores}$ et de $\emptyset_{fil}$ sur les résultats obtenus.

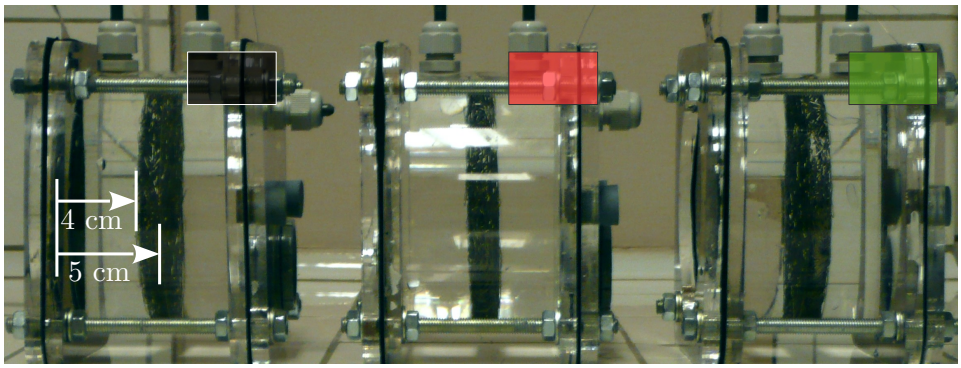
L'approche se veut essentiellement qualitative et les résultats des essais, réalisés toujours selon le protocole expérimental décrit au Chapitre 3, sont résumés sous forme des valeurs de P_{max} mesurées en fonction des différents paramètres physiques modifiés.

5.2.1 Influence de la taille de pores

Des anodes avec la même épaisseur d'enchevêtrement (10 mm) et le même diamètre de fil utilisé (280 μm) mais avec des fractions volumiques différentes et par conséquent des surfaces développées différentes (0,037 m^2, 0,074 m^2 et 0,148 m^2) ont été comparées (Figure 5.7).

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

a)



S_{anode} = 0,037 m²	S_{anode} = 0,074 m²	S_{anode} = 0,148 m²
V_f = 2,5 %	V_f = 5 %	V_f = 10 %
$d_{inter\text{-}électrodes}$ = 4 → 5 cm	$d_{inter\text{-}électrodes}$ = 4 → 5 cm	$d_{inter\text{-}électrodes}$ = 4 → 5 cm
$Ø_{fil}$ = 280 µm	$Ø_{fil}$ = 280 µm	$Ø_{fil}$ = 280 µm

b)

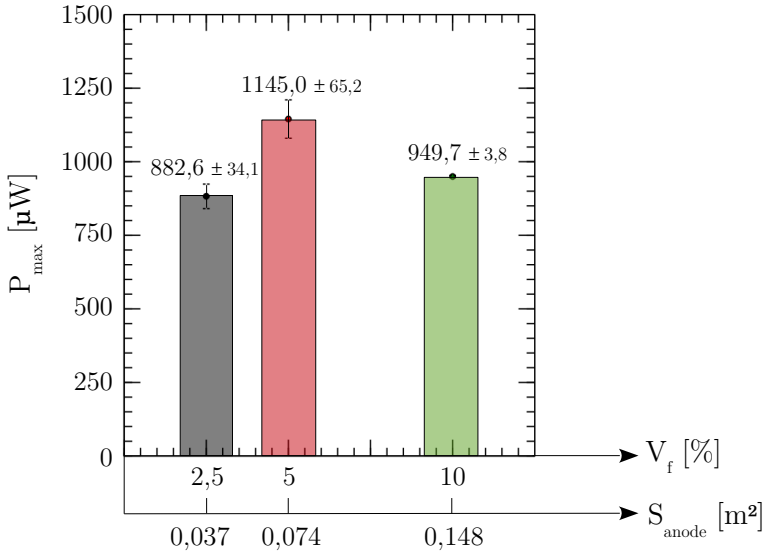


FIGURE 5.7 – Effet de la fraction volumique et de la surface d'anode combinés (au 24ème jour d'essais) ; a) Paramètres des anodes testées ; b) Valeurs de P_{max} relevées.

Lorsque l'on confronte les résultats obtenus pour des anodes avec des fractions volumiques de 2,5 % et 5 %, la surface d'électrode passant de 0,037 m^2 à 0,074 m^2, conformément aux conclusions du paragraphe "Influence de la surface d'anode" (4.3.), plus l'on augmente S_{anode}, meilleures sont les performances.

Néanmoins, lorsque l'on examine les résultats relevés avec la fraction volumique de 10 %, même si la surface développée d'anode est plus importante, les valeurs de P_{max} sont plus faibles que celles obtenues avec 5 %.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

Il y a donc une influence de la fraction volumique de l'enchevêtrement qui traduit vraisemblablement une influence de la taille de pores.

Cet effet n'est pas discernable entre des anodes avec des V_f de 2,5 % et 5 % car, aux valeurs de surfaces développées correspondantes, l'anode a été définie comme limitante et l'effet de $S_{développée}$ est important (paragraphe 4.4) et masque peut être l'effet de la taille de pores. Néanmoins, il avait également été montré qu'augmenter davantage $S_{développée}$ n'avait quasiment pas d'effet sur les performances électriques et cela peut expliquer que l'effet de la taille de pores a alors pu être observé entre des V_f de 5 % et 10 %.

Ainsi, plus V_f est faible, *i.e.* plus la taille de pores est grande, meilleures semblent être les performances.

Les dimensions des pores sont un paramètre-clé des anodes 3D [LI 12]. Le développement de ce type d'anodes permet d'obtenir des surfaces développées plus importantes qui permettent le développement d'une plus grande quantité de biofilm, à condition que ce paramètre soit correctement dimensionné [LU 15]. Quelques études ont ainsi montré l'inefficacité de structures poreuses avec des tailles de pores inférieures à 50 μm [LU 15] voire 100 μm [YU 17] car seule la surface externe de l'électrode est alors accessible aux microorganismes électricigènes qui peuvent former des biofilms de quelques dizaines à quelques centaines de μm d'épais [XIE 15]. Il est généralement admis que les macro-pores favorisent le transfert de masse (apport de bactéries et de substrat et élimination des produits) et limitent les problèmes de colmatage alors que les micro-pores sont utiles pour former des sites réactionnels et favoriser le transfert électronique [UPA 10] [LI 12] [ZHA 18].

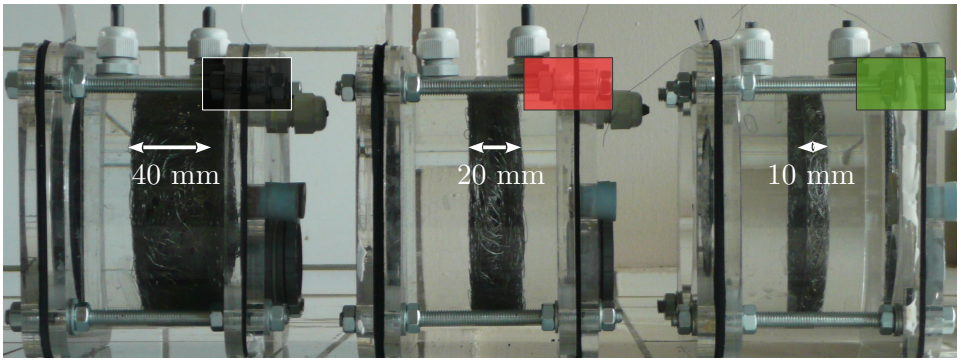
Une seconde campagne d'essais a été réalisée en comparant des anodes avec des surfaces d'anode (0,148 m^2) et des diamètres de fil (280 μm) similaires mais avec différentes fractions volumiques (2,5 %, 5 % et 10 %), d'où différentes épaisseurs (40 mm, 20 mm et 10 mm) (Figure 5.8).

Les différentes anodes possédant la même surface développée, si l'on se réfère aux conclusions tirées au paragraphe précédent, les anodes avec les diamètres de pores les plus grands, *i.e.* avec les plus faibles fractions volumiques devraient permettre d'obtenir les meilleurs performances. C'est bien le constat que l'on peut faire lorsque l'on s'intéresse aux anodes avec des V_f de 10 % et de 5 %. Néanmoins, ce n'est plus vrai avec les anodes à 2,5 % qui présentent des valeurs de P_{max} plus faibles que celles à 5 %. L'explication provient vraisemblablement d'une distance inter-électrodes plus importante délétère qui vient contrebalancer l'effet bénéfique de l'augmentation de la taille de pores.

Dans notre étude, l'influence de l'épaisseur de l'anode est surtout analysée sous l'angle de l'influence de la taille de pores mais des études se sont également intéressées à elle pour tenter de limiter les phénomènes de diffusion d'oxygène à l'anode. Ahn a par exemple montré que l'utilisation d'une anode plus épaisse permet non seulement d'augmenter, dans son cas, la surface développée d'anode mais également de permettre le développement de zones anoxiques à l'intérieur de l'électrode [AHN 13]. Des espèces aérobies protectrices peuvent en effet se développer sur la surface externe de l'électrode et permettre de consommer l'oxygène qui diffuse jusqu'à elle [OLI 17b] [ZHA 13].

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

a)



S_{anode} = 0,148 m²	S_{anode} = 0,148 m²	S_{anode} = 0,148 m²
V_f = 2,5 %	V_f = 5 %	V_f = 10 %
$d_{inter\text{-}électrodes}$ = 4 → 8 cm	$d_{inter\text{-}électrodes}$ = 4 → 6 cm	$d_{inter\text{-}électrodes}$ = 4 → 5 cm
$Ø_{fil}$ = 280 µm	$Ø_{fil}$ = 280 µm	$Ø_{fil}$ = 280 µm

b)

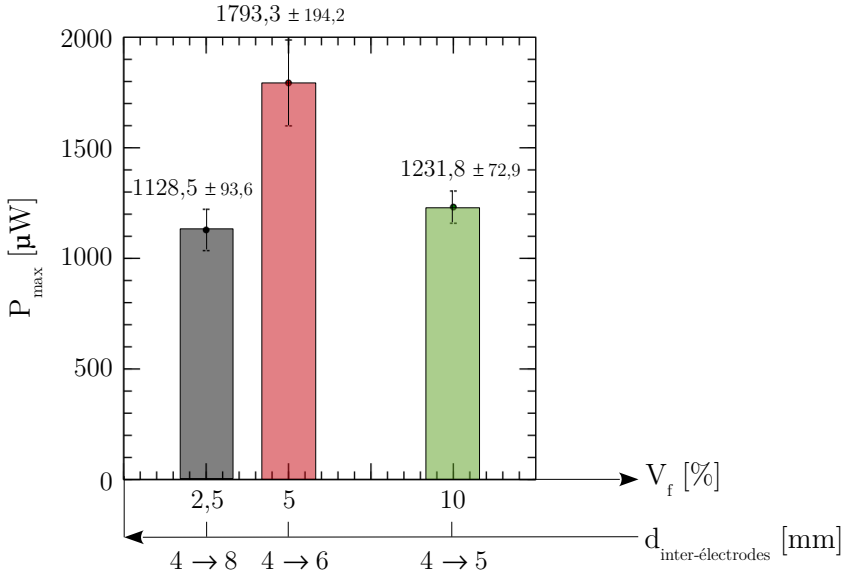


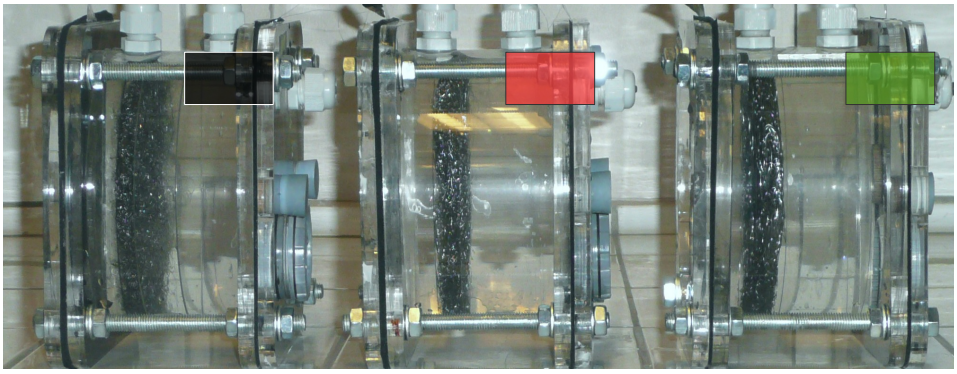
FIGURE 5.8 – Effet de la fraction volumique d'anode et de la distance inter-électrodes combinés (au 32ème jour d'essais) ; a) Paramètres des anodes testées ; b) Valeurs de P_{max} relevées.

5.2.2 Influence du diamètre de fil

Pour tenter d'avoir un ordre d'idée de l'effet du diamètre de fil utilisé, des anodes avec la même surface développée (0,069 m^2) et la même épaisseur (10 mm) mais avec des fils de différents diamètres (50 μm, 127 μm et 300 μm) ont été comparées. En contrepartie, les fractions volumiques et la quantité de matière utilisée pour fabriquer chacune des électrodes sont différentes (Figure 5.9).

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

a)



S_{anode} = 0,069 m²	S_{anode} = 0,069 m²	S_{anode} = 0,069 m²
V_f = 0,83 %	V_f = 2,12 %	V_f = 5 %
$d_{inter\text{-}électrodes}$ = 2 ➝ 3 cm	$d_{inter\text{-}électrodes}$ = 2 ➝ 3 cm	$d_{inter\text{-}électrodes}$ = 2 ➝ 3 cm
$Ø_{fil}$ = 50 µm	$Ø_{fil}$ = 127 µm	$Ø_{fil}$ = 300 µm
Poids = 6,9 g	Poids = 17,6 g	Poids = 41,7 g

b)

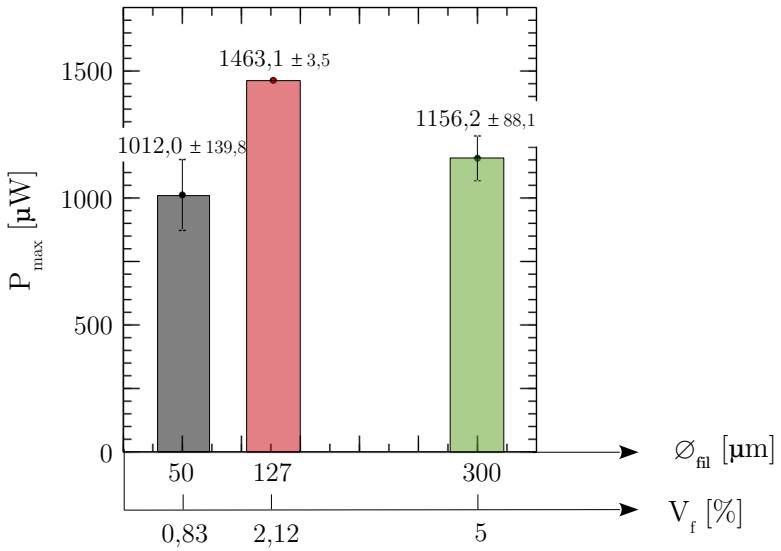


FIGURE 5.9 – Effet du diamètre de fil et de la fraction volumique combinés (au 25ème jour d'essais) ; a) Paramètres des anodes testées ; b) Valeurs de P_{max} relevées.

Suite aux deux précédentes campagnes présentées, les anodes avec les diamètres de pores les plus grands, *i.e.* celles fabriquées avec du fil de diamètre 300 μm devraient induire les meilleures performances en améliorant le transport de masse au sein de l'électrode. Or, ce sont celles avec les fils de diamètre 127 μm qui montrent les puissances maximales les plus importantes.

Le diamètre de fil utilisé semble donc avoir lui aussi une influence sur les performances

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

électriques des PACMs. Cette augmentation de la puissance avec la diminution du diamètre de fil ne se confirme par contre pas avec les fils de diamètre 50 μm car ils semblent induire des diamètres de pores trop petits qui entraînent des problèmes de diffusion à l'intérieur de l'électrode, voire même très rapidement des problèmes de colmatage.

Cet effet du diamètre de fil avait été pressenti lors des observations réalisées par microscopie à épifluorescence puisqu'une quantité plus importante de biomasse semblait se former sur les fils de plus petit diamètre.

Dans la bibliographie, très peu d'études portent sur ce paramètre. Liu a par exemple comparé les performances de deux types d'anodes réalisées par électrodéposition d'or sur une plaquette de silicium avec les mêmes surfaces actives mais avec des motifs différents : l'un sous forme d'une plaque rectangulaire et l'autre formant un réseau de lignes de 10 μm de large espacées de 100 μm. La seconde électrode a permis d'obtenir des densités de courant 4 fois supérieures à la première en raison d'une augmentation de la surface effective de l'anode qui permet d'obtenir une quantité de biomasse 4 fois plus importante [LIU 10c].

Cet effet "ultra-microélectrode" (UME), *i.e.* l'utilisation d'une électrode avec au moins une dimension égale ou inférieure à 25 μm a également été rapporté par Pocaznoi qui a montré des densités de courant équivalentes à 66 A/m^2 avec des UME fabriquées à partir d'un fil de platine de diamètre 25 μm contre seulement 7 A/m^2 pour des microélectrodes de diamètre 500 μm et 1 mm. Les dimensions des UMEs, avec un diamètre proche de l'épaisseur de la couche de diffusion à leur surface, permettent d'améliorer le transfert de masse et favorisent le développement de biofilm plus épais [POC 12a]. He a également montré une augmentation des densités de courant avec des électrodes de diamètre 0,1 - 10 μm lorsque ce dernier diminue en raison du développement d'un biofilm plus épais et continu [HE 11].

Même si dans cette thèse, les électrodes utilisées ne peuvent pas être considérées comme des UMEs, une influence du diamètre de fil a tout de même pu être observée et correspond aux observations que l'on peut déjà retrouver dans la littérature.

Enfin, cette campagne d'essais a aussi permis d'optimiser la quantité de matière utilisée pour la fabrication des anodes puisque celles composées d'un monofilament de diamètre 127 μm présentent de meilleures performances que celles composées d'un monofilament de diamètre 300 μm alors que la quantité d'acier inoxydable utilisée a été divisée par plus de 2. Pour des applications à des échelles plus importantes ce dernier point pourrait permettre de réduire encore drastiquement le coût des électrodes.

5.3 Influence du nombre de collecteurs

La spécificité de nos anodes est qu'elles sont constituées d'un monofilament. Il convient de vérifier si le nombre de collecteurs, *i.e.* dans le cadre de cette étude, le nombre de fils qui composent l'enchevêtrement, a un effet sur les performances électriques.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

5.3.1 Anodes testées

Des essais ont été réalisés avec des anodes quasiment identiques (même longueur totale de fil, même diamètre de fil utilisé, même fraction volumique,...), à la seule différence que l'enchevêtrement était composé de 1, 5 ou 10 fils (obtenus par découpage en plusieurs tronçons du fil de référence).

Une illustration des anodes testées est présentée à la Figure 5.10.



1 collecteur | 5 collecteurs | 10 collecteurs

FIGURE 5.10 – Illustration des anodes composées d'un ou plusieurs collecteurs de courant.

5.3.2 Résultats

Les essais de chronopotentiométrie réalisés avec ces différentes anodes ne sont pas présentés ici car ne montrent aucune différence en fonction de l'électrode (même temps d'acclimatation, même tension après stabilisation,...). Une comparaison des performances électriques de chacune des anodes après 19 jours d'essais est donnée à la Figure 5.11.

La tension en circuit ouvert est de 778,3 mV, 784,3 mV et 779,7 $\pm$ 2,7 mV pour des anodes composées de, respectivement, 1, 5 et 10 collecteurs de courant. Les puissances sont quant à elles égales à 1915,3 μW, 1809,3 μW et 1905,7 $\pm$ 14 μW et les résistances internes à 56,1 Ω, 57,8 Ω et 54,7 $\pm$ 0,05 Ω pour 1, 5 et 10 collecteurs.

5.3.3 Discussion

Dans cette étude, le nombre de collecteurs ne semble pas impacter les performances de la pile, en témoigne la Figure 5.12 qui résume les P_{max} obtenues et qui sont sensiblement identiques.

Peu d'études sont disponibles dans la littérature sur l'influence de ce paramètre-là. À une échelle de laboratoire, il a très souvent été rapporté qu'il n'avait que très peu d'effet. Dewan a ainsi montré dans son étude que les collecteurs de courant en cuivre qu'il utilisait entraînaient une résistance inférieure à 1 Ω [DEW 08].

Néanmoins, des équipes de recherche ont montré une influence non négligeable, dans certains cas, de ces connexions électriques. On peut citer, à titre d'exemples celles de Xie qui a montré une importante diminution de la résistance interne d'une PACM, de 180

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

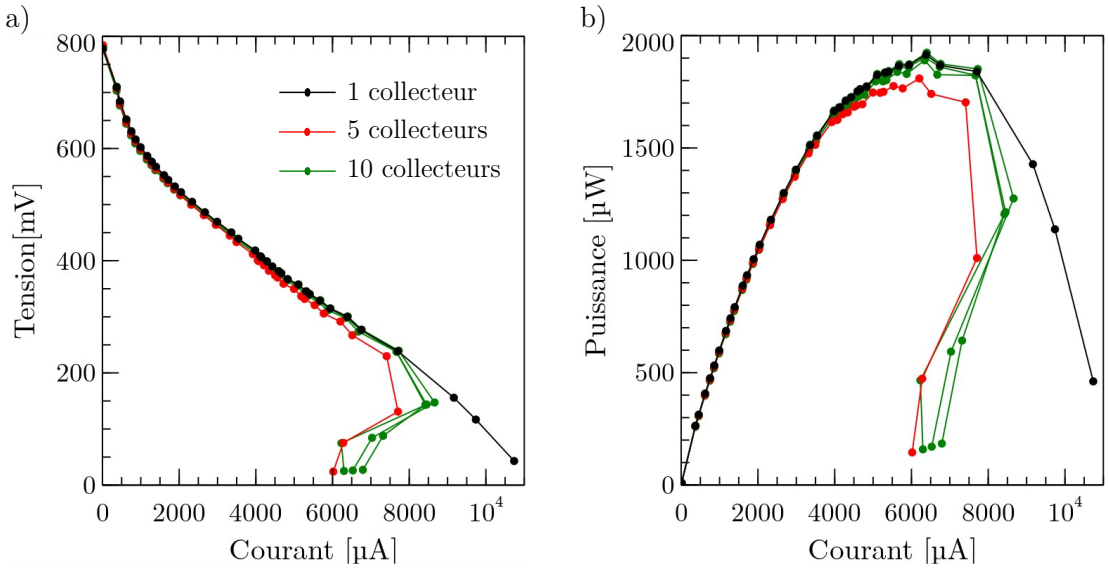


FIGURE 5.11 – Performances électriques au 19ème jour d'essais ; a) Courbes de polarisation ; b) Courbes de puissance.

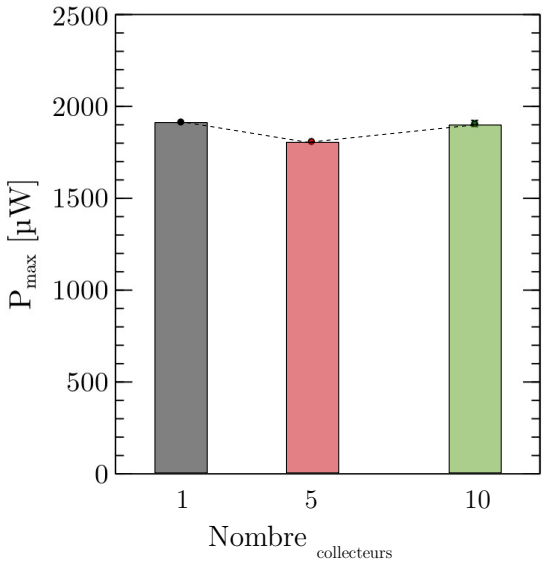


FIGURE 5.12 – Résumé des P_{max} obtenues en fonction du nombre de collecteurs au sein de l'anode.

Ω à 22 Ω, en ajoutant un collecteur de courant en acier inoxydable au sein d'anodes en éponges de graphène [XIE 12b] et de Lanas qui a évoqué une amélioration des performances électriques en diminuant le diamètre extérieur de brosses de carbone avec un collecteur central en fil de titane [LAN 14]. Chacune de ces études explique les tendances observées par une diminution de la résistance ohmique induite par une diminution de la distance

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

de transport des électrons depuis le site où a lieu le transfert d'électrons par la bactérie jusqu'au collecteur.

Paithier s'est intéressé durant sa thèse à l'influence de ces collecteurs de courant à des échelles plus importantes où ils pourraient devenir systématiquement limitants. Des essais ont ainsi été réalisés sur quatre PACMs équipées d'anodes d'une surface de 490 cm^2 et connectées de différentes manières. Elle a montré que l'augmentation du nombre de collecteurs permet une hausse de la puissance générée et que leur disposition affecte la répartition du potentiel sur la surface d'anode et engendre des gradients de potentiel qui influencent la structure microbiologique du biofilm [PAI 17]. L'utilisation d'un seul point de contact, comme il est coutume de le retrouver dans la littérature, entraîne une résistance d'étranglement qu'il convient de limiter [TAH 13].

Cheng a également proposé un modèle numérique afin d'évaluer ces pertes de puissances [CHE 14].

D'autres études ont insisté sur l'importance à accorder à ce paramètre pour des applications à de plus grandes échelles [LIU 08a] [SON 13] [FEN 14] [EWI 14] [LIU 04b] [ZHU 12a] [LOG 10].

Développer des anodes pour des applications industrielles demande également de s'intéresser à leur stabilité dans le temps, pour limiter les risques de colmatage ou de corrosion, comme ce pourrait être le cas avec nos anodes en acier inoxydable, qui pourraient survenir.

5.4 Essais longue durée

Les problèmes de colmatage des réseaux poreux, déjà évoqués, peuvent survenir après plusieurs mois de fonctionnement, les biofilms matures pouvant atteindre des épaisseurs de plusieurs centaines de μm [XIE 15]. Ce colmatage crée alors des zones "mortes" où l'apport en substrat devient difficile, ce qui peut entraîner une diminution de la surface active d'électrode. Néanmoins, la majorité des études portant sur le développement des anodes 3D présentent des résultats obtenus sur des temps d'opération relativement limités, de quelques jours à quelques semaines. La plupart de ces travaux de recherche ont également été réalisés en utilisant des électrolytes de synthèse préparés avec des solutés dissous et de l'eau purifiée, peu représentatifs des eaux usées naturelles contenant bon nombre de particules en suspension.

Pour vérifier que les anodes développées dans cette étude ne sont pas sujettes au colmatage mais également pour vérifier leur résistance à la corrosion sur des essais de longue durée, les performances de PACMs équipées d'anodes en enchevêtrement d'acier inoxydable ($S_{développée}$ = 0,069 m^2, $\emptyset_{fil}$ = 300 μm, V_f = 5 % et épaisseur = 10 mm) ont été relevées en continu sur une période de plus de 130 jours. Ces piles ont été alimentées avec des eaux grises naturelles issues de la station d'épuration de la Feyssine pour se rapprocher au plus près de conditions réelles d'utilisation.

Une synthèse des valeurs de P_{max} et de la tension en circuit ouvert, OCV, relevées quotidiennement, est donnée à la Figure 5.13.

Lors des premiers batchs d'eaux grises, P_{max} est égale à $\approx$ 550 μW et l'OCV à $\approx$ 740 mV, puis une lente diminution de ces deux paramètres peut être observée. La baisse des

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

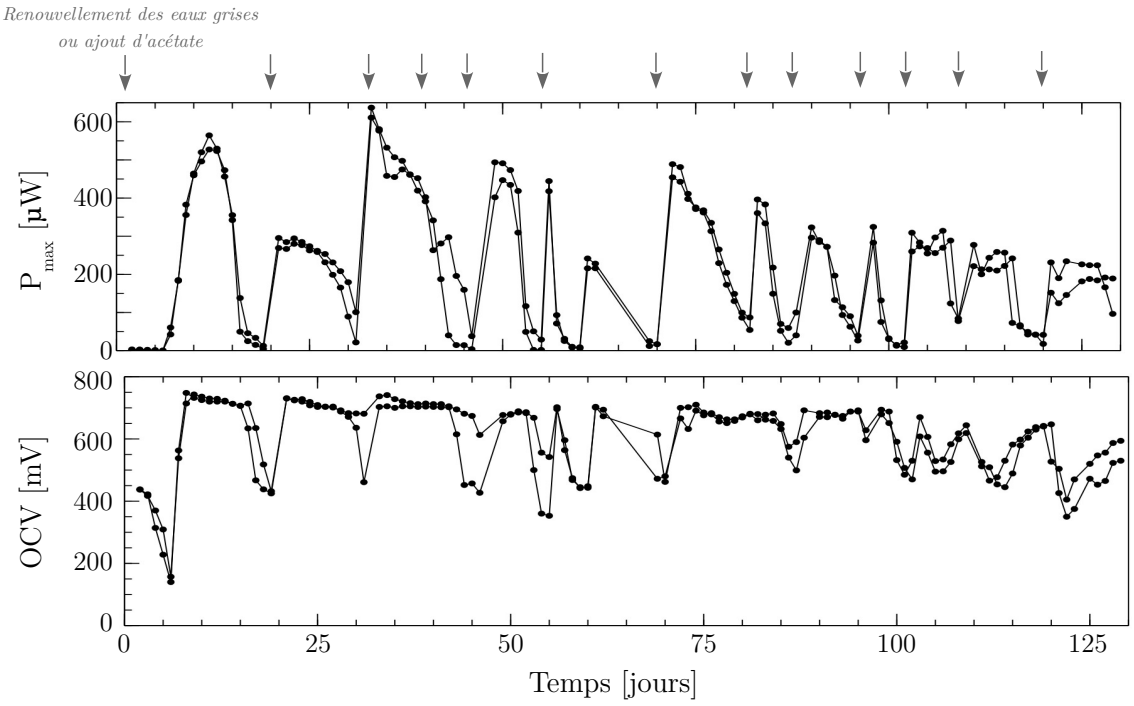


FIGURE 5.13 – Évolution des valeurs de P_{max} et de OCV sur une période de 130 jours.

performances est induite par un encrassement progressif de la cathode-air dans le temps. À la fin des essais, un film épais a en effet pû être observé sur sa surface interne (paragraphe 4.1).

L'anode ne semble pas avoir subi de détérioration dans le temps. Aucun colmatage n'est a déplorer, de même qu'aucune trace de corrosion n'a pu être relevée ni aucune différence de masse avant et après les essais.

Sur la totalité des essais effectués durant cette thèse, les anodes en acier inoxydable développées n'ont présenté des traces de corrosion que lors des essais d'électrochimie résumés au Chapitre 6 où des essais de voltamétrie linéaire ont été réalisés jusqu'à des valeurs de potentiels élevées qui ont vraisemblablement provoqué une rupture du film passif.

Imposer une résistance externe de 1 $k\Omega$ revient en réalité à imposer un potentiel faible à l'anode (Chapitre 6) et qui reste éloigné du potentiel de piqûre de l'acier inoxydable 304L.

Néanmoins, des études ont montré que la présence d'un biofilm à la surface de ce type de matériau, en particulier des espèces sulfato-réductrices (SBR), favorise leur corrosion [YUA 13a] [San 06] [ISM 99] [FAI 08]. Même si l'effet des espèces électricigènes comme *Geobacter Sulfurreducens*, n'a pas été clairement identifié car certaines études rapportent leur participation à la corrosion du matériau [MEH 09] et d'autres évoquent au contraire un effet protecteur de cette couche bactériologique [MEH 10], il a été montré que cette adhésion bactérienne induit une modification locale des conditions électrochimiques qui pourrait alors entraîner une corrosion du métal [GUE 14].

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

Il conviendrait de mener des investigations plus poussées sur la résistance à la corrosion des anodes en enchevêtrements d'acier inoxydable sur des essais peut être à plus long terme mais également avec d'autres valeurs de résistance externe imposée [LED 15].

Évaluer l'évolution des performances en flux continu plutôt qu'en batch serait également nécessaire car plus représentatif d'un fonctionnement en conditions réelles d'utilisation.

5.5 Résumé et principales conclusions

La Figure 5.14 résume les deux stratégies couramment retenues pour optimiser les performances des bioanodes dans le domaine des PACMs : optimiser la surface spécifique de l'électrode tout en facilitant le transport de masse à l'intérieur et optimiser la surface d'électrode pour favoriser l'adhésion bactérienne et le transfert électronique.

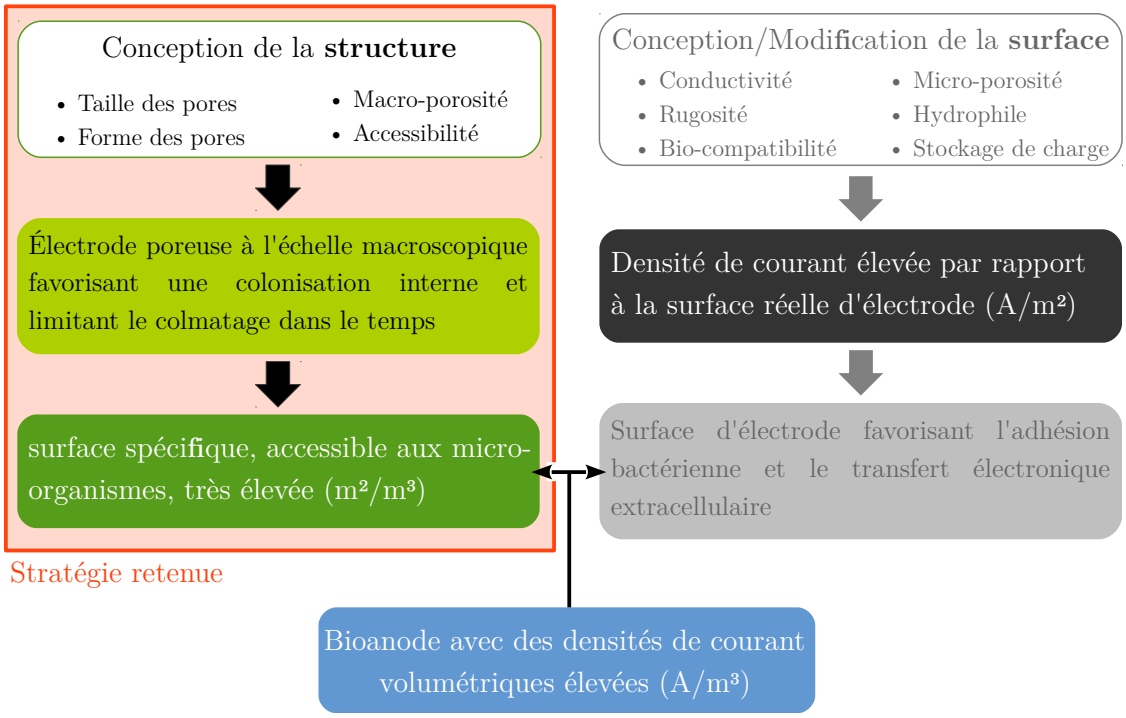


FIGURE 5.14 – Objectifs et stratégies pour optimiser les performances des bioanodes, adapté de [XIE 15].

Beaucoup de travaux de recherches se sont ainsi attachés à développer des anodes qui tentent de conjuguer des structures poreuses avec une modification de leur surface (comme des traitements thermiques ou chimiques ou le dépôt de revêtements conducteurs) pour accroître les densités volumétriques de courant [XIE 15].

À l'heure actuelle, la plupart des bioanodes développées qui présentent des performances encourageantes ne prennent néanmoins pas en compte les critères de longévité et de prix limité critiques pour ce type d'application et utilisent très souvent des matériaux coûteux ou nécessitant des étapes de synthèse complexes et énergivores [ZHU 14].

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

Les anodes en enchevêtrement d'acier inoxydable pourraient donc représenter une solution d'avenir ou en tout cas une base pour proposer de nouvelles anodes performantes et surtout bon marché et durables.

Dans notre étude, seule l'optimisation de la structure-même de l'électrode a été observée et les résultats de ce chapitre ont permis de montrer :

- qu'en augmentant considérablement la surface développée d'anode et en facilitant l'adhésion bactérienne grâce au rayon de courbure des fils et aux points de contact entre fils, pour une même quantité de matière utilisée, le fil enchevêtré permet d'améliorer considérablement les performances électriques. Les valeurs de P_{max} obtenues avec l'anode 3D sont de 1138,8 μW contre seulement 482,4 μW avec l'anode 2D.
- le paramètre-clé des électrodes 3D est leur taille de pores qui doit être correctement dimensionnée afin de favoriser le transport de masse à l'intérieur du réseau poreux et de limiter leur colmatage.
- les dimensions du fil utilisé peuvent permettre également d'améliorer les performances électriques. Il semblerait que plus son diamètre est faible, meilleures sont les performances. Néanmoins, l'optimisation de ces deux paramètres, $\emptyset_{pores}$ et $\emptyset_{fil}$ pourrait nécessiter le développement de techniques d'imagerie permettant de vérifier la colonisation interne des électrodes, ce qui n'est pas forcément aisé avec les observations par microscopie confocale utilisées dans cette présente thèse.
- pour développer des anodes à des échelles industrielles il convient d'identifier chacun des paramètres qui pourrait induire une augmentation de la résistance interne de la PACM. La connexion électrique par exemple, même s'il a été montré que le nombre de collecteur utilisé dans nos anodes de laboratoire n'avait aucune influence sur les performances, pourrait devenir problématique à des dimensions plus importantes.
- des essais longue durée (plusieurs mois) et en modifiant certains paramètres ($R_{externe}$, électrolyte,...) sont nécessaires pour valider la stabilité des composants dans le temps.

L'efficacité d'anodes en enchevêtrement de fil d'acier inoxydable ayant été démontrée ainsi que l'influence de divers de leurs paramètres intrinsèques, il convient dans un dernier chapitre d'analyser le comportement électrochimique de ces électrodes de manière plus fine en utilisant des techniques comme la Spectroscopie d'Impédance Électrochimique.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

Chapitre 6

Évaluation des propriétés électrochimiques de PACMs équipées d'anodes en acier inoxydable

Les méthodes de caractérisation présentées dans les précédents chapitres ne permettent d'avoir accès qu'au comportement global de la PACM. Pour pouvoir optimiser les performances de ces systèmes bioélectrochimiques complexes, il convient de compléter ces résultats avec d'autres mesures permettant d'identifier plus en détail la contribution des divers phénomènes qui se produisent en leur sein (cinétiques microbiennes, transfert électronique, transport des réactants/produits, propriétés des matériaux et surfaces d'électrodes...) [BEY 15].

Ce chapitre portera sur l'utilisation de la Spectroscopie d'Impédance Électrochimique (SIE), outil très couramment employé pour caractériser des systèmes électrochimiques (corrosion, piles à combustible conventionnelles,...), appliquée aux PACMs.

Organisée comme un article car elle sera par la suite traduite et soumise, cette partie présente tout d'abord quelques notions de base sur la Spectroscopie d'Impédance Électrochimique ainsi que sur l'interprétation des données obtenues. L'approche expérimentale adoptée dans cette étude sera par la suite détaillée puis elle sera suivie d'une analyse de résultats de chronoampérométrie, de voltamétrie à balayage linéaire et de spectroscopie d'impédance électrochimique obtenues avec des PACMs à 1 compartiment équipées d'anodes en plaque ou enchevêtrement d'acier inoxydable 304L.

Sommaire

6.1 La Spectroscopie d'Impédance Électrochimique (SIE) appliquée aux PACMs 134

6.1.1 Définition et principe de la SIE 134

6.1.2 Analyse des résultats de SIE 135

6.2 Instrumentation et approche expérimentale 139

6.2.1 Réacteur utilisé 139

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

6.2.2 Protocole expérimental 140
6.2.3 Méthodes de caractérisation électrochimiques 140
6.3 Analyse des résultats 142
6.3.1 Chronoampérométrie en phase d'inoculation 142
6.3.2 Courbes de polarisation 145
6.3.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique 146
6.4 Résumé et principales conclusions 152

6.1 La Spectroscopie d'Impédance Électrochimique (SIE) appliquée aux PACMs

6.1.1 Définition et principe de la SIE

La SIE est un outil de caractérisation qui permet d'étudier la fonction de transfert de systèmes électrochimiques, en général non linéaires et non stationnaires. Afin de considérer que la mesure est effectuée sur un système linéaire stable dans le temps, une perturbation de très faible amplitude est appliquée autour d'un point de fonctionnement supposé quasi stationnaire (Figure 6.1 a)) [LAR 15].

Dans la pratique, il s'agit d'appliquer au système une perturbation sinusoïdale à une tension ou un courant fixé, selon qu'il s'agisse d'une SIE en mode potentiostatique ou galvanostatique, et de mesurer la réponse de sortie du courant ou de la tension, respectivement (Figure 6.1 b)) [JOR 07]. Il s'agit d'une méthode non destructive qui n'altère pas le fonctionnement du système et qui est relativement simple et rapide à mettre en œuvre [DOM 12].

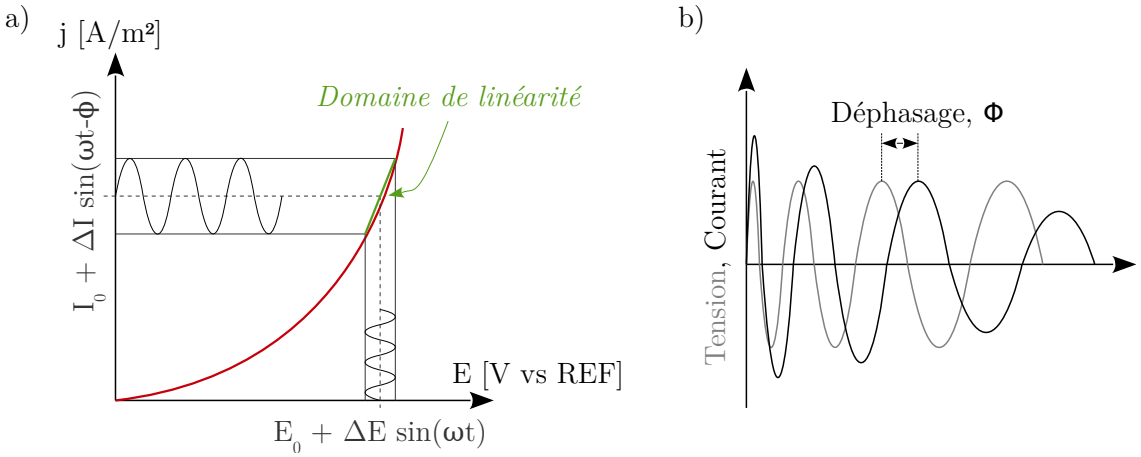


FIGURE 6.1 – Principe de la SIE ; a) Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale ; b) Réponse du courant à une perturbation sinusoïdale de la tension appliquée. Chaque cycle représente une fréquence différente.

En SIE potentiostatique, le signal d'entrée peut être représenté par :

$$E(t) = E_0 + \Delta E.sin(\omega t) \tag{6.1}$$

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

Et le signal de sortie par :

$$i(t) = I_0 + \Delta i.sin(\omega t + \Phi) \tag{6.2}$$

avec Φ, le déphasage (en degrés).

L'impédance électrochimique du système est alors définie comme le rapport entre le signal d'entrée et le signal de sortie :

$$Z = \frac{\Delta E.sin(\omega t)}{\Delta i.sin(\omega t + \Phi)} = |Z|\frac{sin(\omega t)}{sin(\omega t + \Phi)} \tag{6.3}$$

Cette mesure, valable pour une fréquence donnée, est alors répétée sur une large gamme de fréquences afin d'avoir une image complète du système électrochimique. Comme les différents phénomènes qui interviennent au sein d'une PACM n'ont pas les mêmes constantes de temps, il sera alors possible de dissocier la contribution de chacun [BEY 15] [Ter 11].

Généralement, à hautes fréquences les processus rapides comme les transferts électroniques et les transferts de charge sont observés. À basses fréquences, il s'agit plutôt des processus lents comme les phénomènes de diffusion, d'adsorption, de cinétiques réactionnelles,... [DUM 07b].

6.1.2 Analyse des résultats de SIE

Les données fournies par les mesures de SIE sont habituellement représentées sous la forme de *diagrammes de Bode* ou de *Nyquist*. Les résultats expérimentaux sont alors corrélés avec des circuits équivalents composés d'éléments électriques simples (résistances, capacitances, Éléments à Phase Constante (CPEs), inductances...) qui décrivent les processus bioélectrochimiques que l'on peut retrouver au sein du système.

La Figure 6.2 illustre l'analyse des résultats obtenus par SIE pour un système électrochimique qui peut être modélisé avec un circuit de *Randles*, très couramment utilisé ou point de départ pour d'autres modèles plus complexes.

6.1.2.1 Représentation des données

Diagramme de Bode Les diagrammes de Bode représentent le module de l'impédance |Z| et le déphasage en fonction du logarithme de la fréquence du signal appliqué [RAB 10]. |Z| est exprimé en Ω ou $\Omega.cm^2$ et la fréquence en Hz. Un exemple de diagramme de Bode est donné à la Figure 6.2 a).

Diagramme de Nyquist L'impédance définie à l'équation 6.3 peut également être représentée sous forme complexe :

$$Z = |Z|.e^{j\Phi} = |Z|(cos(\Phi) + jsin(\Phi)) \tag{6.4}$$

En coordonnées cartésiennes, l'impédance peut alors être décomposée en une partie réelle (Z' aussi appelée Re(Z)) et une partie imaginaire (Z" aussi appelée Im(Z)) :

$$Z = Z' + jZ'' \tag{6.5}$$

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

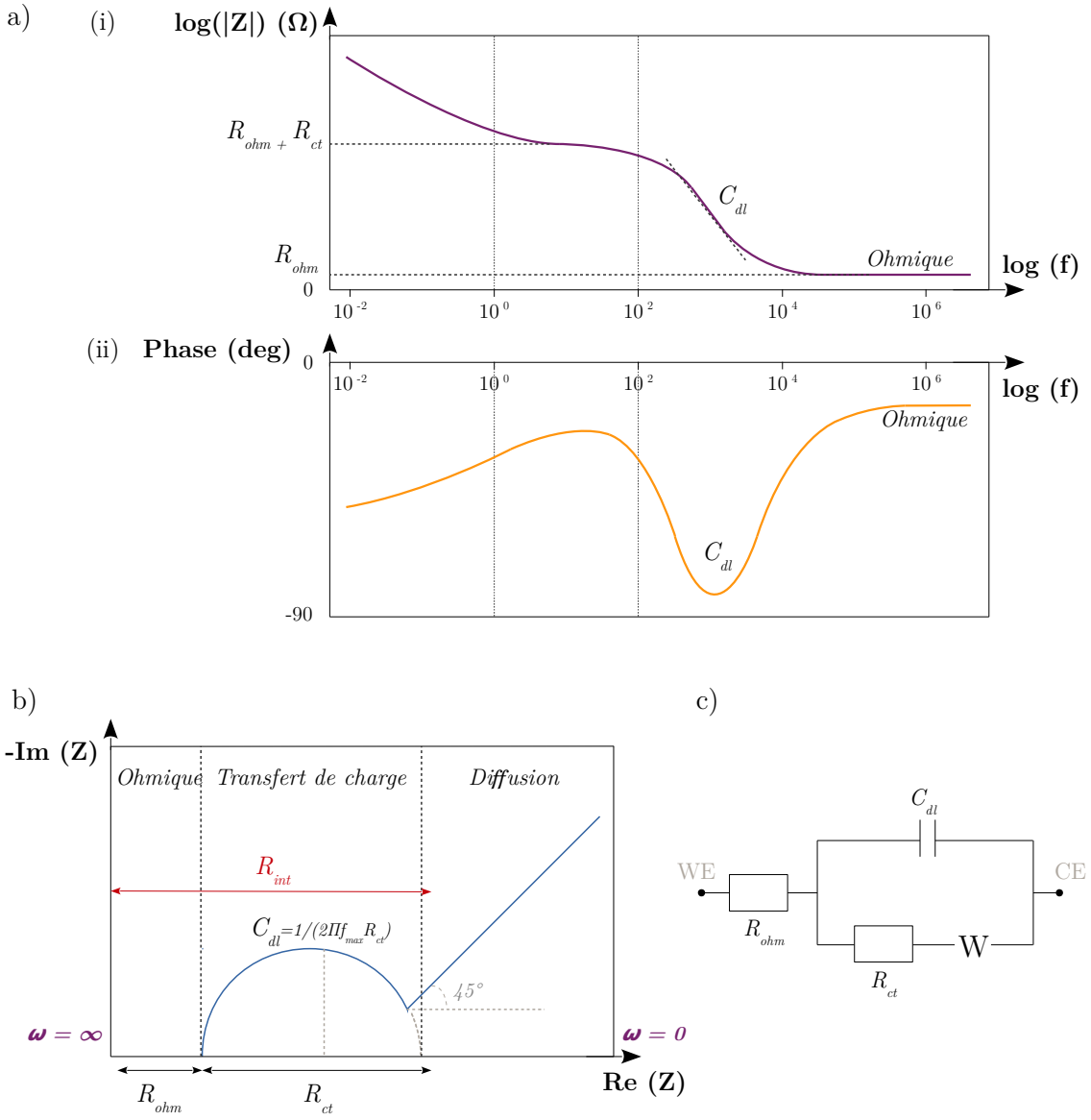


FIGURE 6.2 – a) Diagramme de Bode, (i) module de l'impédance |Z| en fonction de log(fréquence), (ii) déphasage Φ en fonction de log(fréquence) ; b) Diagramme de Nyquist ; c) modèle de Randles, circuit électrique équivalent correspondant à l'allure des diagrammes de Bode et de Nyquist a) et b).

où :

$$Z' = |Z|cos(\Phi) \tag{6.6}$$

et,

$$Z'' = |Z|sin(\Phi) \tag{6.7}$$

Le diagramme de Nyquist correspond au tracé de -Im(Z) en fonction de Re(Z) pour toute la gamme de fréquences testées [HE 09], avec -Im(Z) et Re(Z) exprimés en Ω, comme

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

illustré à la Figure 6.2 b).

Ces deux types de représentation sont complémentaires. Le diagramme de Nyquist permet de visualiser très facilement certains phénomènes caractéristiques (résistances, capacités par exemple) alors que les diagrammes de Bode apportent en plus une information sur la dépendance en fréquence [RAM 13].

6.1.2.2 Interprétations graphiques et circuits équivalents adaptés aux PACMs

Certains paramètres électrochimiques du système peuvent être déterminés graphiquement à partir des diagrammes de Bode et de Nyquist. Ces méthodes d'analyse ont très bien été décrites par les travaux d'Orazem et de Tribollet [ORA 06] [ORA 13]. Les données obtenues peuvent être complétées en utilisant des logiciels d'ajustement des données qui permettent de modéliser le système sous la forme d'un circuit équivalent.

Éléments de circuit couramment utilisés Les impédances caractéristiques des éléments standards, qui seront pour certains employés dans ce chapitre, sont résumées dans le Tableau 6.1.

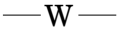
Élément	Symbole	Unité	Schéma	Impédance
Résistance	R	Ω ou $\Omega.cm^2$		R
Capacité idéale	C	$\mathrm{F} = \Omega^{-1}.s$ ou $F.cm^{-2}$		$\frac{1}{j\omega C}$
Élément à phase constante, CPE ($\approx$ capacité non idéale)	Q	$\Omega^{-1}.s^{\alpha}$ ou $\Omega^{-1}.s^{\alpha}.cm^{-2}$		$\frac{1}{(j\omega)^{\alpha}Q_{\alpha}}$
Warburg (diffusion de longueur infinie)	W	σ_D en $\Omega.s^{-1/2}$ ou $\Omega.s^{-1/2}.cm^2$		$\frac{\sqrt{2}.\sigma_D}{\sqrt{j\omega_D}}$
Inductance	L	$H = V.s.A^{-1}$ ou $V.s.A^{-1}.cm^2$		$j\omega L$

Tableau 6.1 – Liste des éléments communément utilisés pour la modélisation des circuits équivalents.

La plupart des processus se déroulant à l'interface électrode/électrolyte peut être modélisée par ces éléments électriques. Branchés en série ou en parallèle, ils permettent la conception d'un circuit équivalent intrinsèquement nécessaire à la compréhension du système étudié.

Cette méthode d'analyse reste néanmoins une simplification du système car elle repose sur des hypothèses de construction du circuit équivalent et s'applique sur une gamme de fréquence donnée [JOR 07].

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

Les logiciels de fitting, qui aident à déterminer les paramètres-clés du système, permettent aussi de calculer l'erreur induite par une modélisation simplifiée du système. Les valeurs de χ^2 et de $\chi/\sqrt{N}$ qu'ils fournissent doivent être de l'ordre de 5.10^{-3} pour que l'erreur entre l'impédance modélisée et l'impédance réelle soit considérée comme faible et les valeurs d'incertitudes données pour chacun des éléments doivent être également les plus petites possibles pour que les paramètres extraits soient considérés comme fiables [LAR 15].

Impédance des phénomènes électrochimiques au sein d'une PACM Un exemple d'analyse des données de SIE est donné à partir d'un circuit de Randles, très couramment utilisé dans le domaine des PACMs car représentatif d'une électrode métallique plongée dans un électrolyte (Figure 6.2 c)). Il est équivalent à une capacité de double couche, C_{dl} en parallèle avec une résistance de transfert de charge, R_{ct}, en série avec une résistance ohmique (ou d'électrolyte), R_{ohm}. Un élément de Warburg peut également être ajouté pour modéliser les limitations par diffusion (ou transfert de masse) du système.

Les Figures 6.2 a) et 6.2 b) représentent l'allure des diagrammes de Bode et de Nyquist obtenus avec ce type de modèle.

Résistance ohmique, R_{ohm} La résistance ohmique rend compte des pertes induites au sein de l'électrolyte, de l'électrode et de ses connexions électriques ainsi que de la membrane échangeuse de protons s'il y en a une.

L'impédance d'une résistance idéale étant purement réelle, la valeur de R_{ohm} peut être déterminée graphiquement soit à partir du diagramme de Nyquist où R_{ohm} est égale à la valeur de résistance à l'intersection entre la courbe et l'axe Re(Z) aux hautes fréquences, soit à partir du diagramme de Bode sur lequel R_{ohm} se lit aux hautes fréquences ($\omega \to \infty$) lorsque le déphasage est nul.

Résistance de transfert de charge, R_{ct} La résistance de polarisation inclut les pertes d'activation (résistance au transfert de charges) et les pertes de concentration (résistance de diffusion) que l'on retrouve à l'interface électrode/électrolyte.

Dans le cas des PACMs où la cinétique de réaction est limitée principalement par le transfert de charge, R_p est souvent assimilée à R_{ct}.

La valeur de R_{ct} peut être déterminée à partir du diagramme de Nyquist et correspond au diamètre du demi-cercle. Sur le diagramme de Bode, cette donnée est obtenue en relevant les valeurs asymptotiques aux basses fréquences.

Capacité de double couche, C_{dl} Certains phénomènes au sein des PACMs n'agissent pas uniquement comme une résistance idéale au flux d'électrons et présentent un comportement capacitif. C'est le cas de la capacité de double couche que l'on retrouve à l'interface électrode/électrolyte lorsqu'un transfert de charge a lieu et qui sert à représenter la variation du potentiel électrique aux abords de l'électrode.

Un élément à phase constante, CPE, est souvent employé à la place d'une capacité parfaite, C, pour traduire les effets d'hétérogénéité de la surface de l'électrode. L'exposant

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

α utilisé, inférieur à 1, traduit justement l'écart à l'idéalité.

La valeur de la capacité peut être calculée à partir de la fréquence caractéristique relevée sur le diagramme de Bode et de la valeur de R_{ct}.

Diffusion, W Dans le cas où les limitations par transport de masse deviennent importantes, une impédance de Warburg peut être ajoutée au circuit. Cette impédance peut être observée sur le diagramme de Nyquist par une droite incliné à 45° aux basses fréquences et sur le diagramme de Bode par une phase qui diminue régulièrement.

Résistance interne, R_{int} La résistance interne du système peut être représentée par :

$$R_{int} = R_{ohm} + R_p = R_{ohm} + R_{ct} + R_{diff} \tag{6.8}$$

Graphiquement, la valeur de la résistance interne est la somme de $R_{ohm} + R_{ct}$ (lorsqu'il n'y a pas de limitations diffusionnelles).

6.2 Instrumentation et approche expérimentale

6.2.1 Réacteur utilisé

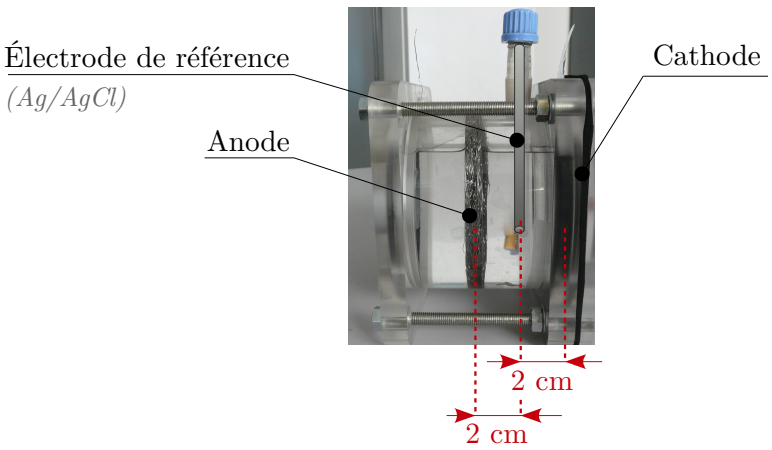


FIGURE 6.3 – Photographie du montage expérimental

Une PACM à 1 compartiment, de conception similaire à celles utilisées dans les Chapitres 3, 4 et 5 a été utilisée durant ces essais. Le volume d'électrolyte est de 1100 mL. La Figure 6.3 présente une photographie du réacteur utilisé.

La cathode-air utilisée a été fabriquée manuellement selon la méthode développée par [MID 09] et contient sur sa surface interne une couche de Pt (0,5 mg/cm^2). La surface de cathode est de 95 cm^2. La connexion électrique de cette électrode avec le circuit externe est assurée par une feuille d'acier inoxydable 304L plaquée sur sa bordure externe.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

Deux types d'anodes, l'une en fil enchevêtré et l'autre sous forme de plaque simple ont été utilisés. Leurs dimensions sont résumées dans le Tableau 6.2.

Anode	Plaque d'acier inoxydable 304L	Enchevêtrement d'un monofilament d'acier inoxydable 304L
Dimensions caractéristiques	— épaisseur = 1 mm, — $\emptyset_{plaque}$ = 115 mm	— $\emptyset_{fil}$ = 280 μm, — L_{fil} = 169 m, — $\emptyset_{enchev.}$ = 115 mm, — $h_{enchev.}$ = 10 mm, — porosité = 90 %
Surface	— $S_{projetée}$ = 104 cm^2, — S_{active} = 208 cm^2	— $S_{projetée}$ = 104 cm^2, — S_{active} = 1480 cm^2
Masse	83,3 g	83,3 g

Tableau 6.2 – Dimensions des anodes testées.

Ces électrodes sont reliées au circuit externe par le biais d'un fil d'acier inoxydable 304L.

À la différence des réacteurs précédemment utilisés, une électrode de référence *Ag/AgCl* est ajoutée dans la cellule, à égale distance (20 mm), entre l'anode et la cathode afin de pouvoir mesurer le potentiel de chaque électrode indépendamment.

6.2.2 Protocole expérimental

Les deux types d'anodes ont été testés tour à tour dans le même réacteur alimenté en batch durant la totalité des essais. Les PACMs ont d'abord été inoculées avec des boues activées issues du hall expérimental de l'IRSTEA du site de la station d'épuration de la Feyssine puis ont été alimentées avec un Milieu Minimum dopé en acétate (1 g/L) régulièrement renouvelé.

Les essais sont menés à température ambiante et à pH neutre.

6.2.3 Méthodes de caractérisation électrochimiques

Contrairement aux résultats précédents, obtenus avec un résistorstat, l'intégralité des mesures présentées dans ce chapitre ont été recueillies à l'aide d'un *potentiostat* (Gamry réf. 1000).

Le potentiostat permet de mesurer les courants et les tensions liés aux réactions électrochimiques. Les potentiels sont mesurés par rapport à l'électrode de référence, dont le potentiel est stable et connu au cours du temps. Le potentiostat joue à la fois le rôle de générateur et d'analyseur et permet d'imposer un potentiel à une électrode de travail.

Pour maintenir l'électrode de travail à un potentiel constant, le potentiel de l'électrode de référence doit rester stable et donc le courant qui la traverse doit être nul. Pour ce

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

faire une troisième électrode (la contre-électrode) est ajoutée au montage. Son rôle est de récupérer le courant, I, délivré par l'électrode de travail lorsqu'elle est polarisée.

Par conséquent, ce montage expérimental à 3 électrodes permet de distinguer les performances de chacune des électrodes.

Il est possible également de relier l'électrode de référence à la contre électrode pour obtenir un montage à 2 électrodes où l'électrode de travail est contrôlée par rapport à la contre électrode. Dans ce cas-là il est alors possible d'observer les performances globales de la pile [CAP 17].

La Figure 6.4 schématise les montages à 2 et 3 électrodes utilisés dans cette étude, où U est la différence de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence et i le courant à la sortie de l'électrode de travail.

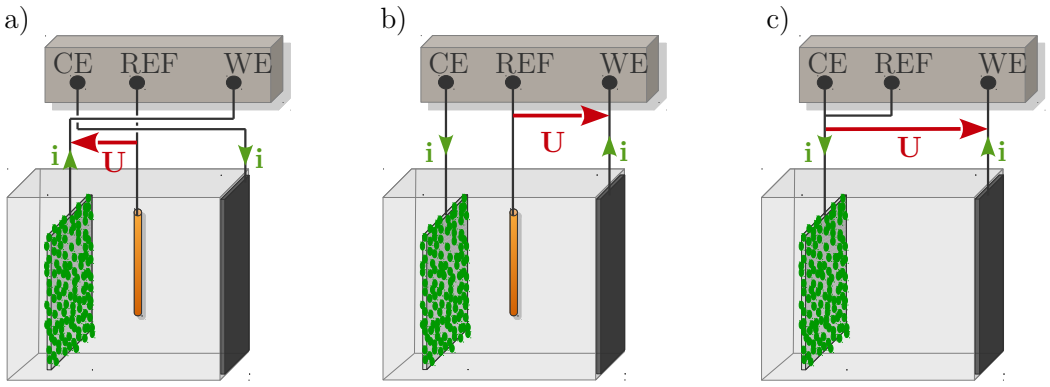


FIGURE 6.4 – a) Montage à 3 électrodes permettant de mesurer le comportement électrochimique de l'anode ; b) Montage à 3 électrodes permettant d'observer le comportement de la cathode ; c) Montage à 2 électrodes permettant de mesurer le comportement de la pile. WE = électrode de travail (*Working Electrode*), CE = contre-électrode (*Counter Electrode*) et REF = électrode de référence.

6.2.3.1 Chronoampérométrie (CA)

Durant la phase d'inoculation et les premiers batchs de Milieu Minimum, le potentiel de l'anode, qui est placée en électrode de travail, est maintenu à -0,2 V vs Ag/AgCl. La valeur du courant entre l'anode et la cathode est alors enregistrée toutes les 300 s. Ces mesures permettent d'obtenir des informations sur le développement du biofilm à la surface de l'électrode.

Le choix du potentiel imposé est basé, entre autre, sur les résultats des travaux de Aelterman [AEL 08a], Torres [TOR 09] et Yi [YI 09] qui ont montré un optimum des performances à une valeur de -0,2 V vs Ag/AgCl [ZHA 11b]. Wagner a montré dans une étude bibliographique que les résultats des études portant sur l'influence du potentiel imposé à l'anode sont assez discordants mais que les densités de courant semblent croître avec l'augmentation du potentiel anodique [WAG 10]. Néanmoins, en pratique, cette valeur de potentiel apparaît comme un compromis intéressant entre un courant généré élevé et une tension aux bornes de la pile la plus importante possible [RIM 14].

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

6.2.3.2 Courbes de polarisation

Les courbes de polarisation sont obtenues par voltamétrie à balayage linéaire lorsque le biofilm est considéré comme mature. La méthode consiste à faire varier linéairement entre deux valeurs limites le potentiel de l'anode ou de la cathode (montage à 3 électrodes) ou la tension de la pile (montage à 2 électrode) et à mesurer la valeur du courant correspondant. La vitesse de balayage est fixée à 1 mV/s. Pour les anodes en acier inoxydable, la gamme de potentiel s'étend de -0,7 à 0,3 V vs Ag/AgCl, pour les cathodes-air de -0,4 à 0,5 V vs Ag/AgCl et pour la pile de -0,2 à 0,8 V vs Ag/AgCl.

Les courbes de polarisation obtenues avec la pile (montage à 2 électrodes) sont équivalentes à celles obtenues dans les chapitres précédents en mesurant les valeurs de tension et de courant aux bornes de la cellule lorsque l'on fait varier la valeur de résistance externe.

6.2.3.3 Spectroscopie d'Impédance Électrochimique

Des essais de SIE en mode potentiostatique ont été réalisés toutes les 24 h et ont été systématiquement précédés d'une chronoampérométrie de 2 h au potentiel qui est appliqué durant la mesure de SIE pour assurer la stabilité de la mesure.

Pour la totalité des essais, les spectres d'impédance sont obtenus avec les paramètres suivants :

— amplitude du signal : 10 mV
— gamme de fréquence : de 100 kHz à 1 mHz
— nombre de points par décade : 9

Durant la phase d'inoculation, l'impédance est mesurée uniquement aux bornes de l'anode à un potentiel de -0,2 V vs Ag/AgCl.

Des mesures de SIE ont ensuite été réalisées sur chacune des électrodes et sur la pile selon le protocole décrit à la Figure 6.5 pour quantifier l'influence de chaque élément sur la résistance interne du système. Une résistance fixe est tout d'abord imposée aux bornes de la PACM et les potentiels associés à chaque électrode sont relevés à l'aide d'un multimètre puis les mesures de SIE sont alors réalisées avec ces valeurs.

Le logiciel EC-Lab a été utilisé pour modéliser les données obtenues avec des circuits équivalents.

Considérant que toutes les électrodes étudiées dans ce chapitre ont la même surface projetée, l'ensemble des résultats d'impédance est exprimé en Ω et non en $\Omega.cm^2$ comme il est courant dans le domaine de l'électrochimie.

6.3 Analyse des résultats

6.3.1 Chronoampérométrie en phase d'inoculation

Les essais de chronoampérométrie réalisés durant la phase d'inoculation de la PACM sont présentés à la Figure 6.6 et comparent les résultats obtenus avec les deux types d'anodes testées (plaque et enchevêtrement).

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

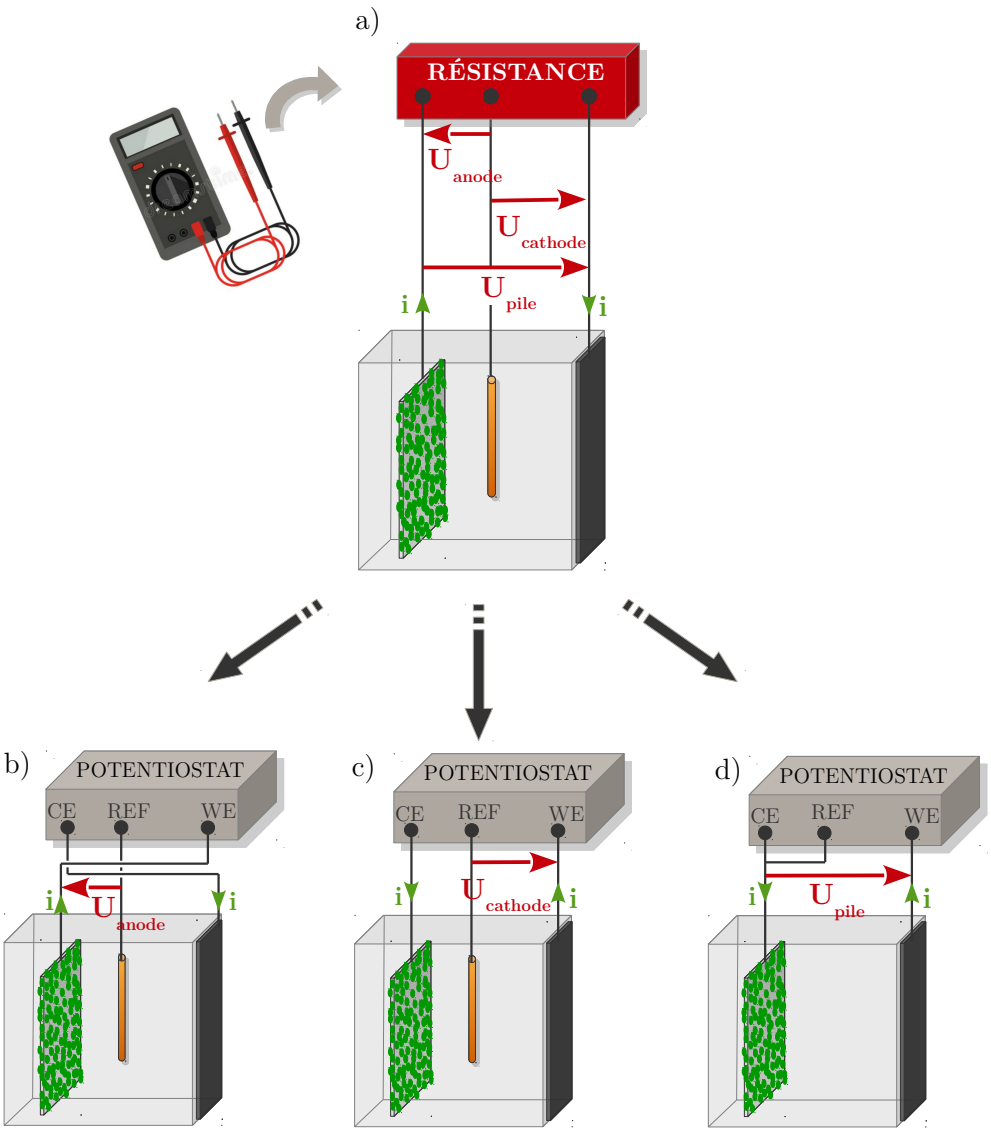


FIGURE 6.5 – a) Mesures des potentiels de chaque électrode sous résistance fixe puis mesure d'impédance aux valeurs de potentiel relevées pour l'anode b), la cathode c) et la pile d).

La phase de latence au début des essais, qui correspond à la formation du biofilm anodique et au démarrage du transfert électronique à la surface de l'électrode, s'observe nettement par un courant nul sur la Figure et sa fin se traduit par une augmentation du courant. Sa durée, sur cette Figure, semble être de ≈ 6 jours pour la plaque d'acier inoxydable contre seulement ≈ 4 jours pour l'enchevêtrement. Ces résultats corroborent ceux obtenus au paragraphe 5.1 où ces mêmes types d'anodes avait déjà été comparés avec des mesures de chronopotentiométrie et où les mêmes tendances avaient été observées.

Les densités de courant obtenues en polarisant l'anode à -0,2 V vs Ag/AgCl sont très largement supérieures avec l'enchevêtrement d'un monofilament. $j_{-0,2V vs Ag/AgCl}$ est égale

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

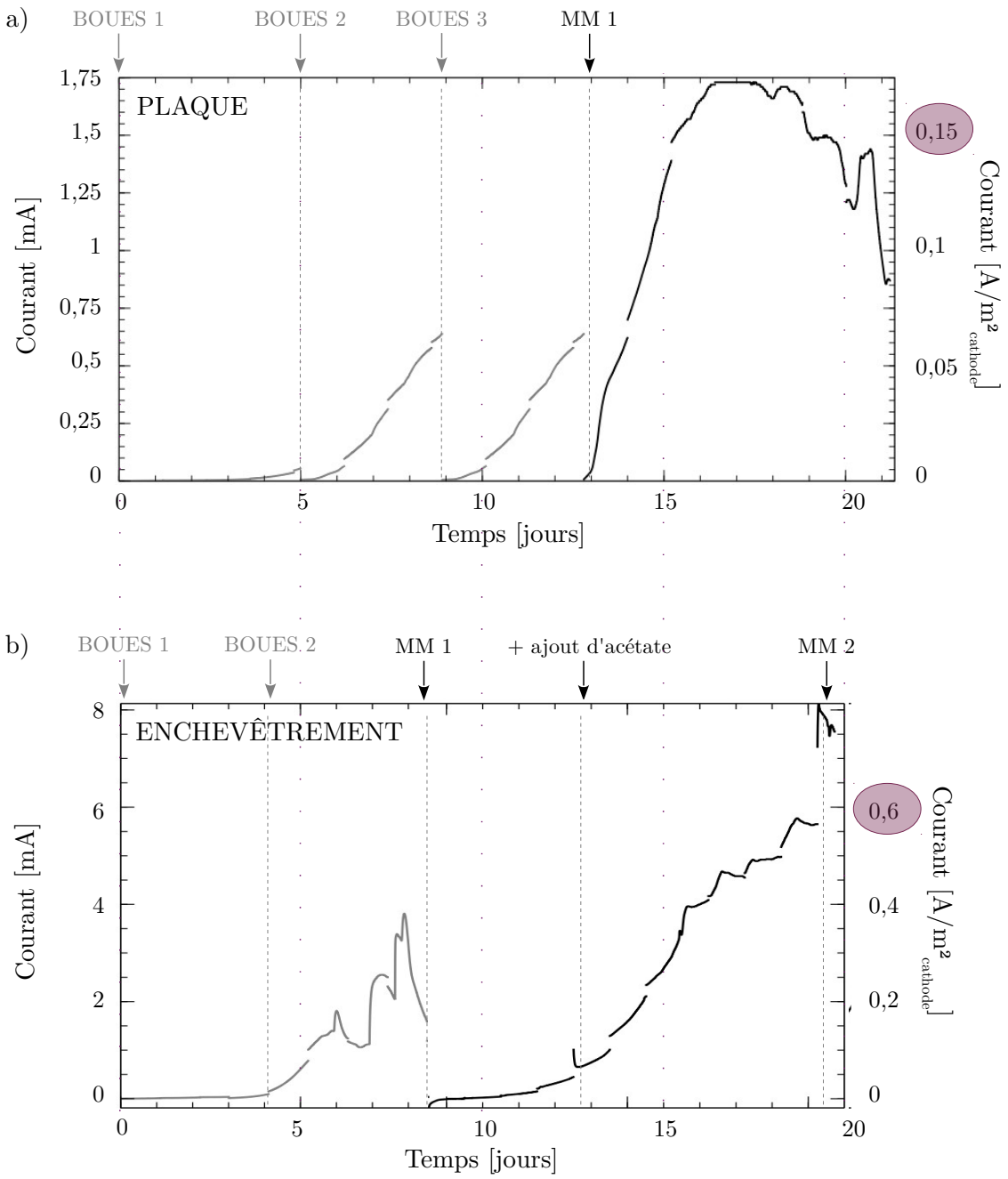


FIGURE 6.6 – Chronoampérométrie à un potentiel de -0,2 V vs Ag/AgCl appliquée à une anode : a) en plaque d'acier inoxydable 304L ; b) en enchevêtrement d'un monofilament d'acier inoxydable 304L.

à $\approx 5{,}8\ mA$ pour l'enchevêtrement et $\approx 1{,}73\ mA$ pour la plaque. Rapportées aux surfaces projetées d'anode qui sont égales à 104 cm^2, les densités de courant sont respectivement de $\approx 0{,}56\ A/m^2$ et $\approx 0{,}17\ A/m^2$.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

Ces résultats sont la conséquence d'une meilleure adhésion du biofilm sur la structure "accidentée" de l'enchevêtrement mais également d'une surface active beaucoup plus importante de l'enchevêtrement par rapport à la plaque.

6.3.2 Courbes de polarisation

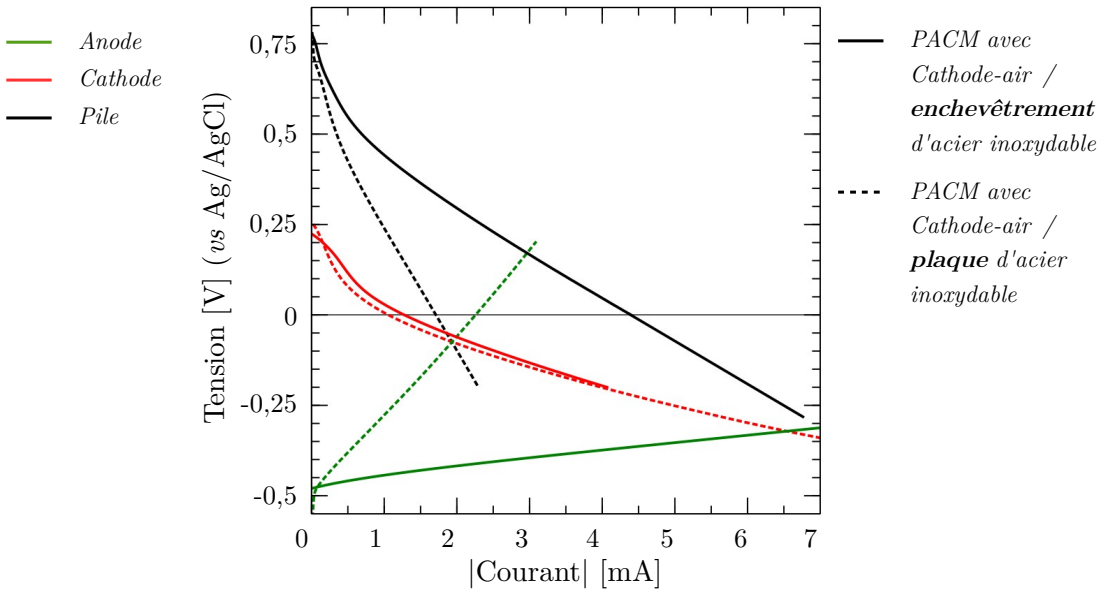


FIGURE 6.7 – Courbes de polarisation de l'anode, de la cathode et de la pile entière obtenues avec les deux PACMs testées.

Le montage expérimental utilisé dans ce chapitre permettant de distinguer les contributions de chacune des électrodes, la Figure 6.7 montre les courbes de polarisation de l'anode, de la cathode et de la pile pour une PACM équipée d'une cathode-air et d'une anode en plaque d'acier inoxydable (-----) et pour une PACM avec la même cathode-air et une anode en enchevêtrement d'acier inoxydable (——).

Les courbes obtenues pour la cathode-air au sein des deux montages de PACM sont quasiment identiques et montrent que le comportement de la cathode ne semble pas être modifié par le type d'anode avec laquelle elle est couplée. L'allure des courbes montre la présence de surtensions d'activation au niveau de cette électrode, causées peut être par des phénomènes de diffusion de l'oxygène au niveau de la surface réactive. Le potentiel à courant nul de la cathode est d'$\approx$ + 0,24 V vs Ag/AgCl.

Les potentiels à courant nul des deux types d'anodes testés sont également similaires quelque soit la topologie de l'électrode, avec des valeurs de $\approx$ -0,49 V vs Ag/AgCl pour la plaque et $\approx$ -0,53 V vs Ag/AgCl pour l'enchevêtrement. L'allure quasi-linaire des courbes de polarisation semble montrer un comportement de type ohmique de cette l'électrode.

Néanmoins, les cinétiques électrochimiques de l'enchevêtrement sont beaucoup plus rapides que celles de la plaque. Le transfert électronique est favorisé par l'augmentation

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

importante de la surface active d'électrode avec les enchevêtrements et les densités de courant au niveau de cette électrode sont beaucoup plus importantes pour un même potentiel donné. Ces résultats sont tout à fait cohérents avec ceux de la Figure 6.6 où la densité de courant, pour un potentiel imposé à l'anode de -0,2 V vs Ag/AgCl est plus importante avec les enchevêtrements.

La pente de la courbe de polarisation de l'anode est nettement plus importante que celle de la cathode avec la plaque ce qui semble indiquer qu'il s'agit dans cette configuration de l'électrode limitante. Avec l'enchevêtrement par contre, les pentes des courbes de polarisation de l'anode et de la cathode sont similaires, ce qui signifie que l'anode n'est plus l'élément limitant de la PACM.

Les paramètres en court-circuit diffèrent ainsi beaucoup d'un montage à l'autre. Pour la PACM équipée de l'anode 2D, le courant en court-circuit, j_{cc}, est de 1,9 mA et la tension correspondante de -0,08 V vs Ag/AgCl. Pour la PACM avec l'anode 3D ces valeurs sont alors de, respectivement, 6,5 mA et -0,32 V vs Ag/AgCl.

6.3.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique

6.3.3.1 Évolution de l'impédance anodique au cours des essais

Anode 2D Les résultats des mesures de SIE effectuées sur l'anode 2D à un potentiel de -0,2 V vs Ag/AgCl sont résumés à la Figure 6.8 et montrent que le comportement de l'électrode évolue de façon importante au cours des essais. Ces mesures ont pu être modélisées comme le montre la Figure 6.9.

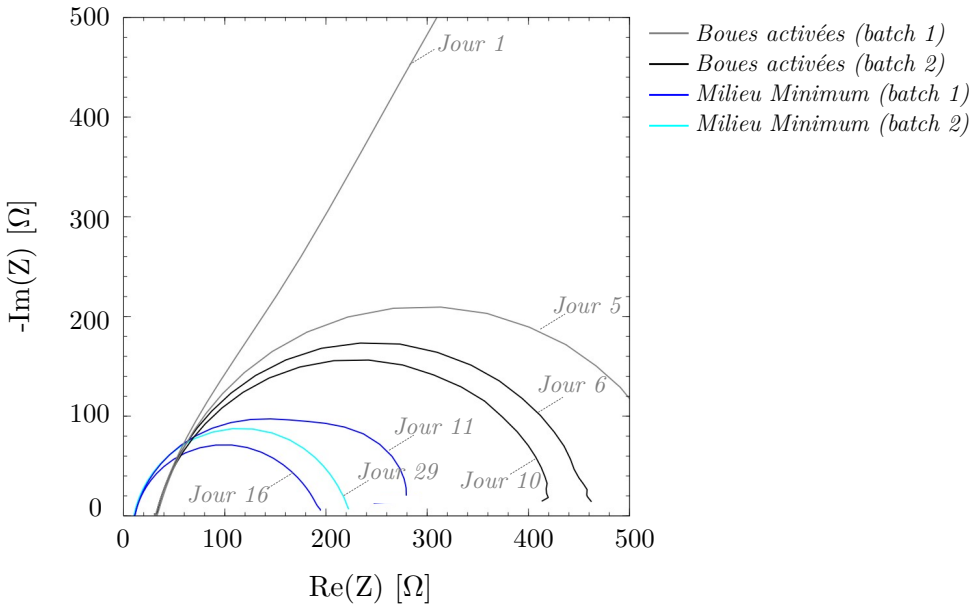


FIGURE 6.8 – Diagrammes de Nyquist des impédances relevées à l'anode 2D au cours de la formation du biofilm (polarisée à -0,2 V vs Ag/AgCl).

Avant l'inoculation, lors du 1er jour d'essais, le comportement de l'anode s'apparente

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

à celui d'une électrode passive (Figure 6.9 a)). Le circuit électrique équivalent est alors constitué de R_{ohm}, représentant la résistance ohmique de l'électrolyte, en série avec un élément à phase constante, CPE_{pl} (noté Q_{pl}), qui décrit le comportement à l'interface entre la couche passive qui se développe à la surface de l'acier inoxydable et l'électrolyte. Une seconde résistance, R_{film}, est également ajouté en parallèle de CPE_{pl} pour figurer la résistance du film passif (Figure 6.9 d)) [DUM 08b].

Avec la formation du biofilm anodique, l'impédance de l'électrode évolue et s'apparente alors à une résistance R_{ohm}, qui représente toujours la résistance ohmique de l'électrolyte, en série cette fois-ci avec R_{ct} et CPE_{dl} (noté Q_{dl}), en parallèle, qui illustrent les phénomènes qui ont lieu à l'interface biofilm/électrode (Figure 6.9 b), c) et e)). Comme l'a montré Dumas dans ses travaux de thèse, la couche passive à la surface directe de l'anode est toujours présente, le biofilm se développe en réalité à sa surface. Dans son étude, des circuits équivalents avec un CPE représentant la couche passive en série avec un autre représentant le biofilm ont alors été utilisés [DUM 08b].

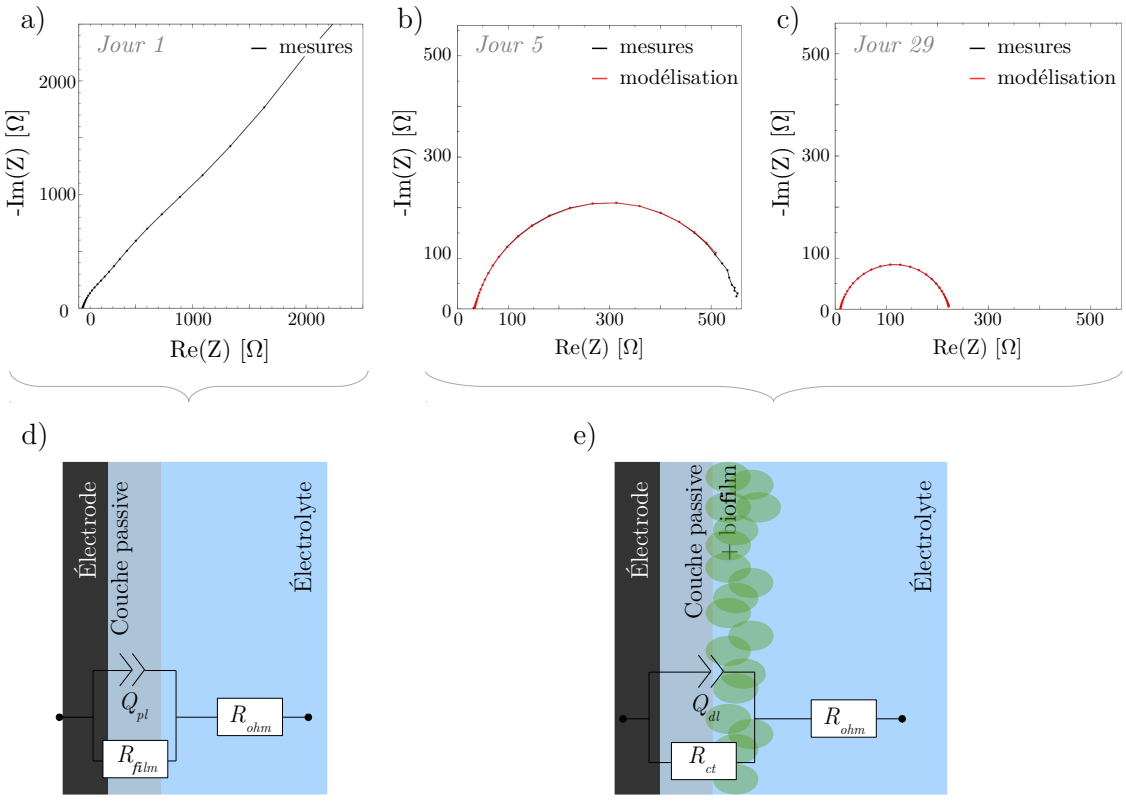


FIGURE 6.9 – Modélisation des données SIE obtenues pour l'anode 2D : a) au jour 1 ; b) au jour 5 ; c) au jour 29 ; d) électrode passive ; e) modèle de Randles simplifié.

La Figure 6.10 résume l'évolution dans le temps des différents paramètres du circuit équivalent, modélisés ou obtenus graphiquement.

Les résultats obtenus aux 1er, 5ème et 29ème d'essais sont détaillés dans la Tableau 6.3.

La résistance ohmique, R_{ohm}, dépend directement du type d'électrolyte utilisé. Lorsque

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

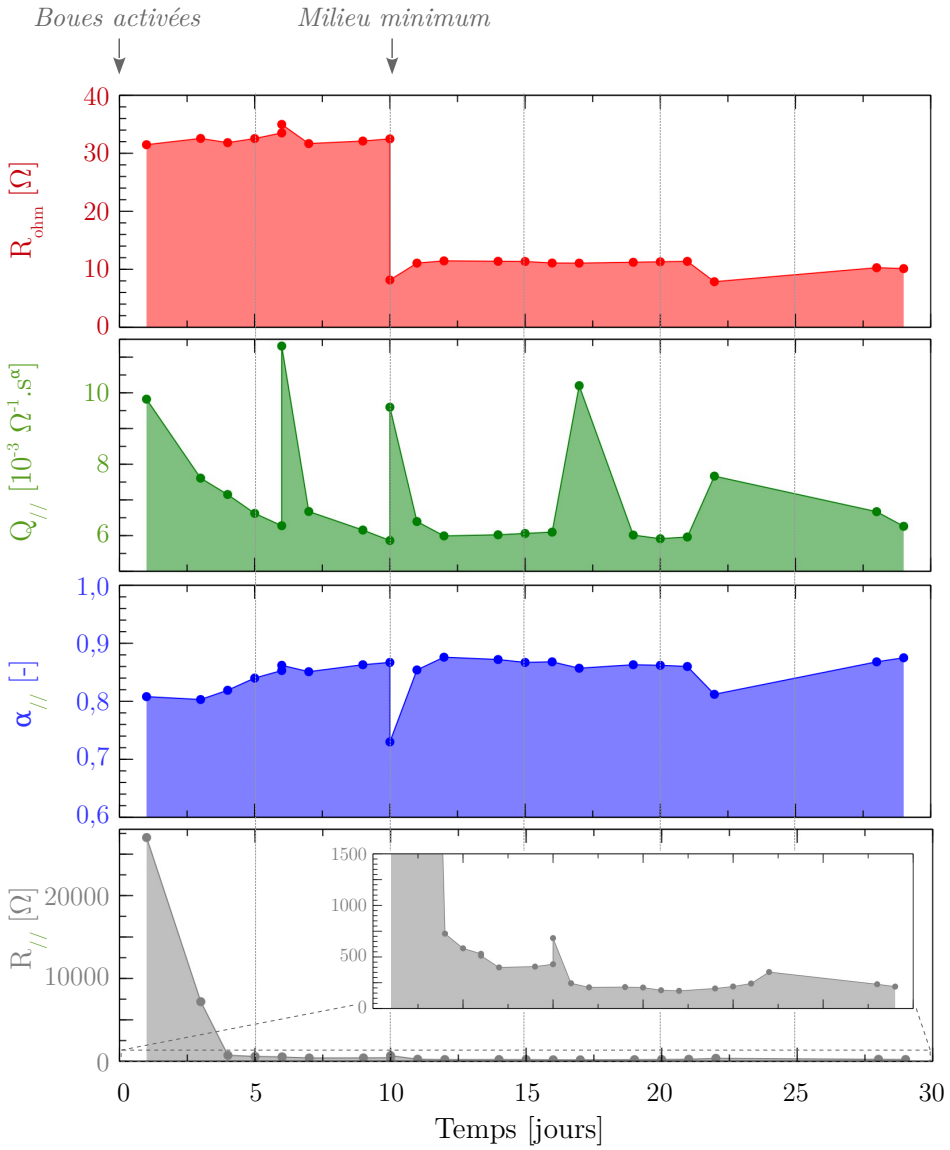


FIGURE 6.10 – Évolution dans le temps des valeurs des paramètres du circuit équivalent pour l'anode 2D.

la PACM est alimentée avec des boues activées, R_{ohm} est égale à $\approx$ 32 Ω tandis qu'avec le milieu minium, qui a une conductivité beaucoup plus élevée, elle est équivalente à $\approx$ 11 Ω.

La valeur de $\alpha_{//}$, qui représente au début des essais α_{pl} puis α_{dl}, reste stable, aux alentours de 0,85-0,87, valeur caractéristique d'un comportement double couche.

$Q_{//}$ est également relativement stable, avec des valeurs d'environ 6.10^{-3} $\Omega^{-1}.s^{\alpha}$ ou 6.10^{-5} $\Omega^{-1}.s^{\alpha}.cm^{-2}$, lors de la totalité des essais, ce qui est cohérent avec des phénomènes de type double couche ou liés à la présence d'un film passif de quelques nm d'épais sur la surface de l'acier inoxydable [MAR 07]. Les fluctuations que l'on peut observer sur

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

Paramètres	Jour 1	Jour 5	Jour 29
R_{ohm} [Ω]	31,48	32,54	10,12
$\alpha_{//}$ [ ]	0,81	0,84	0,875
$Q_{//}$ [$\Omega^{-1}.s^{\alpha}$]	$9,86.10^{-3}$	$6,62.10^{-3}$	$6,26.10^{-3}$
$R_{//}$ [Ω]	≈ 27000	583,8	212,8
χ^2 [-]	- (détermination graphique des paramètres uniquement)	$0,31.10^{-3}$	$4,3.10^{-3}$

Tableau 6.3 – Évolution des paramètres du circuit équivalent pour l'anode 2D.

la Figure 6.10 sont induites par un changement d'électrolyte ou sont consécutives à un maintien de la PACM en circuit ouvert pendant un certain laps de temps.

$R_{//}$, qui s'apparente lors du 1er jour d'essais à R_{film} présente une valeur très élevée de ≈ 27000 Ω. Puis, lorsque le biofilm se développe, $R_{//}$, qu'on peut alors assimiler à la résistance de transfert de charge, diminue drastiquement. R_{ct} est égale à 583,8 Ω lors du 5ème jour d'essais puis à 212,8 Ω lors du 29ème jour. R_{ct} apparaît comme un composant majeur dans la résistance interne de l'anode qui semble être ainsi contrôlée par la cinétique des réactions qui ont lieu à sa surface.

Anode 3D Le comportement général de l'anode 3D est similaire à celui observé avec la plaque. Néanmoins, les valeurs des divers éléments électriques n'ont pas pû être déterminées aussi précisément car ce type d'anode est une *électrode poreuse* et, dans ce cas-là, sa modélisation n'est pas réalisable avec les logiciels commerciaux.

La Figure 6.11 donne tout de même un exemple de diagramme de Nyquist obtenu au 29ème jour d'essais. On voit bien qu'aux hautes fréquences, le diagramme montre une distorsion et ne correspond plus à un demi-cercle. En comparant de manière simplement qualitative ce graphe avec la Figure 6.9, on peut constater une diminution très nette de R_{int} d'une valeur de 223 Ω au 29° jour avec la plaque contre seulement 25 Ω avec l'enchevêtrement. Les valeurs de R_{ohm} étant similaires, cela indique que l'architecture de l'électrode diminue de manière très importante la résistance de transfert de charge.

6.3.3.2 Caractérisation par SIE des PACMs

Pour se placer dans les mêmes conditions électrochimiques que les résultats présentés dans les Chapitres 4 et 5, les PACMs ont été caractérisées par SIE à des valeurs de potentiels similaires à celles induites par l'application d'une résistance de 1 $k\Omega$ entre les deux électrodes. Des potentiels de -0,470 V vs Ag/AgCl, +0,080 V vs Ag/AgCl et +0,550 V vs Ag/AgCl ont ainsi été appliqués, respectivement, à l'anode, la cathode et la pile entière dans le cas de la PACM équipée de l'anode 2D.

Les diagrammes de Nyquist et de Bode correspondants, au 30ème jour d'essais, sont donnés aux Figures 6.12 et 6.13.

Les circuits équivalents proposés pour modéliser le comportement de chacun des éléments sont présentés à la Figure 6.14.

Les valeurs des paramètres de modélisation sont récapitulées dans le Tableau 6.4.

Les résultats des mesures de SIE effectuées sur l'anode à -0,470 mV vs Ag/AgCl

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

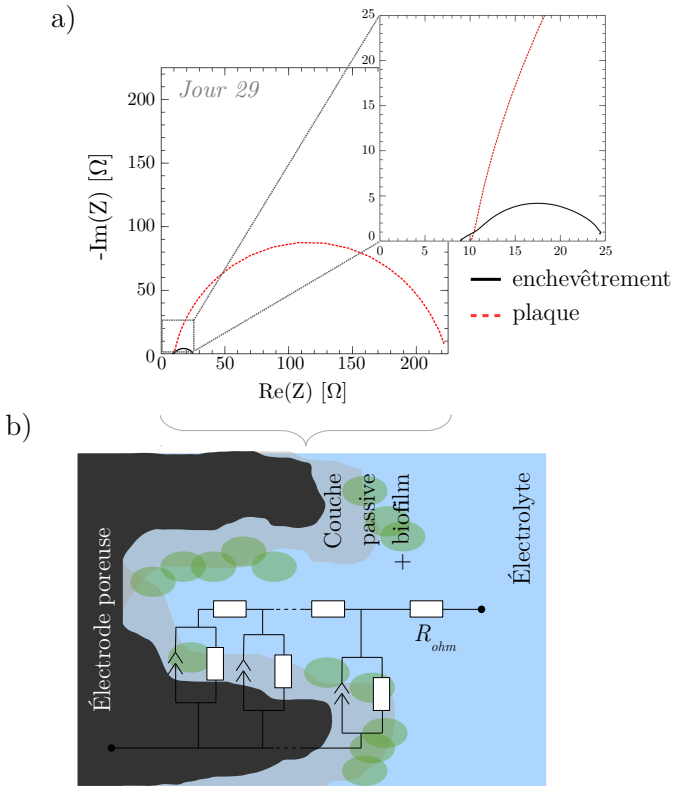


FIGURE 6.11 – a) Fitting des données SIE obtenues pour l'anode 3D en présence de biofilm anodique ; b) Circuit équivalent.

montrent des tendances similaires à celles détaillées dans le paragraphe précédent, à un potentiel de -0,200 mV vs Ag/AgCl. L'électrode présente une seule constante de temps assimilable au transfert de charge électronique. La résistance ohmique, R_{ohm}, est égale à 9,95 Ω, celle de la résistance au transfert de charge à 103,3 Ω et les valeurs caractéristiques de la capacité non idéale associée sont de $\alpha_1 = 0{,}81$ et $Q_1 = 8,4.10^{-3}\ \Omega^{-1}.s^{\alpha}$.

Le comportement de la cathode présente deux constantes de temps. La première boucle, aux hautes fréquences, modélise le transfert de charge au niveau de cette électrode (R_2 = 18,72 Ω, $\alpha_2 = 0{,}71$ et $Q_2 = 1,1.10^{-3}\ \Omega^{-1}.s^{\alpha}$). La deuxième, aux basses fréquences, avec des valeurs caractéristiques de R_3 = 139,1 Ω, $Q_3 = 61,3.10^{-3}\ \Omega^{-1}.s^{\alpha}$ et surtout une valeur de $\alpha_3 = 0{,}58$ illustre les phénomènes diffusionnels que l'on peut retrouver à la surface de l'électrode. Il s'agit principalement de limitations induites par un apport lent d'O_2 à travers la cathode-air jusqu'aux sites actifs mais peut être également l'effet de l'encrassement de la surface interne de l'électrode, détaillé au paragraphe 4.1, qui peut limiter la diffusion des protons H^+ de l'anode jusqu'à la cathode.

L'analyse du comportement de la pile entière permet de retrouver les contributions de chacune des électrodes sur sa résistance interne et montre la prépondérance de la résistance de l'anode sur la résistance totale de la pile. Ainsi, aux plus hautes fréquences, la première constante de temps observée avec la pile correspond bien à celle identifiée

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

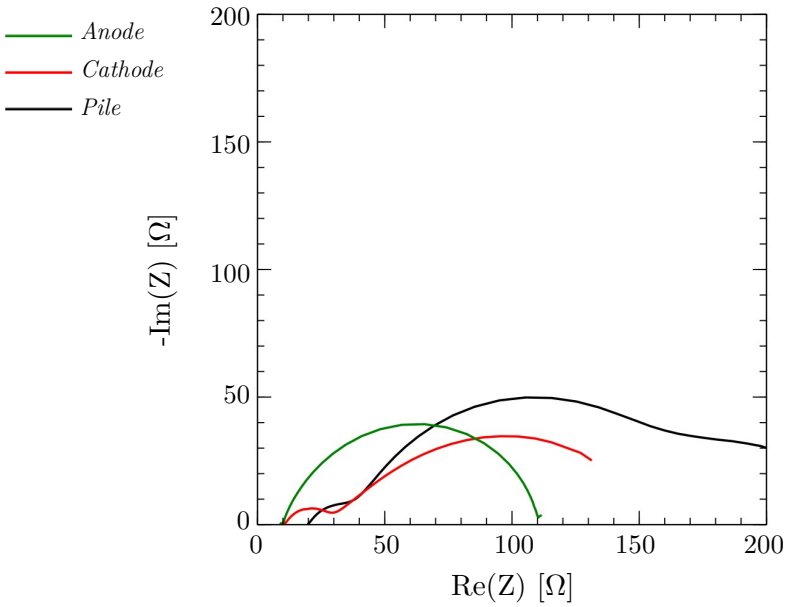


FIGURE 6.12 – Diagramme de Nyquist des éléments de la PACM équipée de l'anode 2D avec des potentiels imposés équivalents à l'ajout d'une résistance de 1 $k\Omega$.

comme représentant le transfert électronique à la surface de la cathode (R_2, α_2 et Q_2). À des fréquences plus basses, la deuxième constante de temps considérée concorde avec le transfert électronique à la surface de l'anode (R_1, α_1 et Q_1). Enfin, la dernière constante de temps, que l'on semble discerner aux fréquences les plus basses, et qu'il n'a pas été possible de quantifier précisément avec la modélisation, regroupe les phénomènes diffusionels plus complexes qui semblent avoir lieu au sein de la PACM. On peut relever également la très bonne concordance des valeurs de résistances ohmiques, où $R_{ohm}^{pile} = R_{ohm}^{anode} + R_{ohm}^{cathode}$.

Ces mesures ont également été réalisées sur la PACM équipée de l'enchevêtrement de fil d'acier inoxydable, au 42ème jour d'essais. Pour se placer dans les mêmes conditions électrochimiques que si une résistance externe de 1 $k\Omega$ était imposée entre les deux bornes, des potentiels de -0,475 V vs Ag/AgCl, -0,090 V vs Ag/AgCl et +0,385 V vs Ag/AgCl ont été appliqués, respectivement, à l'anode, la cathode et la pile.

Les diagrammes de Nyquist (Figure 6.15) et de Bode (Figure 6.16) correspondants montrent des tendances très similaires à celles obtenues avec l'anode 2D avec une prépondérance de la résistance anodique.

Ainsi, lorsque l'on simule l'application d'une résistance externe de 1 $k\Omega$, l'effet de la topologie de l'anode semble insignifiant. Augmenter la surface développée d'anode ne permet pas de diminuer la résistance de l'anode. Ces conclusions semblent dissonantes avec les courbes de chronoampérométrie à -0,2 v vs Ag/AgCl présentées au paragraphe 6.3.1 où justement augmenter la surface d'anode avait induit une augmentation importante de la densité de courant délivrée par la pile.

Cette différence de comportement peut être expliquée à l'aide des courbes de polarisa-

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

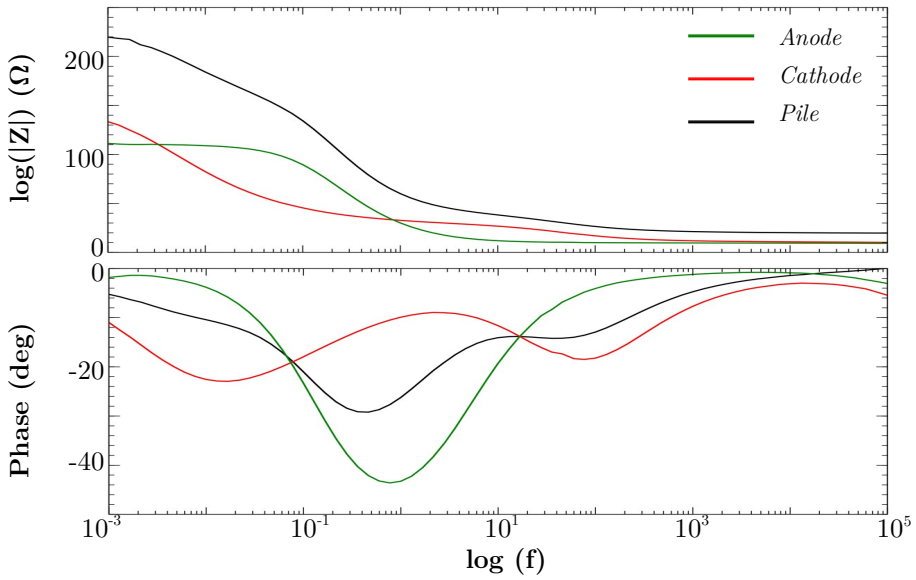


FIGURE 6.13 – Diagrammes de Bode des éléments de la PACM équipée de l'anode 2D avec des potentiels imposés équivalents à l'ajout d'une résistance de 1 $k\Omega$.

tion de la Figure 6.7. Lorsque l'on applique un potentiel de -0,2 V vs Ag/AgCl à l'anode, la densité de courant correspondante avec l'anode 3D est bien supérieure à celle avec l'anode 2D. Si on impose par contre -0,470 et -0,475 V vs Ag/AgCl à ces électrodes, il n'y a que très peu de différence dans les valeurs de courant correspondantes. Appliquer une résistance de 1 $k\Omega$ n'est donc pas optimal pour faire ressortir l'influence de la morphologie de l'anode sur les performances électriques des PACMs. Ces conclusions éclairent aussi les très faibles différences constatées dans le paragraphe 5.1 entre ces deux types d'anodes lors des essais de chronopotentiométrie sous 1 $k\Omega$.

6.4 Résumé et principales conclusions

Ce dernier chapitre, où des techniques plus fines d'analyse électrochimique ont été utilisées, a permis d'approfondir l'examen du comportement électrique de PACMs équipées d'anodes en acier inoxydable. Les techniques utilisées permettent de quantifier séparément les effets de l'anode et de la cathode. Par l'intermédiaire d'une modélisation à base de schémas équivalents, les interprétations des phénomènes locaux prennent aussi plus de corps dans ce dernier chapitre. Les idées principales à retenir sont :

— un effet important de la morphologie de l'électrode et une amélioration des cinétiques électrochimiques à l'anode lorsque l'électrode sous forme de plaque est remplacée pour un enchevêtrement de fil. L'augmentation de la surface développée d'électrode favorise le transfert électronique et, lorsqu'un potentiel de -0,2 V vs Ag/AgCl est imposé, le courant relevé à l'anode est de $\approx$ 1,73 mA pour l'anode 2D et de 5,8 mA pour l'anode 3D . Normalisées par la surface projetée d'électrode, ces densités sont respectivement de $\approx$ 0,17 A/m^2 et de 0,56 A/m^2.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

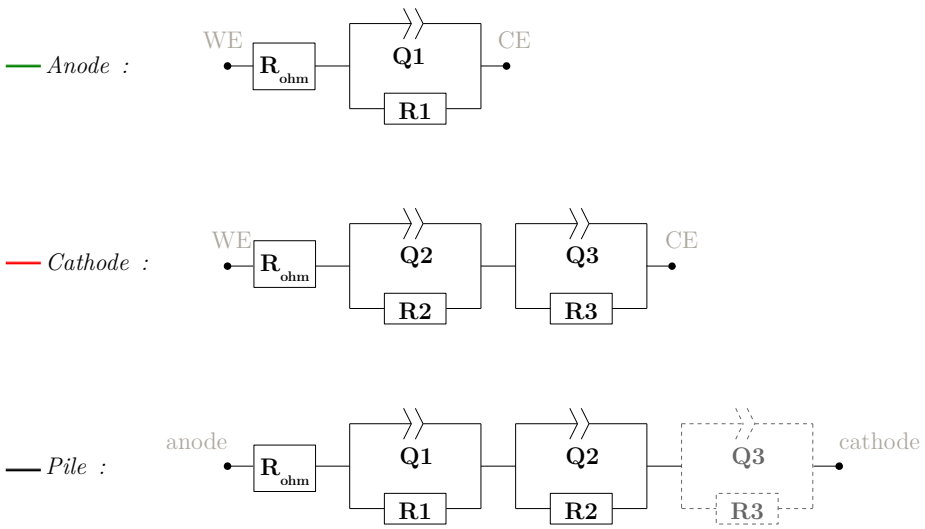


FIGURE 6.14 – Circuits équivalents des éléments de la PACM équipée de l'anode 2D avec des potentiels imposés équivalents à l'ajout d'une résistance de 1 $k\Omega$.

— la pertinence de la SIE pour analyser plus précisément le comportement des PACMs. Ces mesures ont en effet permis de montrer que les anodes en acier inoxydable ont un comportement dominé par la résistance au transfert de charge qui diminue par ailleurs fortement lorsque le biofilm électricigène se forme à leur surface.
— la prédominance de la résistance anodique dans la résistance interne de la pile lorsqu'une résistance externe de 1 $k\Omega$ est appliquée.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

Paramètre	**Anode**	**Cathode**	**Pile**
R_{ohm} [Ω]	9,95	10,77	20,27
R_1 [Ω]	103,3		144
α_1 [-]	0,81		0,77
Q_1 [$\Omega^{-1}.s^{\alpha}$]	$8,4.10^{-3}$		$7,4.10^{-3}$
R_2 [Ω]		18,72	18,35
α_2 [-]		0,71	0,72
Q_2 [$\Omega^{-1}.s^{\alpha}$]		$1,1.10^{-3}$	$1,0.10^{-3}$
R_3 [Ω]		139,1	?
α_3 [-]		0,58	?
Q_3 [$\Omega^{-1}.s^{\alpha}$]		$61,3.10^{-3}$	?

Tableau 6.4 – Valeurs de paramètres de modélisation des circuits équivalents de l'anode, de la cathode et de la pile entière.

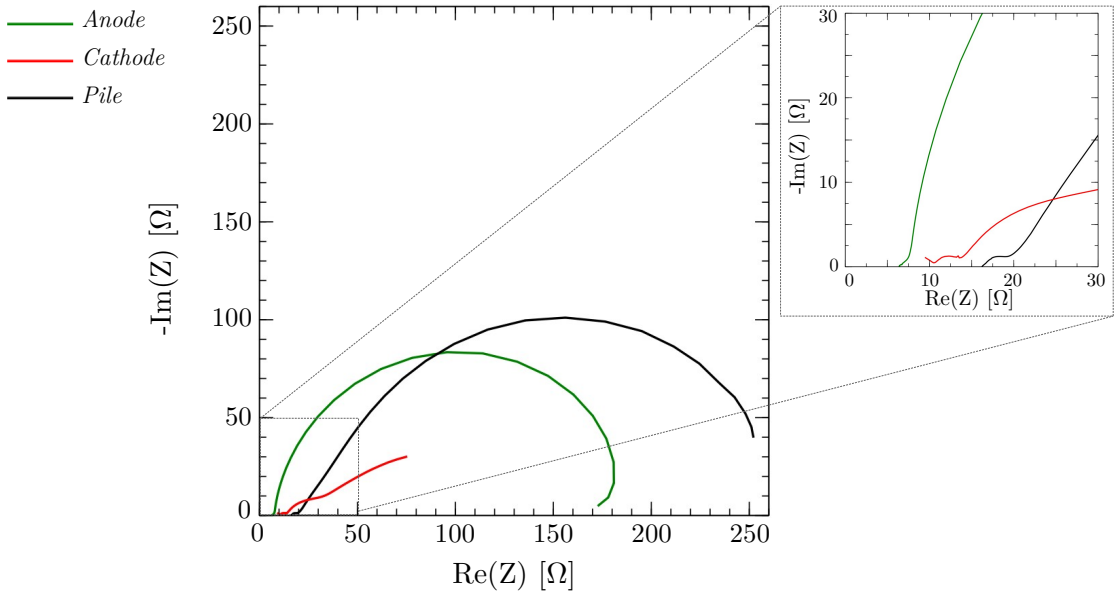


FIGURE 6.15 – Diagramme de Nyquist des éléments de la PACM équipée de l'anode 3D avec des potentiels imposés équivalents à l'ajout d'une résistance de 1 $k\Omega$.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

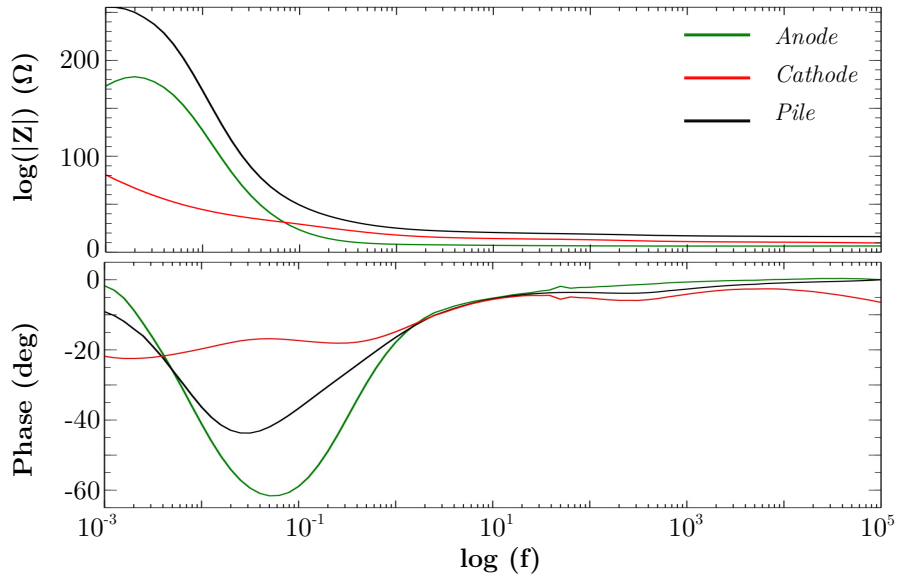


FIGURE 6.16 – Diagrammes de Bode des éléments de la PACM équipée de l'anode 3D avec des potentiels imposés équivalents à l'ajout d'une résistance de 1 $k\Omega$.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

Conclusion générale et Perspectives

Conclusion générale

L'objectif de ces travaux de thèse était de développer de nouveaux matériaux d'électrodes de PACMs, en s'intéressant à leur fabrication, leur caractérisation puis leur intégration au sein de biopiles.

La synthèse bibliographique qui constitue le **Chapitre 1** de ce mémoire a permis de mettre en exergue les difficultés de développement que connaissent à l'heure actuelle les PACMs. Les performances de ces systèmes ont en effet du mal à s'améliorer et stagnent depuis une dizaine d'années aux alentours de 1 à 2 W/m^2, ce qui est encore très loin des performances requises pour les rendre compétitives face à d'autres technologies de traitement des effluents ou de production d'énergie alternative. Malgré tout, ces systèmes peuvent avoir un réel intérêt dès aujourd'hui pour des applications de récupération d'énergie par exemple. Ils pourraient ainsi servir à l'alimentation de capteurs en zones isolées et limiter l'utilisation de batteries chimiques avec une durée de vie limitée.

Les deux défis majeurs auxquels doivent répondre actuellement les PACMs sont : 1) l'amélioration de leurs performances électriques et 2) la diminution du coût de leurs électrodes. C'est sur ce dernier point que nous nous sommes particulièrement investi. Ces dernières années de nombreux travaux de recherche se sont en effet intéressés à l'amélioration des électrodes de PACMs pour optimiser le transfert électronique à leur surface mais ont très souvent négligé les critères primordiaux de prix, de stabilité et de transposabilité à l'échelle industrielle qu'impose ce type d'application.

Nos travaux s'attachent donc à développer des anodes inédites obtenues à partir d'enchevêtrements de fil d'acier inoxydable, matériaux simples et bon marché.

Ces anodes sont obtenues par compression d'un monofilament au sein d'une matrice. Procédé de fabrication relativement sommaire, il permet néanmoins de contrôler bon nombre de leurs paramètres intrinsèques (V_f, épaisseur, $\emptyset_{fil}$, ...), ce qui s'avère très utile par la suite pour tenter de les relier aux performances électriques.

Le **Chapitre 2** présente également une caractérisation mécanique et microstructurale de ces matériaux. Un effet de bord, *i.e.* une concentration du fil plus importante sur les bords de l'anode, a été observé et dépend du diamètre de fil, de V_f et du diamètre de

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

la matrice utilisée. La taille des pores au sein de ces anodes 3D, qui conditionne leur sensibilité au colmatage, a pu être également évaluée et se situe dans une gamme large de 0,5-2,5 mm en fonction des paramètres d'enchevêtrement retenus.

Le développement de ces nouveaux matériaux d'électrode a aussi nécessité le développement de nouveaux prototypes de PACMs adaptés, comme exposé dans le **Chapitre 3**. Les premiers essais réalisés avec ont permis d'obtenir, en comparant nos anodes avec des brosses de carbone, matériau très fréquemment utilisé dans le domaine des PACMs, des densités de puissance similaires, malgré une phase d'acclimatation plus longue de l'acier inoxydable qui traduit une colonisation plus difficile par les microorganismes.

Ces essais prometteurs nous ont encouragé à étudier l'influence de divers paramètres architecturaux de la pile sur les performances électriques au **Chapitre 4**.

Diminuer la distance inter-électrodes permet de diminuer considérablement la résistance interne de la pile car diminue les pertes par transport ionique. Abaisser cette distance de 6 cm à 2 cm permet un gain de +55,2 % de la valeur de puissance maximale.

Augmenter la surface de cathode-air permet également d'améliorer de façon significative les performances de la pile. Une relation quasi-linéaire a pu être observée entre les valeurs de P_{max} pour des surfaces de cathode de 63,3 et 95 cm^2, ce qui semble indiquer que dans la configuration retenue et avec la surface d'anode alors utilisée, cette électrode apparaît comme limitante.

L'effet de la surface d'anode est moins marqué et son augmentation au delà de 0,10 m^2 n'a quasiment pas démontré d'effet sur les valeurs de P_{max}.

Ces essais ont permis, en parallèle, de montrer l'impact délétère de l'encrassement que subit la surface interne de la cathode-air dans le temps. La formation d'un biofilm aérobie, mêlé à la précipitation des sels minéraux contenus dans l'électrolyte, limite la réaction de réduction de l'oxygène et fait chuter progressivement les performances de la PACM. Seul le remplacement de l'électrode par une neuve permet de restaurer les performances aux résultats initiaux. Ce point s'avère problématique pour des essais à long terme.

Des essais ont été effectués en faisant varier également les paramètres architecturaux de nos anodes. Cela fait l'objet du **Chapitre 5**.

En premier lieu, ils ont montré qu'utiliser des anodes 3D apparaît comme une stratégie très intéressante pour améliorer le transfert électronique à la surface de l'électrode. Remplacer des plaques d'acier inoxydable par des enchevêtrements avec la même surface projetée et la même quantité de matière utilisée a permis d'augmenter les densités de puissance de 482,4 μW à 1138,8 μW. Ceci résulte d'une augmentation importante de la surface développée et de la formation de "points d'ancrage" favorisant l'adhésion bactérienne.

Les diamètres de pores ainsi que les dimensions des fils utilisés paraissent également avoir une influence importante sur les performances électriques. Il a été pressenti par exemple qu'il existe une dimension optimale de pores permettant de maximiser la surface spécifique tout en limitant les pertes par transport de masse et le colmatage. Des essais ont aussi permis d'entrevoir l'effet du diamètre de fil utilisé qui semble favoriser l'adhésion bactérienne plus il est faible.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

D'autres campagnes d'essais n'ont pas forcément été concluantes, comme celle sur l'influence des collecteurs de courant au sein de l'anode, mais mériteraient davantage d'attention à des échelles plus importantes.

Enfin, la stabilité de nos anodes a été vérifiée sur des essais de plus de 4 mois, au terme desquels elles n'ont démontré aucun signe de corrosion ou de colmatage.

Une étude complémentaire, orientée plus spécifiquement dans le domaine de l'électrochimie, est présentée au **Chapitre 6**. Les méthodes de caractérisation pointues utilisées (SIE) permettent de dissocier l'effet de chacune des électrodes sur les performances de la biopile et d'identifier plus en détail la contribution des divers phénomènes qui se produisent en leur sein (cinétiques microbiennes, transfert électronique, transport des réactants/produits, propriétés des matériaux et surfaces d'électrodes...)

La résistance au transfert de charge de nos anodes, qui représente la composante principale de leur résistance interne, diminue fortement avec la formation du biofilm anodique.

Des essais de SIE ont également été effectués en plaçant les électrodes dans les mêmes conditions électrochimiques que dans les chapitres précédents (sous une résistance externe de 1 $k\Omega$) et ont permis de quantifier l'effet de chacune sur l'impédance totale de la biopile.

Ces travaux de thèse ont ainsi permis d'obtenir des densités de puissance de $\approx$ 0,2 W/m^2, ce qui est, certes, en dessous des meilleures performances obtenues avec des PACMs mais reste très encourageant compte tenu du prix très faible et de la simplicité des électrodes utilisées et du protocole expérimental retenu, peu optimisé, qui se rapproche davantage des conditions que l'on pourra retrouver en conditions réelles d'utilisation.

Perspectives

Ces travaux de thèse pourraient être complétés et offrent de multiples perspectives scientifiques :

1. **Optimiser davantage le transfert électronique à la surface des fils enchevêtrés**
   Ces travaux de thèse se sont portés essentiellement sur l'optimisation de la structure 3D de nos anodes mais une autre stratégie pour tenter d'optimiser le transfert électronique pourrait être d'optimiser leur surface. Des traitements thermiques, chimiques,... pourraient ainsi être envisagés, à condition bien évidemment qu'ils restent économiquement viables.
   Étudier l'influence de la composition de l'acier inoxydable sur les performances des biopiles, en testant différentes nuances d'alliage, pourraient également apporter, par exemple, des précisions sur l'interaction entre la couche passive qui se développe à leur surface et le biofilm électricigène.

2. **Rapprocher les conditions d'essais des conditions réelles d'utilisation**
   Tous nos travaux ont été réalisés en mode batch, il serait judicieux de les reproduire

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

lorsque les réacteurs sont alimentés en flux continu. Les résultats pourraient potentiellement être différents et seraient vraisemblablement plus pertinents en vue d'une application en conditions réelles, notamment vis-à-vis des problèmes de colmatage qui pourraient survenir.

3. **Réaliser des associations de PACMs**
   Les performances de nos biopiles prises indépendamment les unes des autres ne permettent pas pour le moment d'alimenter directement un capteur. Par contre, ceci serait possible en associant plusieurs piles entre elles. Des essais pourraient ainsi être réalisés pour observer le comportement de PACMs associées en série ou en parallèle. Ces travaux pourraient également être l'occasion de déterminer de façon plus judicieuse le point de fonctionnement des PACMs afin de maximiser la puissance qu'elles génèrent.

4. **Implanter nos anodes dans des milieux naturels**
   Les anodes que nous développons pourraient être utilisées au sein de piles benthiques, dans des milieux marins. Leur résistance à la corrosion et au colmatage sur des essais de longue durée pourraient ainsi être évaluée.

5. **Optimiser la cathode-air**
   Dans cette thèse, le problème du colmatage de la cathode-air a été soulevé. Il s'est avéré problématique dans notre cas mais le sera davantage à des échelles industrielles. Il est véritablement nécessaire de trouver des solutions, soit pour empêcher la formation de la couche de *fouling* qui se développe sur sa face interne, soit pour proposer d'autres alternatives de matériaux plus stables dans le temps.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

Nomenclature

$\emptyset_{enchevêtrement}$	Diamètre de l'enchevêtrement [m]
η_{act}	Surtension d'activation [V]
η_{conc}	Polarisation de concentration [V]
η_{ohm}	Polarisation ohmique [V]
σ	Conductivité de l'électrolyte [$S.cm^{-1}$]
C	Capacité [F]
CPE_{dl}	Capacité de double couche [F]
CPE_{pl}	Capacité de la couche passive [F]
d_{fil}, $\emptyset_{fil}$	Diamètre de fil [m]
$d_{inter-électrodes}$	Distance inter-électrodes [m]
$d_{matrice}$, $\emptyset_{matrice}$	Diamètre de matrice [m]
d_{pores}	Diamètre de pores [m]
E^0	Potentiel d'oxydoréduction [V]
e_{anode}	Épaisseur de l'anode [m]
$E_{fém}$	Force électromotive [V]
E_{ox}	Potentiel standard de l'oxydant [V]
$E_{réd}$	Potentiel standard du réducteur [V]
F	Constante de Faraday [C/mol]
G	Énergie libre de Gibbs [J]
$h_{enchevêtrement}$	Épaisseur de l'enchevêtrement [m]
I	Courant [A]
i_{cc}	Courant en court-circuit [A]
L_{fil}	Longueur de fil [m]
n	Nombre d'électrons [mol]

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

P	Pression [Pa]
P_{max}	Puissance maximale [W]
Pt	Platine
Q	Élément à Phase Constante (CPE) [$\Omega^{-1}.s^{\alpha}$]
R	Constante des gaz parfaits [J/mol/K]
R_{ct}	Résistance de transfert de charge [Ω]
R_{ext}	Résistance externe [Ω]
R_{film}	Résistance du film passif [Ω]
R_{int}	Résistance interne [Ω]
R_{ohm}	Résistance ohmique [Ω]
R_p	Résistance de polarisation [Ω]
S_{anode}	Surface projetée d'anode [m^2]
$S_{cathode}$	Surface projetée de cathode [m^2]
$S_{développée}$, S_{active}	Surface développée d'électrode [m^2]
$S_{projetée}$	Surface projetée d'électrode [m^2]
T	Température [K]
V_f	Fraction volumique [%]
$V_{électrolyte}$, $V_{réacteur}$	Volume d'électrolyte [m^3]
Z	Impédance [Ω]

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

Acronymes

BES Système BioÉlectrochimique, en anglais *BioElectrochemical System*.

CE Rendement faradique, en anglais *Coulombic Efficiency*.

CPE Élément à phase constante.

DBO Demande Biologique en Oxygène.

DCO Demande Chimique en Oxygène.

DEEP (laboratoire) Déchets, Environnement, Eaux et Pollution.

DET Transfert Direct d'Électrons, en anglais *Direct Electron Transfer*.

EDX Analyse dispersive en énergie, en anglais *Energy-Dispersive X-ray spectroscopy*.

ESA Surface électroactive, en anglais *Electroactive Surface Area*.

ESEM Environmental Scanning Electron Microscopy.

HRT Temps de rétention hydraulique, en anglais *Hydraulic Retention Time*.

HVSEM High Vacuum Scanning Electron Microscopy.

IET Transfert Indirect d'Électrons, en anglais *Indirect Electron Transfer*.

IRSTEA Institut national de Recherche en Sciences et Technologies pour l'Environnement et l'Agriculture.

LaMCoS (laboratoire) Laboratoire de Mécanique des Contacts et des Structures.

MatéIS (laboratoire) Matériaux Ingénierie et Science.

MEB Microscope à Balayage Électronique.

MEC Cellule d'Électrolyse Microbienne, en anglais *Microbial Electrolysis Cell*.

MM Milieu Minimum.

OCV Tension de la pile en circuit ouvert, en anglais *Open Circuit Voltage*.

PACM Pile À Combustible Microbienne.

PEM Membrane Échangeuse de Protons, en anglais *Proton Exchange Membrane*.

PSA Surface projetée, en anglais *Projected Surface Area*.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

PTFE PolyTétraFluoroEthylène.

REF Électrode de référence.

SIE Spectroscopie d'Impédance Électrochimique.

SRB Bactérie Sulfato-Réductrice, en anglais *Sulfate-Reducing Bacteria*.

SSA Surface spécifique, en anglais *Specific Surface Area*.

WE Électrode de travail, en anglais *Working Electrode*.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

Références bibliographiques

[AAR 10] Aaron D., Tsouris C., Hamilton C. Y., Borole A. P.
Assessment of the effects of flow rate and ionic strength on the performance of an air-cathode microbial fuel cell using electrochemical impedance spectroscopy. *Energies*, vol. 3, 2010, p. 592–606.

[AEL 06] Aelterman P., Rabaey K., Verstraete W.
Continuous Electricity Generation at High Voltages and Currents Using Stacked Microbial Fuel Cells. *Environmental Science & Technology*, vol. 40, 2006, p. 3388–3394.

[AEL 08a] Aelterman P., Freguia S., Keller J., Verstraete W., Rabaey K.
The anode potential regulates bacterial activity in microbial fuel cells. *Applied Microbiology and Biotechnology*, vol. 78, n° 3, 2008, p. 409–418.

[AEL 08b] Aelterman P., Versichele M., Marzorati M., Boon N., Verstraete W.
Loading rate and external resistance control the electricity generation of microbial fuel cells with different three-dimensional anodes. *Bioresource Technology*, vol. 99, 2008, p. 8895–8902.

[AHM 11] Ahmed J., Kim S.
Effect of cathodic biofilm on the performance of air-cathode single chamber microbial fuel cells. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, vol. 32, n° 10, 2011, p. 3726–3729.

[AHN 10] Ahn Y., Logan B. E.
Effectiveness of domestic wastewater treatment using microbial fuel cells at ambient and mesophilic temperatures. *Bioresource Technology*, vol. 101, n° 2, 2010, p. 469–475.

[AHN 13] Ahn Y., Logan B.
Altering anode thickness to improve power production in microbial fuel cells with different electrode distances. *Energy & Fuels*, vol. 27, 2013, p. 271–276.

[AN 16] An B. M., Heo Y., Maitlo H. A., Park J. Y.
Scaled-up dual anode/cathode microbial fuel cell stack for actual ethanolamine wastewater treatment. *Bioresource Technology*, vol. 210, 2016, p. 68–73.

[ASE 17] Asensio Y., Montes I. B., Fernandez-Marchante C. M., Lobato J., Cañizares P., Rodrigo M. A.
Selection of cheap electrodes for two-compartment microbial fuel cells. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 785, 2017, p. 235–240.

[ASH 13] Ashby M.
Designing architectured materials. *Scripta Materialia*, vol. 68, 2013, p. 4–7.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

[BAB 11] Babanova S., Hubenova Y., Mitov M.
Influence of artificial mediators on yeast-based fuel cell performance. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, vol. 112, 2011, p. 379–387.

[BAR 81] Bard A. J., Faulkner L. R.
Electrochemical methods - Fundamentals and applications. 1981.

[BAR 09] Barbier C., Dendievel R., Rodney D.
Numerical study of 3D-compressions of entangled materials. *Computational Materials Science*, vol. 45, 2009, p. 593–596.

[BAU 15] Baudler A., Schmidt I., Langner M., Greiner A., Schröder U.
Does it have to be carbon ? Metal anodes in microbial fuel cells and related bioelectrochemical systems. *Energy & Environmental Science*, vol. 8, 2015, p. 2048–2055.

[BEH 10] Behera M., Jana P., More T., Ghangrekar M.
Rice mill wastewater treatment in microbial fuel cells fabricated using proton exchange membrane and earthen pot at different pH. *Bioelectrochemistry*, vol. 79, n° 2, 2010, p. 228–233.

[BEN 83] Bennetto H. P., Stirling J. L., Tanaka K., Vega C. A.
Anodic reactions in microbial fuel cells. *Biotechnology and Bioengineering*, vol. 25, 1983, p. 559–568.

[BEY 12] Beyenal H., Babauta J.
Microscale gradients and their role in electron-transfer mechanisms in biofilms. *Biochemical Society Transactions*, vol. 40, n° 6, 2012, p. 1315–1318.

[BEY 15] Beyenal H., Babauta J.
Biofilms in Bioelectrochemical Systems From Laboratory Practice to Data Interpretation. 2015.

[BIR 11] Birry L., Mehta P., Jaouen F., Dodelet J. P., Guiot S. R., Tartakovsky B.
Application of iron-based cathode catalysts in a microbial fuel cell. *Electrochimica Acta*, vol. 56, 2011, p. 1505–1511.

[BON 03] Bond D. R. D., Lovley D. R. D. R.
Electricity production by geobacter sulfurreducens attached to electrodes. *Applied and environnemental microbiology*, vol. 69, n° 3, 2003, p. 1548–1555.

[BOU 11] Bouaziz O., Masse J. P., Bréchet Y.
An analytical description of the mechanical hysteresis of entangled materials during loading-unloading in uniaxial compression. *Scripta Materialia*, vol. 64, 2011, p. 107–109.

[BRÉ 13] Bréchet Y.
La science des matériaux : du matériau de rencontre au matériau sur mesure. *Leçon inaugurale prononcée le jeudi 17 janvier 2013 au Collège de France*, , 2013.

[BUF 10] Buffieres J., Maire E., Adrien J., Masse J., Boller E.
In situ experiments with X ray tomography : an attractive tool for experimental mechanics. *Experimental Mechanics*, vol. 50, n° 3, 2010, p. 289–305.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

[BUS 95] Busscher H., Bos R., Van der Mei H.
Initial microbial adhesion is a determinant for the strength of biofilm adhesion. *FEMS Microbiology Letters*, vol. 128, n° 3, 1995, p. 229–234.

[BUS 18] Businesswire
https ://www.businesswire.com/news/home/20180723005001/en/AKM-Developed-Ultra-Low-Power-Step-up-DC-DC-Converter. , 2018.

[CAN 04] Canler J.
Dysfonctionnements biologiques des stations d'épuration : origines et solutions. , 2004, page 59.

[CAP 17] Capitaine A.
Récupération d'énergie à partir de piles à combustible microbiennes benthiques. Thèse de doctorat, 2017.

[CAR 08] Cartwright K. V.
Non-Calculus Derivation of the Maximum Power Transfer Theorem. *Technology Interface*, vol. 8, n° 2, 2008.

[CER 10] Cercado-Quezada B., Delia M. L., Bergel A.
Testing various food-industry wastes for electricity production in microbial fuel cell. *Bioresource Technology*, vol. 101, n° 8, 2010, p. 2748–2754.

[CHA 03] Chaudhuri S., Lovley D.
Electricity generation by direct oxidation of glucose in mediatorless microbial fuel cells. *Nature Biotechnology*, vol. 21, n° 10, 2003, p. 1229–1232.

[CHA 09] Chae K. J., Choi M. J., Lee J. W., Kim K. Y., Kim I. S.
Effect of different substrates on the performance, bacterial diversity, and bacterial viability in microbial fuel cells. *Bioresource Technology*, vol. 100, n° 14, 2009, p. 3518–3525.

[CHE 06a] Cheng S., Liu H., Logan B. E.
Increased performance of single-chamber microbial fuel cells using an improved cathode structure. *Electrochemistry Communications*, vol. 8, 2006, p. 489–494.

[CHE 06b] Cheng S., Liu H., Logan B. E.
Increased power generation in a continuous flow MFC with advective flow through the porous anode and reduced electrode spacing. *Environmental Science and Technology*, vol. 40, 2006, p. 2426–2432.

[CHE 06c] Cheng S., Liu H., Logan B. E.
Power densities using different cathode catalysts (Pt and CoTMPP) and polymer binders (Nafion and PTFE) in single chamber microbial fuel cells. *Environmental Science and Technology*, vol. 40, 2006, p. 364–369.

[CHE 07] Cheng S., Logan B.
Ammonia treatment of carbon cloth anodes to enhance power generation of microbial fuel cells. *Electrochemistry Communications*, vol. 9, n° 3, 2007, p. 492–496.

[CHE 11a] Chen S., Hou H., Harnisch F., Patil S. A., Carmona-Martinez A. A., Agarwal S., Zhang Y., Sinha-Ray S., Yarin A. L., Greiner A., Schr U.
Electrospun and solution blown three-dimensional carbon fiber nonwovens for application as electrodes in microbial fuel cells. *Energy & Environmental Science*, vol. 4, 2011, p. 1417–1421.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

[CHE 11b] Cheng S., Logan B. E.
Increasing power generation for scaling up single-chamber air cathode microbial fuel cells. *Bioresource Technology*, vol. 102, 2011, p. 4468–4473.

[CHE 14] Cheng S., Ye Y., Ding W., Pan B.
Enhancing power generation of scale-up microbial fuel cells by optimizing the leading-out terminal of anode. *Journal of Power Sources*, vol. 248, 2014, p. 631–638.

[CHI 00] Chicurel M.
Bacterial biofilms and infections. Slimebusters. *Nature*, vol. 408, n° 6810, 2000, p. 284–286.

[CHO 07] Cho E. J., Ellington A. D.
Optimization of the biological component of a bioelectrochemical cell. *Bioelectrochemistry*, vol. 70, 2007, p. 165–172.

[CHO 13] Choi J., Ahn Y.
Continuous electricity generation in stacked air cathode microbial fuel cell treating domestic wastewater. *Journal of Environmental Management*, vol. 130, 2013, p. 146–152.

[CHU 11] Chung K., Fujiki I., Okabe S.
Effect of formation of biofilms and chemical scale on the cathode electrode on the performance of a continuous two-chamber microbial fuel cell. *Bioresource Technology*, vol. 102, 2011, p. 355–360.

[CLA 09] Clauwaert P., Verstraete W.
Methanogenesis in membraneless microbial electrolysis cells. *Applied Microbiology and Biotechnology*, vol. 82, n° 5, 2009, p. 829–836.

[COM 15] Commault A. S., Barrière F., Lapinsonnière L., Lear G., Bouvier S., Weld R. J.
Influence of inoculum and anode surface properties on the selection of Geobacter-dominated biofilms. *Bioresource Technology*, vol. 195, 2015, p. 265–272.

[COS 78] Costerton J., Greesey G., Cheng K.
How bacteria stick. *Scientific American*, vol. 238, 1978, p. 86–95.

[COT 14] Cottrino S., Viviès P., Fabrègue D., Maire E.
Mechanical properties of crumpled aluminum foils. *Acta Materialia*, vol. 81, 2014, p. 98–110.

[COU 12a] Courtois L.
Monofilament entangled materials : relationship between microstructural properties and macroscopic behaviour. Thèse de doctorat, 2012.

[COU 12b] Courtois L., Maire E., Perez M., Rodney D., Bouaziz O., Brechet Y.
Mechanical properties of monofilament entangled materials. *Advanced Engineering Materials*, 2012.

[CRI 13] Cristiani P., Carvalho M. L., Guerrini E., Daghio M., Santoro C., Li B.
Cathodic and anodic biofilms in Single Chamber Microbial Fuel Cells. *Bioelectrochemistry*, vol. 92, 2013, p. 6–13.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

[CUS 12] Cusick R. D., Logan B. E.
Phosphate recovery as struvite within a single chamber microbial electrolysis cell. *Bioresource Technology*, vol. 107, 2012, p. 110–115.

[DAN 09] Daniel D. K., Das Mankidy B., Ambarish K., Manogari R.
Construction and operation of a microbial fuel cell for electricity generation from wastewater. *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 34, 2009, p. 7555–7560.

[DEG 12a] Degrenne N.
Gestion de l'énergie despiles à combustible microbiennes. Thèse de doctorat, 2012.

[DEG 12b] Degrenne N., Buret F., Allard B., Bevilacqua P.
Electrical energy generation from a large number of microbial fuel cells operating at maximum power point electrical load. *Journal of Power Sources*, vol. 205, 2012, p. 188–193.

[DEK 09] Dekker A., Ter Heijne A., Saakes M., Hamelers H., Buisman C.
Analysis and Improvement of a Scaled-Up and Stacked Microbial Fuel Cell. *Environmental Science and Technology*, vol. 43, n° 23, 2009, p. 9038–9042.

[DER 41] Derjaguin B.
Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes. *Acta Physicochim. USSR*, vol. 14, 1941, p. 633–662.

[DEW 08] Dewan A., Beyenal H., Lewandowski Z.
Scaling up microbial fuel cells. *Environmental Science and Technology*, vol. 42, 2008, p. 7643–7648.

[DOM 12] Dominguez-Benetton X., Sevda S., Vanbroekhoven K., Pant D.
The accurate use of impedance analysis for the study of microbial electrochemical systems. *Chemical Society Reviews*, vol. 41, n° 21, 2012, p. 7228–7246.

[DU 07] Du Z., Li H., Gu T.
A state of the art review on microbial fuel cells : A promising technology for wastewater treatment and bioenergy. *Biotechnology Advances*, vol. 25, 2007, p. 464–482.

[DUM 07a] Dumas C., Mollica A., Féron D., Basséguy R., Etcheverry L., Bergel A.
Marine microbial fuel cell : Use of stainless steel electrodes as anode and cathode materials. *Electrochimica Acta*, vol. 53, n° 2, 2007.

[DUM 07b] Dumas C.
Catalyse électromicrobienne dans les piles à combustible. Thèse de doctorat, 2007.

[DUM 08a] Dumas C., Basseguy R., Bergel A.
Microbial electrocatalysis with Geobacter sulfurreducens biofilm on stainless steel cathodes. *Electrochimica Acta*, vol. 53, n° 5, 2008, p. 2494–2500.

[DUM 08b] Dumas C., Mollica A., Féron D., Basseguy R., Etcheverry L., Bergel A.
Checking graphite and stainless anodes with an experimental model of marine microbial fuel cell. *Bioresource Technology*, vol. 99, 2008, p. 8887–8894.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

[DUR 05] Durville D.
Numerical simulation of entangled materials mechanical properties. *Journal of Materials Science*, vol. 40, n° 22, 2005, p. 5941–5948.

[ELM 17] ElMekawy A., Hegab H. M., Losic D., Saint C. P., Pant D.
Applications of graphene in microbial fuel cells : The gap between promise and reality. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 72, 2017, p. 1389–1403.

[ERA 09] Erable B., Bergel A.
First air-tolerant effective stainless steel microbial anode obtained from a natural marine biofilm. *Bioresource Technology*, vol. 100, 2009, p. 3302–3307.

[EWI 14] Ewing T., Ha P. T., Babauta J. T., Tang N. T., Heo D., Beyenal H.
Scale-up of sediment microbial fuel cells. *Journal of Power Sources*, vol. 272, 2014, p. 311–319.

[FAI 08] Faimali M., Chelossi E., Garaventa F., Corrà C., Greco G., Mollica A.
Evolution of oxygen reduction current and biofilm on stainless steels cathodically polarised in natural aerated seawater. *Electrochimica Acta*, vol. 54, 2008, p. 148–153.

[FAN 07] Fan Y., Hu H., Liu H.
Enhanced Coulombic efficiency and power density of air-cathode microbial fuel cells with an improved cell configuration. *Journal of Power Sources*, vol. 171, n° 2, 2007, p. 348–354.

[FED 07] Fedel M., Caciagli P., Christè V., Tessarolo F.
Microbial Biofilm Imaging ESEM vs. HVSEM : Complementary Information and Minimization of Artifacts. *Imaging & Microscopy*, vol. 9, n° 2, 2007, p. 44–47.

[FEN 08] Feng Y., Wang X., Logan B. E., Lee H.
Brewery wastewater treatment using air-cathode microbial fuel cells. *Applied Microbiology and Biotechnology*, vol. 78, n° 5, 2008, p. 873–880.

[FEN 10] Feng Y., Yang Q., Wang X., Logan B. E.
Treatment of carbon fiber brush anodes for improving power generation in air-cathode microbial fuel cells. *Journal of Power Sources*, vol. 195, 2010, p. 1841–1844.

[FEN 14] Feng Y., He W., Liu J., Wang X., Qu Y., Ren N.
A horizontal plug flow and stackable pilot microbial fuel cell for municipal wastewater treatment. *Bioresource Technology*, vol. 156, 2014, p. 132–138.

[FIL 03] Filloux A., Vallet I.
Biofilm : mise en place et organisation d'une communauté bactérienne. *Médecine/sciences (Paris)*, vol. 19, n° 1, 2003, p. 77–83.

[FIS 11] Fischer F., Bastian C., Happe M., Mabillard E., Schmidt N.
Microbial fuel cell enables phosphate recovery from digested sewage sludge as struvite. *Bioresource Technology*, vol. 102, 2011, p. 5824–5830.

[GAD 15a] Gadot B., Riu Martinez O., Rolland Du Roscoat S., Bouvard D., Rodney D., Orgéas L.
Entangled single-wire NiTi material : A porous metal with tunable superelastic and shape memory properties. *Acta Materialia*, vol. 96, n° 1, 2015, p. 311–323.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

[GAD 15b] Gadot B.
Mécanique des milieux fibreux auto-enchevêtrés : applicatio a un alliagè a mémoire de forme de type Nickel-Titane. Thèse de doctorat, 2015.

[GAR 08] Garrett T., Bhakoo M., Zhang Z.
Bacterial adhesion and biofilms on surfaces. *Progress in Natural Science*, vol. 18, 2008, p. 1049–1056.

[GE 16] Ge Z., He Z.
Long-term Performance of a 200-Liter Modularized Microbial Fuel Cell System Treating Municipal Wastewater : Treatment, Energy, and Cost. *Environmental Science : Water Research & Technology*, vol. 2, n° 2, 2016.

[GEE 82] Geesey G.
Microbial exopolymers : Ecological and economic considerations. *American Society for Microbiology News*, vol. 48, 1982, p. 9–14.

[GIL 03] Gil G. C., Chang I. S., Kim B. H., Kim M., Jang J. K., Park H. S., Kim H. J.
Operational parameters affecting the performannce of a mediator-less microbial fuel cell. *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 18, 2003, p. 327–334.

[GOD 18] Godain A.
Etude de l'activité électrocatalytique des biofilms microbiens en fonction des forces d'adhésion pour l'optimisation des performances des biopiles microbiennes. Thèse de doctorat, 2018.

[GOL 08] Golosnoy L., Cockburn A., Clyne T.
Optimisation of metallic fibre network materials for compact heat exchangers. *Advanced Engineering Materials*, vol. 10, n° 3, 2008, p. 210–218.

[GRO 39] Grove W. R.
On voltaic series and the combination of gases by platinum. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, vol. 14, n° 86-87, 1839.

[GUD 16] Gude V. G.
Wastewater treatment in microbial fuel cells - An overview. *Journal of Cleaner Production*, vol. 122, 2016, p. 287–307.

[GUE 14] Guerrini E., Cristiani P., Grattieri M., Santoro C., Li B., Trasatti S.
Electrochemical Behavior of Stainless Steel Anodes in Membraneless Microbial Fuel Cells. *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 161, n° 3, 2014, p. H62–H67.

[GUO 15] Guo K., Prévoteau A., Patil S. A., Rabaey K.
Engineering electrodes for microbial electrocatalysis. *Current Opinion in Biotechnology*, vol. 33, 2015, p. 149–156.

[GUO 16] Guo K., Hidalgo D., Tommasi T., Rabaey K.
Pyrolytic carbon-coated stainless steel felt as a high-performance anode for bioelectrochemical systems. *Bioresource Technology*, vol. 211, 2016, p. 664–668.

[HA 08] Ha P., Tae B., Chang I.
Performance and Bacterial Consortium of Microbial Fuel Cell Fed with Formate. *Energy Fuels*, vol. 22, n° 1, 2008, p. 164–168.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

[HAP 16] Happe M., Sugnaux M., Cachelin C. P., Stauffer M., Zufferey G., Kahoun T., Salamin P. A., Egli T., Comninellis C., Grogg A. F., Fischer F.
Scale-up of phosphate remobilization from sewage sludge in a microbial fuel cell. *Bioresource Technology*, vol. 200, 2016, p. 435–443.

[HAR 10] Harnisch F., Schröder U.
From MFC to MXC : chemical and biological cathodes and their potential for microbial bioelectrochemical systems. *Chemical Society Reviews*, vol. 39, 2010, p. 4433–4448.

[HE 05] He Z., Minteer S. D., Angenent L. T.
Electricity generation from artificial wastewater using an upflow microbial fuel cell. *Environmental Science and Technology*, vol. 9, 2005, p. 5262–5267.

[HE 06] He Z., Angenent L. T.
Application of bacterial biocathodes in microbial fuel cells. *Electroanalysis*, vol. 18, n° 19-20, 2006, p. 2009–2015.

[HE 08] He Z., Huang Y., Manohar A. K., Mansfeld F.
Effect of electrolyte pH on the rate of the anodic and cathodic reactions in an air-cathode microbial fuel cell. *Bioelectrochemistry*, vol. 74, n° 1, 2008, p. 78–82.

[HE 09] He Z., Mansfeld F.
Exploring the use of electrochemical impedance spectroscopy (EIS) in microbial fuel cell studies. *Energy & Environmental Science*, vol. 2, n° 2, 2009, p. 1754–5692.

[HE 11] He G., Gu Y., He S., Schröder U., Chen S., Hou H.
Effect of fiber diameter on the behavior of biofilm and anodic performance of fiber electrodes in microbial fuel cells. *Bioresource Technology*, vol. 102, n° 22, 2011, p. 10763–10766.

[HE 12] He G., Liu P., Tan Q.
Porous titanium materials with entangled wire structure for load-bearing biomedical applications. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, vol. 5, 2012, p. 16–31.

[HEI 06] ter Heijne A., Hamelers H., de Wilde V., Rozendal R., Buisman C.
Ferric iron reduction as an alternative for platinum-based cathodes in microbial fuel cells. *Environmental Science & Technology*, vol. 40, 2006, p. 5200–5205.

[HEI 18] Heidrich E. S., Dolfing J., Wade M. J., Sloan W. T., Quince C., Curtis T. P.
Temperature, inocula and substrate : Contrasting electroactive consortia, diversity and performance in microbial fuel cells. *Bioelectrochemistry*, vol. 119, 2018, p. 43–50.

[HER 99] Hermansson M.
The DLVO theory in microbial adhesion. *Colloids and Surfaces B : Biointerfaces*, vol. 14, 1999, p. 105–119.

[HER 01] Hernandez M., Newman D.
Extracellular electron transfert. *Cellular and Molecular Life Sciences*, vol. 58, 2001, p. 1562–1571.

[HER 15] Hernandez-Fernandez F. J., Perez De Los Rios A., Salar-Garcia M. J., Ortiz-Martinez V. M., Lozano-Blanco L. J., Godinez C., Tomos-Alonso F., Quesada-Medina J.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

Recent progress and perspectives in microbial fuel cells for bioenergy generation and wastewater treatment. *Fuel Processing Technology*, vol. 138, 2015, p. 284–297.

[HID 16] Hidalgo D., Tommasi T., Bocchini S., Chiolerio A., Chiodoni A., Mazzarino I., Ruggeri B.
Surface modification of commercial carbon felt used as anode for Microbial Fuel Cells. *Energy*, vol. 99, 2016, p. 193–201.

[HIN 17] Hindatu Y., Annuar M. S., Gumel A. M.
Mini-review : Anode modification for improved performance of microbial fuel cell. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 73, 2017, p. 236–248.

[HIR 13] Hirooka K., Ichihashi O.
Phosphorus recovery from artificial wastewater by microbial fuel cell and its effect on power generation. *Bioresource Technology*, vol. 137, 2013, p. 368–375.

[HON 11] Hong Y., Call D. F., Werner C. M., Logan B. E.
Adaptation to high current using low external resistances eliminates power overshoot in microbial fuel cells. *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 28, 2011, p. 71–76.

[HOU 14] Hou J., Liu Z., Yang S., Zhou Y.
Three-dimensional macroporous anodes based on stainless steel fiber felt for high-performance microbial fuel cells. *Journal of Power Sources*, vol. 258, 2014, p. 204–209.

[HOU 15] Hourizadeh N.
Valorisation du traitement d'eaux usées à partir de piles à combustibles microbiennes benthiques. Thèse de doctorat, 2015.

[HOU 16] Houghton J., Santoro C., Soavi F., Serov A., Ieropoulos I., Arbizzani C., Atanassov P.
Supercapacitive microbial fuel cell : Characterization and analysis for improved charge storage/delivery performance. *Bioresource Technology*, vol. 218, 2016, p. 552–560.

[HUA 08] Huang L., Logan B.
Electricity generation and treatment of paper recycling wastewater using a microbial fuel cell. *Applied Microbiology and Biotechnology*, vol. 80, 2008, p. 349–355.

[HUT 11] Hutchinson A. J., Tokash J. C., Logan B. E.
Analysis of carbon fiber brush loading in anodes on startup and performance of microbial fuel cells. *Journal of Power Sources*, vol. 196, n° 22, 2011, p. 9213–9219.

[ICH 12] Ichihashi O., Hirooka K.
Removal and recovery of phosphorus as struvite from swine wastewater using microbial fuel cell. *Bioresource Technology*, vol. 114, 2012, p. 303–307.

[IER 05] Ieropoulos I. A., Greenman J., Melhuish C., Hart J.
Comparative study of three types of microbial fuel cell. *Enzyme and Microbial Technology*, vol. 37, 2005, p. 238–245.

[IER 08] Ieropoulos I., Greenman J., Melhuish C.
Microbial Fuel Cells based on carbon veil electrodes : Stack configuration and scalability. *International Journal of Energy Research*, vol. 32, n° 13, 2008, p. 1228–1240.

[IER 10] Ieropoulos I., Winfield J., Greenman J., Melhuish C.
Small Scale Microbial Fuel Cells and Different Ways of Reporting Output. *ECS Transactions*, vol. 28, n° 9, 2010, p. 1–9.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

[INS 18] Instruments T.
https ://e2e.ti.com/blogs_/archives/b/fullycharged/archive/2013/11/18/energy-harvesting-is-there-no-free-lunch#. , 2018.

[ISH 17] Ishii Y., Miyahara M., Watanabe K.
Anode macrostructures influence electricity generation in microbial fuel cells for wastewater treatment. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, vol. 123, 2017, p. 91–95.

[ISM 99] Ismail K. M., Jayaraman A., Wood T. K., Earthman J. C.
The influence of bacteria on the passive film stability of 304 stainless steel. *Electrochimica Acta*, vol. 44, 1999, p. 4685–4692.

[JAD 09] Jadhav G. S., Ghangrekar M. M.
Performance of microbial fuel cell subjected to variation in pH, temperature, external load and substrate concentration. *Bioresource Technology*, vol. 100, 2009, p. 717–723.

[JAN 04] Jang J. K., Pham T. H., Chang I. S., Kang K. H., Moon H., Cho K. S., Kim B. H.
Construction and operation of a novel mediator- and membrane-less microbial fuel cell. *Process Biochemistry*, vol. 39, n° 8, 2004, p. 1007–1012.

[JAN 13] Jang J. K., Kan J., Bretschger O., Gorby Y. A., Hsu L., Kim B. H., Nealson K. H.
Electricity Generation by Microbial Fuel Cell Using Microorganisms as Catalyst in Cathode. *Journal of Microbiology and Biotechnology*, vol. 23, n° 2312, 2013, p. 1765–1773.

[JIA 10] Jiang D., Li B., Jia W., Lei Y.
Effect of inoculum types on bacterial adhesion and power production in microbial fuel cells. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, vol. 160, 2010, p. 182–196.

[JIA 14] Jiang G., He G.
Enhancement of the porous titanium with entangled wire structure for load-bearing biomedical applications. *Materials and Design*, vol. 56, 2014, p. 241–244.

[JOR 07] Jorcin J.
Spectroscopie d'impédance électrochimique locale : caractérisation de la délamination des peintures et de la corrosion des alliages Al-Cu. Thèse de doctorat, 2007.

[KAZ 06] Kazemi S., Mohseni M., Fatih K.
A Systematic Study of Separators in Air-Breathing Flat-Plate Microbial Fuel Cells—Part 1 : Structure, Properties, and Performance Correlations. *Energies*, vol. 9, 206, p. 78–96.

[KET 14] Ketep S.
Stainless steel foam pushes the current provided by microbial bioanodes for bioelectrochemical systems. *Energy & Environmental Science*, vol. 6, n° 5, 2014, p. 1633–1637.

[KHA 16] Khaled F.
Contribution à la Valorisation Electrique des Piles à Combustible Microbiennes (Contribution to Electrical Valorization of Microbial Fuel Cells). Thèse de doctorat, 2016.

[KHA 17] Kharkwal S., Chao Tan Y., Lu M., Yong Ng H.
Development and Long-Term Stability of a Novel Microbial Fuel Cell BOD Sensor with MnO 2 Catalyst. *International Journal of Molecular Sciences*, vol. 18, 2017, p. 276–286.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

[KIE 11] Kiely P. D., Rader G., Regan J. M., Logan B. E.
Long-term cathode performance and the microbial communities that develop in microbial fuel cells fed different fermentation endproducts. *Bioresource Technology*, vol. 102, 2011, p. 361–366.

[KIM 99a] Kim B., Kim H., Hyun M., Park D.
Direct electrode reaction of Fe(III)-reducing bacterium, shewanella putrefaciens. *Microbial Biotechnology*, vol. 9, n° 2, 1999, p. 127–131.

[KIM 99b] Kim H. J., Hyun, Chang I. S., Kim
A microbial fuel cell type lactate biosensor using a metal-reducing bacterium, Shewanella putrefaciens. *Journal of Microbiology and Biotechnology*, vol. 9, n° 3, 1999, p. 365–367.

[KIM 07] Kim J., Jung S., Regan J., Logan B.
Electricity generation and microbial community analysis of alcohol powered microbial fuel cells. *Bioresource Technology*, vol. 98, 2007, p. 2568–2577.

[KIM 15] Kim K.-Y., Yang W., Logan B. E.
Impact of electrode configurations on retention time and domestic wastewater treatment efficiency using microbial fuel cells. *Water Research*, vol. 80, 2015, p. 41–46.

[KIM 16] Kim K. Y., Yang W., Evans P. J., Logan B. E.
Continuous treatment of high strength wastewaters using air-cathode microbial fuel cells. *Bioresource Technology*, vol. 221, 2016, p. 96–101.

[KUM 13] Kumar G. G., Sarathi V. G. S., Nahm K. S.
Recent advances and challenges in the anode architecture and their modifications for the applications of microbial fuel cells. *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 43, 2013, p. 461–475.

[LAM 11] Lamp J. L., Guest J. S., Naha S., Radavich K. A., Love N. G., Ellis M. W., Puri I. K.
Flame synthesis of carbon nanostructures on stainless steel anodes for use in microbial fuel cells. *Journal of Power Sources*, vol. 196, n° 14, 2011, p. 5829–5834.

[LAN 13] Lanas V., Logan B. E.
Evaluation of multi-brush anode systems in microbial fuel cells. *Bioresource Technology*, vol. 148, 2013, p. 379–385.

[LAN 14] Lanas V., Ahn Y., Logan B. E.
Effects of carbon brush anode size and loading on microbial fuel cell performance in batch and continuous mode. *Journal of Power Sources*, vol. 247, 2014, p. 228–234.

[LAP 13] Lapinsonnière L.
Contribution à l'évaluation et à l'optimisation des applications des systèmes microbio -électrochimiques : traitement des eaux, production d'électricité, bioélectrosynthèse. Thèse de doctorat, 2013.

[LAR 03] Larminie J., Dicks A.
Fuel cell systems explained. 2003.

[LAR 10] Larrosa-Guerrero A., Scott K., Head I. M., Mateo F., Ginesta A., Godinez C.
Effect of temperature on the performance of microbial fuel cells. *Fuel*, vol. 89, 2010, p. 3985–3994.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

[LAR 15] Larfaillou S.
Application de la spectroscopie d ' impédance a la caractérisation et au diagnostic de microbatteries tout solide. Thèse de doctorat, 2015.

[LAY 15] Lay C. H., Kokko M. E., Puhakka J. A.
Power generation in fed-batch and continuous up-flow microbial fuel cell from synthetic wastewater. *Energy*, vol. 91, 2015, p. 235–241.

[LEB 12] Lebeaux D., Ghigo J.-M.
Management of biofilm-associated infections : What can we expect from recent research on biofilm lifestyles ? *Medecine sciences*, vol. 28, 2012, p. 727–739.

[LEB 18] Lebègue E., Smida H., Flinois T., Vié V., Lagrost C., Barrière F.
An optimal surface concentration of pure cardiolipin deposited onto glassy carbon electrode promoting the direct electron transfer of cytochrome-c. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 808, n° December 2017, 2018, p. 286–292.

[LED 15] Ledezma P., Donose B. C., Freguia S., Keller J.
Oxidised stainless steel : A very effective electrode material for microbial fuel cell bioanodes but at high risk of corrosion. *Electrochimica Acta*, vol. 158, 2015, p. 356–360.

[LEE 08] Lee H. S., Parameswaran P., Kato-Marcus A., Torres C. I., Rittmann B. E.
Evaluation of energy-conversion efficiencies in microbial fuel cells (MFCs) utilizing fermentable and non-fermentable substrates. *Water Research*, vol. 42, n° 6-7, 2008, p. 1501–1510.

[LEF 11] Lefebvre O., Uzabiaga A., Chang I. S., Kim B. H., Ng H. Y.
Microbial fuel cells for energy self-sufficient domestic wastewater treatment-a review and discussion from energetic consideration. *Applied Microbiology and Biotechnology*, vol. 89, 2011, p. 259–270.

[LEO 13] Leong J. X., Daud W. R. W., Ghasemi M., Liew K. B., Ismail M.
Ion exchange membranes as separators in microbial fuel cells for bioenergy conversion : A comprehensive review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 28, 2013, p. 575–587.

[LEP 12] Lepage G.
Caractérisation et optimisation d'une pilè a combustible microbienne. Thèse de doctorat, 2012.

[LI 11] Li X., Hu B., Suib S., Lei Y., Li B.
Electricity generation in continuous flow microbial fuel cells (MFCs) with manganese dioxide (MnO2) cathodes. *Biochemical Engineering Journal*, vol. 54, 2011, p. 10–15.

[LI 12] Li Y., Fu Z.-Y., Su B.-L.
Hierarchically Structured Porous Materials for Energy Conversion and Storage. *Advanced Functional Materials*, vol. 22, 2012, p. 4634–4667.

[LI 14] Li N., Liu Y., An J., Feng C., Wang X.
Bifunctional quaternary ammonium compounds to inhibit biofilm growth and enhance performance for activated carbon air-cathode in microbial fuel cells. *Journal of Power Sources*, vol. 272, 2014, p. 895–899.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

[LIA 17] Liang Y., Feng H., Shen D., Li N., Guo K., Zhou Y., Xu J., Chen W., Jia Y., Huang B.
Enhancement of anodic biofilm formation and current output in microbial fuel cells by composite modification of stainless steel electrodes. *Journal of Power Sources*, vol. 342, 2017, p. 98–104.

[LIE 15] Liew K. B., Wan Daud W. R., Ghasemi M., Loh K. S., Ismail M., Lim S. S., Leong J. X.
Manganese oxide/functionalised carbon nanotubes nanocomposite as catalyst for oxygen reduction reaction in microbial fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 40, n° 35, 2015, p. 11625–11632.

[LIU 04a] Liu H., Logan B.
Electricity generation using an air-cathode single chamber microbial fuel cell in the presence and absence of a proton exchange membrane. *Environmental Science & Technology*, vol. 38, 2004, p. 4040–4046.

[LIU 04b] Liu H., Ramnarayanan R., Logan B. E.
Production of Electricity during Wastewater Treatment Using a Single Chamber Microbial Fuel Cell. *Environmental Science & Technology*, vol. 38, 2004, p. 2281–2285.

[LIU 05a] Liu H., Cheng S. A., Logan B. E.
Power generation in fed-batch microbial fuel cells as a function of ionic strength, temperature, and reactor configuration. *Environmental Science & Technology*, vol. 39, n° 14, 2005, p. 5488–5493.

[LIU 05b] Liu H., Cheng S., Logan B. E.
Production of electricity from acetate or butyrate using a single-chamber microbial fuel cell. *Environmental Science and Technology*, vol. 39, 2005, p. 658–662.

[LIU 05c] Liu H., Grot S., Logan B.
Electrochemically Assisted Microbial Production of Hydrogen from Acetate. *Environmental Science and Technology*, vol. 39, 2005, p. 4317–4320.

[LIU 08a] Liu H., Cheng S., Huang L., Logan B. E.
Scale-up of membrane-free single-chamber microbial fuel cells. *Journal of Power Sources*, vol. 179, 2008, p. 274–279.

[LIU 08b] Liu P., He G., Wu L. H.
Fabrication of sintered steel wire mesh and its compressive properties. *Materials Science and Engineering A*, vol. 489, 2008, p. 21–28.

[LIU 09a] Liu P., He G., Wu L.
Uniaxial tensile stress–strain behavior of entangled steel wire material. *Materials Science and Engineering A*, vol. 509, 2009, p. 69–75.

[LIU 09b] Liu Z., Liu J., Zhang S., Su Z.
Study of operational performance and electrical response on mediator-less microbial fuel cells fed with carbon- and protein-rich substrates. *Biochemical Engineering Journal*, vol. 45, n° 3, 2009, p. 185–191.

[LIU 10a] Liu P., Tan Q., Wu L., He G.
Compressive and pseudo-elastic hysteresis behavior of entangled titanium wire materials. *Materials Science and Engineering A*, vol. 527, 2010, p. 3301–3309.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

[LIU 10b] Liu Y., Harnisch F., Fricke K., Schröder U., Climent V., Feliu J. M.
The study of electrochemically active microbial biofilms on different carbon-based anode materials in microbial fuel cells. *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 25, n° 9, 2010, p. 2167–2171.

[LIU 10c] Liu Y., Kim H., Franklin R., Bond D. R.
Gold line array electrodes increase substrate affinity and current density ofelectricity-producing G. sulfurreducens biofilms. *Energy and Environmental Science*, vol. 3, n° 11, 2010, p. 1782–1788.

[LIU 13] Liu C., Li J., Zhu X., Zhang L., Ye D., Brown R. K., Liao Q.
Effects of brush lengths and fiber loadings on the performance of microbial fuel cells using graphite fiber brush anodes. *International Journal of Hydrogen Energy 38*, 2013, p. 15646–15652.

[LIU 15] Liu W., Cheng S., Sun D., Huang H., Chen J., Cen K.
Inhibition of microbial growth on air cathodes of single chamber microbial fuel cells by incorporating enrofloxacin into the catalyst layer. *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 72, 2015, p. 44–50.

[LOG 05] Logan B., Murano C., Scott K., Grayc N., Head I.
Electricity generation from cysteine in a microbial fuel cell. *Water Research*, vol. 39, 2005, p. 942–952.

[LOG 06a] Logan B. E., Hamelers B., Rozendal R., Schröder U., Keller J., Freguia S., Aelterman P., Verstraete W., Rabaey K.
Microbial fuel cells : Methodology and technology. *Environmental Science and Technology*, vol. 40, n° 17, 2006, p. 5181–5192.

[LOG 06b] Logan B. E., Regan J. M.
Electricity-producing bacterial communities in microbial fuel cells. *Trends in Microbiology*, vol. 14, n° 12, 2006, p. 512–518.

[LOG 07a] Logan B.
Microbial Fuel Cells. 2007.

[LOG 07b] Logan B., Cheng S., Watson V., Estadt G.
Graphite fiber brush anodes for increased power production in air-cathode microbial fuel cells. *Environmental Science and Technology*, vol. 41, 2007, p. 3341–3346.

[LOG 09] Logan B. E.
Exoelectrogenic bacteria that power microbial fuel cells. *Nature Reviews Microbiology*, vol. 7, n° 5, 2009, p. 375–381.

[LOG 10] Logan B. E.
Scaling up microbial fuel cells and other bioelectrochemical systems. *Applied Microbiology and Biotechnology*, vol. 85, 2010, p. 1665–1671.

[LOG 12] Logan B. E., Rabaey K.
Conversion of wastes into bioelectricity and chemicals by using microbial electrochemical technologies. *Science*, vol. 337, 2012, p. 686–690.

[LOG 15] Logan B. E., Wallack M. J., Kim K.-Y. Y., He W., Feng Y., Saikaly P. E.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

Assessment of Microbial Fuel Cell Configurations and Power Densities. *Environmental Science and Technology Letters*, vol. 2, 2015, p. 206–214.

[LOV 88] Lovley D., Phillips E.
Novel Mode of Microbial Energy Metabolism : Organic Carbon Oxidation Coupled to Dissimilatory Reduction of Iron or Manganese. *Applied and environnemental microbiology*, vol. 54, n° 6, 1988, p. 1472–1480.

[LOV 06] Lovley D.
Bug juice : harvesting electricity with microorganisms. *Nature Reviews Microbiology*, vol. 4, 2006, p. 497–508.

[LU 15] Lu M., Qian Y., Huang L., Xie X., Huang W.
Improving the Performance of Microbial Fuel Cells through Anode Manipulation. *ChemPlusChem*, vol. 80, n° 8, 2015, p. 1216–1225.

[LYO 10] Lyon D. Y., Buret F., Vogel T. M., Monier J. M.
Is resistance futile ? Changing external resistance does not improve microbial fuel cell performance. *Bioelectrochemistry*, vol. 78, 2010, p. 2–7.

[MAI 00] Maire E., Merle P., Peix G., Baruchel J., Buffière J.
X-Ray Tomography in Material Science. 2000.

[MAI 07] Maire E., Colombo P., Adrien J., Babout L., Biasetto L.
Characterization of the morphology of cellular ceramics by 3D image processing of X-ray tomography. *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 27, n° 4, 2007, p. 1973–1981.

[MAR 07] Marconnet C.
Infuence de l'adhésion et de l'activité enzymatique du bio lm sur le comportement electrochimique des aciers inoxydables immergées en eaux de rivièere. Thèse de doctorat, 2007.

[MAR 08] Marsili E., Baron D., Shilkare I., Coursolle D., Gralnick J., Bond D.
Shewanella secretes flavins that mediate extracellular electron transfert. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 105, 2008, p. 3968–3973.

[MAR 11] Martin E.
Étude de la performance de piles à combustible microbiennes et l'effet des matériaux d'électrodes. Thèse de doctorat, 2011.

[MAR 17] Margaria V., Tommasi T., Pentassuglia S., Agostino V., Sacco A., Armato C., Chiodoni A., Schiliri T., Quaglio M.
Effects of pH variations on anodic marine consortia in a dual chamber microbial fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 42, n° 3, 2017, p. 1820–1829.

[MAS 06] Masse J. P., Salvo L., Rodney D., Bréchet Y., Bouaziz O.
Influence of relative density on the architecture and mechanical behaviour of a steel metallic wool. *Scripta Materialia*, vol. 54, 2006, p. 1379–1383.

[MAS 13a] Masse J. P., Barbier C., Salvo L., Bréchet Y., Bouaziz O., Bouvard D.
Mechanical and structural characterization of nonsintered and sintered steel wools by

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

x-ray tomography : Description of the techniques and validation on virtual materials. *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 28, n° 20, 2013, p. 2852–2860.

[MAS 13b] Masse J. P., Poquillon D.
Mechanical behavior of entangled materials with or without cross-linked fibers. *Scripta Materialia*, vol. 68, n° 1, 2013, p. 39–43.

[MAT 13] Mathuriya A. S.
Inoculum selection to enhance performance of a microbial fuel cell for electricity generation during wastewater treatment. *Environmental Technology*, vol. 34, n° 13-14, 2013, p. 1957–1964.

[MCD 11] McDougald D., Rice S., Barraud N., Steinberg P., Kjelleberg S.
Should we stay or should we go : mechanisms and ecological consequences for biofilm dispersal. *Nature Reviews Microbiology*, vol. 10, 2011, p. 39–50.

[MEH 09] Mehanna M., Basséguy R., Délia M. L., Bergel A.
Effect of Geobacter sulfurreducens on the microbial corrosion of mild steel, ferritic and austenitic stainless steels. *Corrosion Science*, vol. 51, 2009, p. 2596–2604.

[MEH 10] Mehanna M., Basséguy R., Délia M. L., Bergel A.
Geobacter sulfurreducens can protect 304L stainless steel against pitting in conditions of low electron acceptor concentrations. *Electrochemistry Communications*, vol. 12, 2010, p. 724–728.

[MEN 06] Menicucci J., Beyenal H., Marsili E., Demir G., Lewandowski Z., Veluchamy R. A., Demir G., Lewandowski Z.
Procedure for Determining Maximum Sustainable Power Generated by Microbial Fuel Cells. *Environ. Sci. Technol.*, vol. 40, n° 3, 2006, p. 1062–1068.

[MÉT 18] Métaux_Détail_Services
Composition chimique des inox. , 2018.

[MEZ 09] Mezeix L., Bouvet C., Huez J., Poquillon D.
Mechanical behavior of entangled fibers and entangled cross-linked fibers during compression. *Journal of Materials Science*, vol. 44, n° 14, 2009, p. 3652–3661.

[MID 09] Middaugh J., by Shaoan Cheng U., Liu W.
How to Make Cathodes with a Diffusion Layer for Single-Chamber Microbial Fuel Cells. , 2009.

[MIN 04] Min B., Logan B. E.
Continuous Electricity Generation from Domestic Wastewater and Organic Substrates in a Flat Plate Microbial Fuel Cell. *Environmental Science & Technology*, vol. 38, 2004, p. 5809–5814.

[MIN 05] Min B., Kim J., Oh S., Regan J. M., Logan B. E.
Electricity generation from swine wastewater using microbial fuel cells. *Water Research*, vol. 39, 2005, p. 4961–4968.

[MIN 08] Min B., Roman O., Angelidaki I.
Importance of temperature and anodic medium composition on microbial fuel cell (MFC) performance. *Biotechnology Letters*, vol. 30, 2008, p. 1213–1218.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

[MIS 16] Miskan M., Ismail M., Ghasemi M., Md Jahim J., Nordin D., Abu Bakar M. H.
Characterization of membrane biofouling and its effect on the performance of microbial fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 41, 2016, p. 543–552.

[MOO 05] Moon H., Chang I. S., Jang J. K., Kim B. H.
Residence time distribution in microbial fuel cell and its influence on COD removal with electricity generation. *Biochemical Engineering Journal*, vol. 27, 2005, p. 59–65.

[MOO 15] Moon J. M., Kondaveeti S., Lee T. H., Song Y. C., Min B.
Minimum interspatial electrode spacing to optimize air-cathode microbial fuel cell operation with a membrane electrode assembly. *Bioelectrochemistry*, vol. 106, 2015, p. 263–267.

[MOR 10] More T. T., Ghangrekar M. M.
Improving performance of microbial fuel cell with ultrasonication pre-treatment of mixed anaerobic inoculum sludge. *Bioresource Technology*, vol. 101, n° 2, 2010, p. 562–567.

[MOR 11] Mortier E., Jager S., Gerdolle D., Dahoun A.
La microscopie électronique à balayage environnementale : application à l'observation des tissus dentaires minéralisés. *Actual. Odonto-Stomatol.*, vol. 255, 2011, p. 221–229.

[MUS 15] Mustakeem
Electrode materials for microbial fuel cells : Nanomaterial approach. *Materials for Renewable and Sustainable Energy*, vol. 4, n° 22, 2015.

[NAM 10] Nam J. Y., Kim H. W., Lim K. H., Shin H. S., Logan B. E.
Variation of power generation at different buffer types and conductivities in single chamber microbial fuel cells. *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 25, 2010, p. 1155–1159.

[NEV 00] Nevin K., Lovley D.
Lack of production of electron-shuttling compounds or solubilization of Fe(III) during reduction of insoluble Fe(III) oxide by geobacter metallireducens. *Applied and Environmental Microbiology*, vol. 66, n° 5, 2000, p. 2248–2251.

[NEV 08] Nevin K., Richter H., Covalla S., Johnson J., Woodard T., Orloff A., Jia H., Zhang M., Lovley D.
Power output and columbic efficiencies from biofilms of Geobacter sulfurreducens comparable to mixed community microbial fuel cells. *Environmental Microbiology*, vol. 10, 2008, p. 2505–2514.

[NIE 11] Nien P. C., Lee C. Y., Ho K. C., Adav S. S., Liu L., Wang A., Ren N., Lee D. J.
Power overshoot in two-chambered microbial fuel cell (MFC). *Bioresource Technology*, vol. 102, 2011, p. 4742–4746.

[OH 04] Oh S., Min B., Logan B. E.
Cathode performance as a factor in electricity generation in microbial fuel cells. *Environmental Science and Technology*, vol. 38, 2004, p. 4900–4904.

[OLI 16a] Oliot M., Etcheverry L., Bergel A.
Removable air-cathode to overcome cathode biofouling in microbial fuel cells. *Bioresource Technology*, vol. 221, 2016, p. 691–696.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

[OLI 16b] Oliot M., Galier S., Roux De Balmann H., Bergel A.
Ion transport in microbial fuel cells : key roles, theory and critical review. *Applied Energy*, vol. 183, 2016, p. 1682–1704.

[OLI 17a] Oliot M.
Bio-ingénierie pour les piles à combustible microbiennes. Thèse de doctorat, 2017.

[OLI 17b] Oliot M., Etcheverry L., Mosdale A., Basseguy R., Délia M.-L., Bergel A.
Separator electrode assembly (SEA) with 3-dimensional bioanode and removable air-cathode boosts microbial fuel cell performance. *Journal of Power Sources*, vol. 356, 2017, p. 389–399.

[OLI 17c] Oliot M., Etcheverry L., Mosdale R., Bergel A.
Microbial fuel cells connected in series in a common electrolyte underperform : Understanding why and in what context such a set-up can be applied. *Electrochimica Acta*, vol. 246, 2017, p. 879–889.

[ORA 06] Orazem M. E., Pébère N., Tribollet B.
Enhanced Graphical Representation of Electrochemical Impedance Data. *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 153, n° 4, 2006, p. B129–B136.

[ORA 13] Orazem M. E., Frateur I., Tribollet B., Vivier V., Marcelin S., Ere N., Bunge A. L., White E. A., Riemer D. P., Musiani M.
Dielectric Properties of Materials Showing Constant-Phase-Element (CPE) Impedance Response. *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 160, n° 6, 2013, p. 215–225.

[PAI 17] Paitier A.
Etude de la mise à l'échelle des Piles à Combustible Microbiennes : collecteurs de courant et hydrodynamique. Thèse de doctorat, 2017.

[PAN 06] Pandolfi D.
Caractérisation morphologique et physiologique de la biomasse des boues activées par analyse d'images. Thèse de doctorat, 2006.

[PAN 10] Pant D., Van Bogaert G., Diels L., Vanbroekhoven K.
A review of the substrates used in microbial fuel cells (MFCs) for sustainable energy production. *Bioresource Technology*, vol. 101, n° 6, 2010, p. 1533–1543.

[PAN 16] Pandey P., Shinde V. N., Deopurkar R. L., Kale S. P., Patil S. A., Pant D.
Recent advances in the use of different substrates in microbial fuel cells toward wastewater treatment and simultaneous energy recovery. *Applied Energy*, vol. 168, 2016, p. 706–723.

[PAR 00] Park H. D., Zeikus J. G.
Electricity generation in microbial fuel cells using neutral red as an electronophore. *Applied and Environmental Microbiology*, vol. 66, 2000, p. 1292–1297.

[PAR 02] Park D., Zeikus J.
Impact of electrode composition on electricity generation in a single-compartment fuel cell using Shewanella putrefaciens. *Applied Microbiology and Biotechnology*, vol. 59, n° 1, 2002, p. 58–61.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

[PAS 16] Pasternak G., Greenman J., Ieropoulos I.
Regeneration of the power performance of cathodes affected by biofouling. *Applied Energy*, vol. 173, 2016, p. 431–437.

[PEN 16] Peng X., Chen S., Liu L., Zheng S., Li M.
Modified stainless steel for high performance and stable anode in microbial fuel cells. *Electrochimica Acta*, vol. 194, 2016, p. 246–252.

[PHA 04] Pham T. H., Jang J. K., Chang I. S., Kim B. H.
Improvement of cathode reaction of a mediatorless microbial fuel cell. *Journal of Microbiology and Biotechnology*, vol. 14, n° 2, 2004, p. 324–329.

[POC 12a] Pocaznoi D.
Optimisation d'anodes microbiennes à partir de lixiviat de sol pour la conception de piles à combustible microbiennes. Thèse de doctorat, 2012.

[POC 12b] Pocaznoi D., Calmet A., Etcheverry L., Erable B., Bergel A.
Stainless steel is a promising electrode material for anodes of microbial fuel cells. *Energy and Environmental Science*, vol. 5, n° 11, 2012, p. 9645–9652.

[POC 12c] Pocaznoi D., Erable B., Delia M.-L., Bergel A.
Ultra microelectrodes increase the current density provided by electroactive biofilms by improving their electron transport ability. *Energy & Environmental Science*, vol. 5, 2012, p. 5287–5296.

[POC 12d] Pocaznoi D., Erable B., Etcheverry L., Delia M. L., Bergel A.
Forming microbial anodes under delayed polarisation modifies the electron transfer network and decreases the polarisation time required. *Bioresource Technology*, vol. 114, 2012, p. 334–341.

[POQ 05] Poquillon D., Viguier B., Andrieu F.
Experimental data about mechanical behaviour during compression tests for various. , 2005.

[POQ 07] Poquillon D., Viguier B., Andrieu E.
Compression de fibres enchevêtrées calibrées en nylon et aluminium. Expériences et modélisations. *18ème Congrès Français de Mécanique*, 2007.

[POT 11] Potter M. C.
Electrical Effects Accompanying the Decomposition of Organic Compounds. *Proceedings of the Royal Society of London*, vol. 84, 1911, p. 260–276.

[PU 14] Pu L., Li K., Chen Z., Zhang P., Zhang X., Fu Z.
Silver electrodeposition on the activated carbon air cathode for performance improvement in microbial fuel cells. *Journal of Power Sources*, vol. 268, 2014, p. 476–481.

[PUI 10] Puig S., Serra M., Coma M., Cabré M., Balaguer M. D., Colprim J.
Effect of pH on nutrient dynamics and electricity production using microbial fuel cells. *Bioresource Technology*, vol. 101, n° 24, 2010, p. 9594–9599.

[QIA 09] Qian F., Baum M., Gu Q., Morse D.
A 1.5 μL microbial fuel cell for on-chip bioelectricity generation. *Lab on a Chip*, vol. 9, n° 21, 2009, p. 3076–3081.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

[RAB 03] Rabaey K., Lissens G., Siciliano S. D. S., Verstraete W.
A microbial fuel cell capable of converting glucose to electricity at high rate and efficiency. *Biotechnology Letters*, vol. 25, 2003, p. 1531–1535.

[RAB 04] Rabaey K., Boon N., Siciliano S. D., Verstraete W., Verhaege M.
Biofuel Cells Select for Microbial Consortia That Self-Mediate Electron Transfer Biofuel Cells Select for Microbial Consortia That Self-Mediate Electron Transfer. *Applied and environmental microbiology*, vol. 70, n° 9, 2004, p. 5373–5382.

[RAB 05a] Rabaey K., Boon† N., Höfte M., Verstraete W.
Microbial Phenazine Production Enhances Electron Transfer in Biofuel Cells. *Environmental Science & Technology*, vol. 39, n° 9, 2005, p. 3401–3408.

[RAB 05b] Rabaey K., Ossieur W., Verhaege M., Verstraete W.
Continuous microbial fuel cells convert carbohydrates to electricity. *Water Science and Technology*, vol. 52, 2005, p. 515–523.

[RAB 08] Rabaey K., Read S. T., Clauwaert P., Freguia S., Bond P. L., Blackall L. L., Keller J.
Cathodic oxygen reduction catalyzed by bacteria in microbial fuel cells. *The ISME Journal*, vol. 21, n° 10, 2008, p. 519–527.

[RAB 10] Rabaey K., Angenent L., Schröder U., Keller J.
Bioelectrochemical Systems : from extracellular electron transfert to biotechnological application. 2010.

[RAH 11] Rahimnejad M., Ghoreyshi A. A., Najafpour G., Jafary T.
Power generation from organic substrate in batch and continuous flow microbial fuel cell operations. *Applied Energy*, vol. 88, 2011, p. 3999–4004.

[RAH 12] Rahimnejad M., Ghoreyshi A. A., Najafpour G. D., Younesi H., Shakeri M.
A novel microbial fuel cell stack for continuous production of clean energy. *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 37, 2012, p. 5992–6000.

[RAM 13] Ramaswamy R. P., Sekar N., Ramasamy R. P.
Electrochemical Impedance Spectroscopy for Microbial Fuel Cell Characterization. *Microbial & Biochemical Technology*, vol. 6, 2013.

[REG 05] Reguera G., McCarthy K., Mehta T., Nicoll J., Tuominen M., Lovley D.
Extracellular electron transfer via microbial nanowires. *Nature*, vol. 435, 2005, p. 1098–1101.

[REI 01] Reimers C., Tender L. M., Fertig S., Wang W.
Harvesting Energy from the Marine Sediment−Water Interface. *Environnemental Science and Technologie*, vol. 35, n° 1, 2001, p. 192–195.

[REN 16] Ren H., Tian H., Gardner C., Ren T., Chae J.
A miniaturized microbial fuel cell with three-dimensional graphene macroporous scaffold anode demonstrating a record power density of over 10,000 W m(-3). *The Royal Society of Chemistry*, vol. 8, 2016, p. 3539–3547.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

[RIM 14] Rimboud M., Pocaznoi D., Erable B., Bergel A.
Electroanalysis of microbial anodes for bioelectrochemical systems : basics, progress and perspectives. *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 16, 2014, p. 16349–16366.

[RIN 08] Rinaldi A., Mecheri B., Garavaglia V., Licoccia S., Di Nardo P., Traversa E.
Engineering materials and biology to boost performance of microbial fuel cells : a critical review. *Energy & Environmental Science*, vol. 1, 2008, p. 417–429.

[RIS 08] Rismani-Yazdi H., Carver S. M., Christy A. D., Tuovinen O. H.
Cathodic limitations in microbial fuel cells : An overview. *Journal of Power Sources*, vol. 180, 2008, p. 683–694.

[ROD 15] Rodney D., Gadot B., Riu Martinez O., Rolland Du Roscoat S., Orgéas L.
Reversible dilatancy in entangled single- wire materials. *Nature materials*, vol. 15, 2015, p. 72–77.

[ROZ 06] Rozendal R., Hamelers H., Buisman C.
Effects of membrane cation transport on pH and microbial fuel cell performance. *Environmental Science & Technology*, vol. 40, n° 17, 2006, p. 5206–5211.

[ROZ 08] Rozendal R., Hamelers H. V. H., Rabaey K., Keller J., Buisman C. C. J.
Towards practical implementation of bioelectrochemical wastewater treatment. *Trends in Biotechnology*, vol. 26, n° 8, 2008, p. 450–459.

[SAB 17] Saboe P., Conte E., Farell M., Bazan G., Kumar M.
Biomimetic and bioinspired approaches for wiring enzymes to electrode interfaces. *Energy & Environmental Science*, vol. 10, 2017, p. 14–42.

[San 06] Santana Rodríguez J. J., Santana Hernández F. J., González González J. E.
Comparative study of the behaviour of AISI 304 SS in a natural seawater hopper, in sterile media and with SRB using electrochemical techniques and SEM. *Corrosion Science*, vol. 48, 2006, p. 1265–1278.

[SAN 13a] Santoro C., Babanovac S., Atanassovc P., Li B., Ieropoulos I., Cristianie P.
High Power Generation by a Membraneless Single Chamber Microbial Fuel Cell (SCMFC) Using Enzymatic Bilirubin Oxidase (BOx) Air-Breathing Cathode. *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 160, n° 10, 2013, p. H720–H726.

[SAN 13b] Santoro C., Cremins M., Pasaogullari U., Guilizzoni M., Casalegno A., Mackay A., Li B.
Evaluation of Water Transport and Oxygen Presence in Single Chamber Microbial Fuel Cells with Carbon-Based Cathodes. *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 160, n° 7, 2013, p. G3128–G3134.

[SAN 13c] Santoro C., Ieropoulos I., Greenman J., Cristiani P., Vadas T., Mackay A., Li B.
Power generation and contaminant removal in single chamber microbial fuel cells

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

(SCMFCs) treating human urine. *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 38, 2013, p. 11543–11551.

[SAN 15] Santini M., Guilizzoni M., Lorenzi M., Atanassov P., Marsili E., Fest-Santini S., Cristiani P., Santoro C.
Three-dimensional X-ray microcomputed tomography of carbonates and biofilm on operated cathode in single chamber microbial fuel cell. *Biointerphases*, vol. 10, n° 3, 2015, page 031009.

[SAN 17] Santoro C., Arbizzani C., Erable B., Ieropoulos I.
Microbial fuel cells : From fundamentals to applications. A review. *Journal of Power Sources*, vol. 356, 2017, p. 225–244.

[SCH 07] Schroder U.
Anodic electron transfer mechanisms in microbial fuel cells and their energy efficiency. *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 9, 2007, p. 2619–2629.

[SEV 15] Sevda S., Chayambuka K., Sreekrishnan T. R., Pant D., Dominguez-Benetton X.
A comprehensive impedance journey to continuous microbial fuel cells. *Bioelectrochemistry*, vol. 106, 2015, p. 159–166.

[SHE 94] Shen H., Wang Y.
Modeling hexavalent chromium reduction in escherichia coli 33456. *Biotechnology and Bioengineering*, vol. 43, 1994, p. 293–300.

[SHU 04] Shukla A., Suresh P., Berchmans S., Rajendran
Biological fuel cells and their applications. *Current Science*, vol. 87, 2004, p. 455–468.

[SMI 18] Smida H., Lebègue E., Bergamini J. F., Barrière F., Lagrost C.
Reductive electrografting of in situ produced diazopyridinium cations : Tailoring the interface between carbon electrodes and electroactive bacterial films. *Bioelectrochemistry*, vol. 120, 2018, p. 157–165.

[SON 13] Sonawane J. M., Gupta A., Ghosh P. C.
Multi-electrode microbial fuel cell (MEMFC) : A close analysis towards large scale system architecture. *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 38, n° 12, 2013, p. 5106–5114.

[SON 15] Songhe Z., Yuxin H., Bing H.
Effects of Three Types of Separator Membranes on the Microbial Fuel Cells Performance. *International Conference on Mechatronics, Electronic, Industrial and Control Engineering*, 2015.

[SON 17] Sonawane J. M., Yadav A., Ghosh P. C., Adeloju S. B.
Recent advances in the development and utilization of modern anode materials for high performance microbial fuel cells. *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 90, 2017, p. 558–576.

[SON 18] Sonawane J. M., Patil S. A., Ghosh P. C., Adeloju S. B.
Low-cost stainless-steel wool anodes modified with polyaniline and polypyrrole for high-performance microbial fuel cells. *Journal of Power Sources*, vol. 379, 2018, p. 103–114.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

[STE 08] Stewart P., Franklin M.
Physiological heterogeneity in biofilms. *Nature Reviews Microbiology*, vol. 6, 2008, p. 199–210.

[SUC 94] Suci P., Mittelman M., Yu F., Geesey G.
Investigation of ciprofloxacin penetration into Pseudomonas aeruginosa biofilms. *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*, vol. 38, n° 9, 1994, p. 2125–2133.

[SUN 09] Sun J., Hu Y., Bi Z., Cao Y.
Improved performance of air-cathode single-chamber microbial fuel cell for wastewater treatment using microfiltration membranes and multiple sludge inoculation. *Journal of Power Sources*, vol. 187, 2009, p. 471–479.

[SUN 14] Sun G., Thygesen A., Ale M. T., Mensah M., Poulsen F. W., Meyer A. S.
The significance of the initiation process parameters and reactor design for maximizing the efficiency of microbial fuel cells. *Applied Microbiology and Biotechnology*, vol. 98, n° 6, 2014, p. 2415–2427.

[SUN 16] Sun G., Thygesen A., Meyer A.
Cathode Assessment for Maximizing Current Generation in Microbial Fuel Cells Utilizing Bioethanol Effluent as Substrate. *Energies*, vol. 9, 2016, p. 388–399.

[SUN 17] Sun Y., Dai Y., Duan Y., Xu X., Lv Y., Yang L., Zou J.
Biofouling inhibition on nano-silver/ferrous sulfide/partly-graphitized carbon cathode with enhanced catalytic activity and durability for microbial fuel cells. *Carbon*, vol. 119, 2017, p. 394–402.

[TAH 13] Taheri P., Mansouri A., Schweitzer B., Yazdanpour M., Bahrami M.
Electrical Constriction Resistance in Current Collectors of Large-Scale Lithium-Ion Batteries. *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 160, n° 10, 2013, p. A1731–A1740.

[TAN 09] Tan Q., Liu P., Du C., Wu L., He G.
Mechanical behaviors of quasi-ordered entangled aluminum alloy wire material. *Materials Science and Engineering A*, vol. 527, 2009, p. 38–44.

[TAO 11] Tao H. C., Liang M., Li W., Zhang L. J., Ni J. R., Wu W. M.
Removal of copper from aqueous solution by electrodeposition in cathode chamber of microbial fuel cell. *Journal of Hazardous Materials*, vol. 189, 2011, p. 186–192.

[TER 07] Ter H. a., Hamelers H. V., Buisman C. J.
Microbial fuel cell operation with continuous biological ferrous iron oxidation of the catholyte830. *Environmental Science & Technology*, vol. 41, n° 11, 2007, p. 4130–4134.

[Ter 11] Ter Heijne A., Schaetzle O., Gimenez S., Fabregat-Santiago F., Bisquert J., Strik D. P., Barrière F., Buisman C. J., Hamelers H. V.
Identifying charge and mass transfer resistances of an oxygen reducing biocathode. *Energy and Environmental Science*, vol. 4, n° 12, 2011, p. 5035–5043.

[THA 77a] Thauer R. K., Jungermann K.
Energy Conservation in Chemotrophic Anaerobic bacteria. *Bacteriological reviews*, vol. 41, 1977, p. 100–180.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

[THA 77b] Thauer R., Jungermann K., Decker K.
Energy-conservation in chemotropic anaerobic bacteria. *Bacteriological reviews*, vol. 41, 1977, p. 100–180.

[THO 09] Thompson P.
Dynamo-Electric Machinery ; A Manual for Students of Electrotechnics. 2009.

[THO 13] Thomas Y. R. J., Picot M., Carer A., Berder O., Sentieys O., Barrière F.
A single sediment-microbial fuel cell powering a wireless telecommunication system. *Journal of Power Sources*, vol. 241, 2013, p. 703–708.

[THU 85] Thurston C., Bennetto H., Delannay G., Mason J., Roller S., Stirling J.
Glucose metabolism in a Microbial Fuel Cell. Stoechiometry of product formation in a thionine-mediated proteus vulgaris fuel cell and its relation to Coulombic yields. *Microbiology*, vol. 131, 1985, p. 1393–1401.

[TOL 98] Toll S.
Packing mechanics of fiber reinforcements. *Polymer Engineering and Science*, vol. 38, n° 8, 1998, p. 1337–1350.

[TOM 16] Tommasi T., Sacco A., Armato C., Hidalgo D., Millone L., Sanginario A., Tresso E., Schilirò T., Pirri C. F.
Dynamical analysis of microbial fuel cells based on planar and 3D-packed anodes. *Chemical Engineering Journal*, vol. 288, 2016, p. 38–49.

[TOR 08] Torres C. I., Marcus A. K., Rittmann B. E.
Proton transport inside the biofilm limits electrical current generation by anode-respiring bacteria. *Biotechnology and Bioengineering*, vol. 100, n° 5, 2008, p. 872–881.

[TOR 09] Torres C., Krajmalnik-Brown R., Parameswaran P., Kato Marcus A., Wanger G., Gorby Y., Rittmann B.
Selecting Anode-Respiring Bacteria Based on Anode Potential : Phylogenetic, Electrochemical, and Microscopic Characterization. *Environmental Science and Technology*, vol. 43, n° 24, 2009, p. 9519–9524.

[TRE 17] Tremouli A., Martinos M., Lyberatos G.
The Effects of Salinity, pH and Temperature on the Performance of a Microbial Fuel Cell. *Waste and Biomass Valorization*, vol. 8, n° 6, 2017, p. 2037–2043.

[UCA 17] Ucar D., Zhang Y., Angelidaki I.
An Overview of Electron Acceptors in Microbial Fuel Cells. *Frontiers in Microbiology*, vol. 8, 2017, page 643.

[UGI 18] Ugitech
http ://www.uginox.com/fr/node/108. , 2018.

[UPA 10] Upadhyayula V. K., Gadhamshetty V.
Appreciating the role of carbon nanotube composites in preventing biofouling and promoting biofilms on material surfaces in environmental engineering : A review. *Biotechnology Advances*, vol. 28, n° 6, 2010, p. 802–816.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

[URÍ 12] Uría N., Sánchez D., Mas R., Sánchez O., Muñoz F. X., Mas J.
Effect of the cathode/anode ratio and the choice of cathode catalyst on the performance of microbial fuel cell transducers for the determination of microbial activity. *Sensors and Actuators, B : Chemical*, vol. 170, 2012, p. 88– 94.

[Van 46] Van Wyk C. M.
Note on the compressibility of wool. *Journal of the Textile Institute Transactions*, vol. 37, n° 12, 1946, p. T285–T292.

[VEL 11] Velasquez-Orta S. B., Yu E., Katuri K. P., Head I. M., Curtis T. P., Scott K.
Evaluation of hydrolysis and fermentation rates in microbial fuel cells. *Applied Microbiology and Biotechnology*, vol. 90, n° 2, 2011, p. 789–798.

[WAG 09] Wagner R. C., Regan J. M., Oh S. E., Zuo Y., Logan B. E.
Hydrogen and methane production from swine wastewater using microbial electrolysis cells. *Water Research*, vol. 43, 2009, p. 1480–1488.

[WAG 10] Wagner R. C., Call D. F., Logan B. E.
Optimal set anode potentials vary in bioelectrochemical systems. *Environmental Science and Technology*, vol. 44, n° 16, 2010, p. 6036–6041.

[WAN 11] Wang Z., Lim B., Choi C.
Removal of Hg2+ as an electron acceptor coupled with power generation using a microbial fuel cell. *Bioresource Technology*, vol. 102, n° 10, 2011, p. 6304–6307.

[WAN 13] Wang Z., Zheng Y., Xiao Y., Wu S., Wu Y., Yang Z., Zhao F.
Analysis of oxygen reduction and microbial community of air-diffusion biocathode in microbial fuel cells. *Bioresource Technology*, vol. 144, 2013, p. 74–79.

[WAN 17] Wang Z., Mahadevan G. D., Wu Y., Zhao F.
Progress of air-breathing cathode in microbial fuel cells. *Journal of Power Sources*, vol. 356, 2017, p. 245–255.

[WAT 08] Watanabe K.
Recent Developments in Microbial Fuel Cell Technologies for Sustainable Bioenergy. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, vol. 106, n° 6, 2008, p. 528–536.

[WAT 11] Watson V. J., Logan B. E.
Analysis of polarization methods for elimination of power overshoot in microbial fuel cells. *Electrochemistry Communications*, vol. 13, 2011, p. 54–56.

[WEI 11] Wei J., Liang P., Huang X.
Recent progress in electrodes for microbial fuel cells. *Bioresource Technology*, vol. 102, 2011, p. 9335–9344.

[WEI 12] Wei L., Han H., Shen J.
Effects of cathodic electron acceptors and potassium ferricyanide concentrations on the performance of microbial fuel cell. *International journal of hydrogen energy*, vol. 37, 2012, p. 12980–12986.

[WEI 13] Wei B., Tokash J. C., Zhang F., Kim Y., Logan B. E.
Electrochemical analysis of separators used in single-chamber, air-cathode microbial fuel cells. *Electrochimica Acta*, vol. 89, 2013, p. 45– 51.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

[WIN 11a] Winfield J., Ieropoulos I., Greenman J., Dennis J.
Investigating the effects of fluidic connection between microbial fuel cells. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, vol. 34, n° 4, 2011, p. 477–484.

[WIN 11b] Winfield J., Ieropoulos I., Greenman J., Dennis J.
The overshoot phenomenon as a function of internal resistance in microbial fuel cells. *Bioelectrochemistry*, vol. 81, n° 1, 2011, p. 22–27.

[WU 11] Wu G., More K. L., Johnston C. M., Zelenay P.
High-Performance Electrocatalysts for Oxygen Reduction Derived from Polyaniline, Iron, and Cobalt. *Science*, vol. 332, 2011, p. 443–447.

[XIA 12] Xiao L., Damien J., Luo J., Jang H. D., Huang J., He Z.
Crumpled graphene particles for microbial fuel cell electrodes. *Journal of Power Sources*, vol. 208, 2012, p. 187–192.

[XIE 12a] Xie X., Ye M., Hu L., Liu N., McDonough J. R., Chen W., Alshareef H. N., Criddle C. S., Cui Y.
Carbon nanotube-coated macroporous sponge for microbial fuel cell electrodes. *Energy and Environmental Science*, vol. 5, n° 1, 2012, p. 5265–5270.

[XIE 12b] Xie X., Yu G., Liu N., Bao Z., Criddle C. S., Cui Y.
Graphene-sponges as high-performance low-cost anodes for microbial fuel cells. *Energy and Environmental Science*, vol. 5, 2012, p. 6862–6866.

[XIE 15] Xie X., Criddle C., Cui Y.
Design and fabrication of bioelectrodes for microbial bioelectrochemical systems. *Energy and Environmental Science*, vol. 8, n° 12, 2015, p. 3418–3441.

[YI 09] Yi H., Nevin K. P., Kim B.-C., Franks A. E., Klimes A., Tender L. M., Lovley D. R.
Selection of a variant of Geobacter sulfurreducens with enhanced capacity for current production in microbial fuel cells. *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 24, n° 12, 2009, p. 3498–3503.

[YU 17] Yu Y. Y., Zhai D. D., Si R. W., Sun J. Z., Liu X., Yong Y. C.
Three-dimensional electrodes for high-performance bioelectrochemical systems. *International Journal of Molecular Sciences*, vol. 18, n° 90, 2017.

[YUA 13a] Yuan S., Liang B., Zhao Y., Pehkonen S. O.
Surface chemistry and corrosion behaviour of 304 stainless steel in simulated seawater containing inorganic sulphide and sulphate-reducing bacteria. *Corrosion Science*, vol. 74, 2013, p. 353–366.

[YUA 13b] Yuan Y., Zhou S., Tang J.
In situ investigation of cathode and local biofilm microenvironments reveals important roles of OH- and oxygen transport in microbial fuel cells. *Environmental Science and Technology*, vol. 47, 2013, p. 4911–4917.

[ZHA 06] Zhao F., Harnisch F., Schröder U., Scholz F., Bogdanoff P., Herrmann I., Schroder U.
Challenges and Constraints of Using Oxygen Cathodes in Microbial Fuel Cells. *Environmental Science & Technology*, vol. 40, n° 17, 2006, p. 5193–5199.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

[ZHA 09a] Zhang F., Cheng S., Pant D., Bogaert G. V., Logan B. E.
Power generation using an activated carbon and metal mesh cathode in a microbial fuel cell. *Electrochemistry Communications*, vol. 11, 2009, p. 2177–2179.

[ZHA 09b] Zhang L.
Manganese dioxide as an alternative cathodic catalyst to platinum in microbial fuel cells. *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 9, n° 7, 2009, p. 1730–1734.

[ZHA 09c] Zhao S., Zhang B., Du S.
Probabilistic modeling of transient heat transfer and assessment of thermal reliability of fibrous insulation under aerodynamic heating conditions. *International Journal of Thermal Sciences*, vol. 48, n° 7, 2009, p. 1302–1310.

[ZHA 10] Zhang X., Cheng S., Huang X., Logan B. E.
The use of nylon and glass fiber filter separators with different pore sizes in air-cathode single-chamber microbial fuel cells. *Energy & Environmental Science*, vol. 3, 2010, p. 659–664.

[ZHA 11a] Zhang F., Pant D., Logan B. E.
Long-term performance of activated carbon air cathodes with different diffusion layer porosities in microbial fuel cells. *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 30, 2011, p. 49–55.

[ZHA 11b] Zhang L., Zhu X., Li J., Liao Q., Ye D.
Biofilm formation and electricity generation of a microbial fuel cell started up under different external resistances. *Journal of Power Sources*, vol. 196, n° 15, 2011, p. 6029–6035.

[ZHA 12] Zhang Y., Sun J., Hu Y., Li S., Xu Q.
Bio-cathode materials evaluation in microbial fuel cells : A comparison of graphite felt, carbon paper and stainless steel mesh materials. *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 37, 2012, p. 16935–16942.

[ZHA 13] Zhang F., Xia X., Luo Y., Sun D., Call D. F., Logan B. E.
Improving startup performance with carbon mesh anodes in separator electrode assembly microbial fuel cells. *Bioresource Technology*, vol. 133, 2013, p. 74–81.

[ZHA 15] Zhang X., He W., Ren L., Stager J., Evans P. J., Logan B. E.
COD removal characteristics in air-cathode microbial fuel cells. *Bioresource Technology*, vol. 176, 2015, p. 23–31.

[ZHA 18] Zhang Y., Yang W., Fu Q., Li J., Zhu X., Liao Q.
Performance optimization of microbial fuel cells using carbonaceous monolithic air-cathodes. *International Journal of Hydrogen Energy*, , 2018, p. 1–7.

[ZHE 15] Zheng S., Yang F., Chen S., Liu L., Xiong Q., Yu T., Zhao F., Schröder U., Hou H.
Binder-free carbon black/stainless steel mesh composite electrode for high-performance anode in microbial fuel cells. *Journal of Power Sources*, vol. 284, 2015, p. 252–257.

[ZHO 11] Zhou M., Chi M., Luo J., He H., Jin T.
An overview of electrode materials in microbial fuel cells. *Journal of Power Sources*, vol. 196, 2011, p. 4427–4435.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

[ZHU 12a] Zhuang L., Yuan Y., Wang Y., Zhou S.
Long-term evaluation of a 10-liter serpentine-type microbial fuel cell stack treating brewery wastewater. *Bioresource Technology*, vol. 123, 2012, p. 406–412.

[ZHU 12b] Zhuang L., Zheng Y., Zhou S., Yuan Y., Yuan H., Chen Y.
Scalable microbial fuel cell (MFC) stack for continuous real wastewater treatment. *Bioresource Technology*, vol. 106, 2012, p. 82–88.

[ZHU 13] Zhu X., Tokash J. C., Hong Y., Logan B. E.
Controlling the occurrence of power overshoot by adapting microbial fuel cells to high anode potentials. *Bioelectrochemistry*, vol. 90, 2013, p. 30–35.

[ZHU 14] Zhu H., Wang H., Li Y., Bao W., Fang Z., Preston C., Vaaland O., Ren Z., Hu L.
Lightweight, conductive hollow fibers from nature as sustainable electrode materials for microbial energy harvesting. *Nano Energy*, vol. 10, 2014, p. 268–276.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés

FOLIO ADMINISTRATIF

THÈSE DE L'UNIVERSITE DE LYON OPERÉE AU SEIN DE L'INSA LYON

NOM : PAPILLON

DATE de SOUTENANCE : le 9 novembre 2018

Prénom : Justine

TITRE : Fabrication, caractérisation et intégration de matériaux innovants pour électrodes de piles à combustible microbiennes

NATURE : Doctorat

Numéro d'ordre : 2018LYSEI080

École doctorale : ED 34 Matériaux de Lyon

Spécialité : Matériaux

RÉSUMÉ :

Les Piles À Combustible Microbiennes (PACMs) permettent de convertir directement en électricité une partie de l'énergie contenue dans des substrats biodégradables et ce, grâce à la formation d'un biofilm électroactif à la surface de leur anode. Solutions de grapillage énergétique d'avenir, ces systèmes bioélectrochimiques pourraient ainsi, à titre d'exemple, servir à l'alimentation autonome de capteurs en zone isolée ou être plus généralement implantés au sein de stations d'épuration.

Néanmoins, après maintenant une vingtaine d'années de développement, les performances des PACMs ont tendance à stagner. La solution fréquemment retenue pour améliorer leurs résultats est de développer de nouveaux matériaux d'anode en optimisant leur structure ou leur surface mais très souvent en négligeant les critères de longévité, de prix et de transposabilité à une échelle industrielle, essentiels pour cette application.

L'objectif de cette étude est de proposer des anodes performantes, avec un procédé de fabrication simple, bon marché et stables dans le temps.

Constituées de monofilaments d'acier inoxydable 304L enchevêtrés, les anodes que nous développons ont été dans un premier temps caractérisées mécaniquement (par compression œdométrique) et d'un point de vue microstructural (par tomographie à rayons X).

Puis, leur intégration au sein de prototypes de PACMs inoculés avec des boues activées a permis de mesurer l'influence de divers paramètres architecturaux de la pile (distance inter-électrodes, surface d'électrodes, ...) et de l'anode (taille de pores, diamètre de fil, ...) sur les performances électriques, avec comme objectif principal de maximiser leur surface spécifique tout en limitant leur colmatage.

Des mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique ont également été réalisées afin d'étudier plus en détail les différents phénomènes électrochimiques entrant en jeu.

Ces anodes 3D inédites s'avèrent prometteuses car elles ont permis d'obtenir des densités de puissance de l'ordre de 200 mW/m² avec un coût d'électrode, comparativement à la littérature, considérablement diminué.

MOTS-CLÉS : Piles À Combustible Microbiennes, matériau d'électrode, anode 3D, acier inoxydable.

Laboratoires de recherche : MATEIS - UMR CNRS 5510
INSA de Lyon
25, avenue Jean Capelle
69 621 VILLEURBANNE Cedex

Laboratoire Ampère – UMR CNRS 5005
École Centrale de Lyon
36, avenue Guy de Collongue
69 130 Écully

Directeurs de thèse : Éric MAIRE (MATEIS) et Olivier ONDEL (Ampère)

Président de jury :

Composition du jury :

BARRIÈRE, Frédéric	Maître de conférences	Université de Rennes 1	Rapporteur
BERGEL, Alain	Directeur de recherche CNRS	INP Toulouse	Rapporteur
MAIRE, Éric	Directeur de recherche CNRS	INSA de Lyon	Directeur de thèse
ONDEL, Olivier	Maître de conférences	École Centrale de Lyon	Co-encadrant de thèse
TER-OVANESSIAN Benoît	Maître de conférences	INSA de Lyon	Invité
TINGRY, Sophie	Directrice de recherche CNRS	Université de Montpellier	Examinatrice

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2018LYSEI080/these.pdf
© [J. Papillon], [2018], INSA Lyon, tous droits réservés