

Rapport de Soutenance de PE  
**PE n°88 : Pile à combustible  
microbienne**

Laboratoire Ampère

**Elèves**

Antoni Pierre  
Averoux Cédric  
Béasse Suzie  
de Boisset Pierrick  
Revellat Christian

**Tuteur**

Naoufel Haddour

**Chargé d'expression et organisation**

Baptiste Celle

**Chargé de Gestion de projet**

Bertrand Houx

## Résumé

Les problématiques énergétiques sont des enjeux majeurs de la société actuelle. Le PE n°88 s'inscrit dans la dynamique des recherches menées sur les solutions alternatives et renouvelables pour produire de l'énergie. En effet ce projet d'étude s'intéresse aux piles à combustibles microbiennes, qui permettent de produire de l'électricité à partir d'effluents organiques et ce grâce à des bactéries. L'objectif initial de ce projet était de poursuivre l'étude menée l'an passé par les membres du PE n°89 afin d'améliorer le réacteur qu'ils avaient élaboré et de l'intégrer au sein de la station expérimentale de la Feysine. Cependant, suite à une réunion de travail réalisée avec le centre de recherche IRSTEA, cet objectif a évolué pour aboutir à la conception d'un nouveau prototype dont l'architecture puisse permettre l'intégration en station. L'architecture retenue, pensée sous la forme de modules, permet également d'adapter l'énergie en sortie du réacteur.

Des expériences réalisées à l'aide de piles à combustible de laboratoire avec divers effluents et matériaux ont été menées afin de déterminer l'emplacement optimal de la pile au sein de la station, et de sélectionner les matériaux des électrodes. C'est ainsi que nous avons décidé de placer notre réacteur dans le bassin de décantation primaire de la station. Deux matériaux d'anodes se sont démarqués suite à ces expériences, à savoir le tissu de carbone et l'acier inoxydable.

La pile a ensuite été construite puis installée dans le hall de la station expérimentale de la Feysine. Là diverses expériences ont été réalisées afin de déterminer les paramètres tels que la distance inter-électrode ou bien les matériaux d'anode permettant une efficacité maximale du réacteur. On trouve ainsi que la distance optimale entre les électrodes est de 16mm. Le matériau d'anode le plus performant avec des effluents de station d'épuration est le tissu de carbone. On obtient avec ce matériau une tension à vide de 0,7 V.

Enfin le prototype a été caractérisé au laboratoire Ampère afin de pouvoir comparer ses performances avec celles de la littérature ainsi que celles du prototype conçu l'an passé par le PE 89.

L'ensemble des essais s'est révélé concluant puisque le réacteur obtenu possède une densité de puissance maximale trois cents fois supérieure à celle obtenue par le prototype de l'an dernier, c'est-à-dire 110mW/m<sup>2</sup>. La géométrie et l'architecture du prototype sont donc pertinentes même si des améliorations, concernant notamment le système de maintien des électrodes, sont envisageables.

Par la suite, un procédé de récupération et d'adaptation d'énergie a été proposé afin de pouvoir alimenter un appareil avec la pile.

Ce projet d'étude a également bénéficié d'une certaine ouverture sur le monde extérieur. En effet un article scientifique rédigé par Naoufel Haddour et Agathe Paitier ainsi que par l'équipe du projet 88 portant sur le prototype va faire suite à ce projet. De plus grâce à ce PE une collaboration a été initiée entre le laboratoire Ampère et l'IRSTEA afin de permettre aux doctorants d'installer leurs réacteurs dans le hall expérimental.

## Remerciements

Ce projet d'étude sur la pile à combustible microbienne a été suivi pendant l'année scolaire 2014-2015 par de nombreuses personnes, et l'équipe qui a travaillé sur ce sujet a pu recevoir les conseils d'intervenants qualifiés.

C'est pourquoi nous souhaitons remercier en premier lieu Naoufel Haddour, qui a été à la fois le tuteur de l'équipe, le commanditaire du projet, et notre principal conseiller scientifique dans l'avancement de ce projet. Ses remarques tout au long de cette année nous ont permis d'orienter nos recherches et de revoir nos objectifs dans un cadre réaliste.

Nous remercions également le Laboratoire Ampère, dont Naoufel Haddour fait partie, pour la mise à disposition des locaux et des salles de manipulation, ainsi que pour le financement du prototype.

La réalisation pratique de notre prototype n'aurait pas eu lieu sans le concours de Richard Barthollet, qui a construit notre pile et a fixé les électrodes que nous avons fabriquées, et qui nous a fait bénéficier de ses idées pratiques dans ce processus.

L'aide apportée par Baptiste Celle et Bertrand Houx, respectivement Conseiller en Expression et Organisation, et Conseiller en Gestion de Projet, nous a été très précieuse, notamment en expression orale et en improvisation, pour le premier, et le suivi des objectifs et des délais pour le second. Nous les remercions de leurs conseils et de leurs remarques lors de nos deux Rendez-vous de Pilotage.

L'implantation de la pile sur la station expérimentale de la Feysine, en présence de Didier Coupet, technicien de la plate-forme, a été rendue possible par l'intervention de Jean-Pierre Canler, ingénieur-chercheur à l'IRSTEA (Institut National de Recherche en Sciences et Technologies pour l'Environnement et l'Agriculture), qui nous a fait bénéficier de ses nombreux avis sur les objectifs du projet.

Merci à Agathe Paitier, doctorante au Laboratoire Ampère, qui nous a très souvent apporté son aide dans nos manipulations, et dont le sujet de thèse sur le dimensionnement des piles à combustible microbienne lui a permis de partager avec nous quelques remarques.

Merci à Sébastien Cécillon, qui nous a dispensé la formation sécurité du Laboratoire Ampère, et qui nous a permis de manipuler.

## Table des matières

Résumé.....	2
Remerciements .....	3
Table des figures.....	6
I. Introduction.....	7
II. Contexte et objectifs .....	8
III. La pile à combustible microbienne .....	10
3.1. Notion de pile .....	10
3.2. Pile à combustible .....	10
3.3. Pile à combustible microbienne .....	11
IV. Conception de notre prototype .....	13
4.1. Mise en place du cahier des charges en partenariat avec l'IRSTEA .....	13
4.2. Choix des matériaux et des effluents .....	13
4.3. Architecture et géométrie de la pile .....	16
V. Réalisation de la pile.....	18
5.1. Fabrication des cathodes.....	18
5.2. Assemblage des blocs cathodiques et anodiques .....	20
Mise en place des cathodes .....	20
Montage des anodes .....	20
VI. Phase de tests du prototype .....	22
6.1. Dispositif expérimental.....	22
6.2. Expérimentations réalisées .....	23
Développement du biofilm et suivi de la tension aux bornes de la pile .....	23
Caractérisation des piles pour différentes distances inter-électrode .....	24
Mise en série et en parallèle des anodes .....	27
Rapport de surface .....	28
6.4. Analyse des résultats de la phase de tests du prototype.....	29
VII. Perspectives.....	31
Proposition d'un principe d'exploitation.....	31
Interface de récupération .....	31
Principe.....	31
Paramétrage .....	32
Dispositif de démonstration.....	33
VIII. Conclusion .....	34
Bibliographie.....	35
Annexe A : Lexique .....	36

Annexe B : Cahier des charges .....	38
Fonction principale :.....	38
Fonctions complémentaires : .....	38
Contraintes.....	38
Annexe C : Protocole de fabrication des cathodes [10] .....	39
Matériel :.....	39
Application de la couche de carbone (carbon base layer) .....	39
Application de la couche de diffusion (diffusion layer).....	39
Application de la couche catalytique (catalyst layer).....	40
Annexe D : Compte rendu de la caractérisation de la pile en laboratoire .....	41
Un outil de mesure utile : le potentiostat .....	41
Expériences.....	41
Annexe E : Protocole expérimental distance inter-électrode .....	47
Matériel :.....	47
Protocole .....	47
Attention .....	47
Appendice de gestion de projet .....	48
Le groupe de projet du PE n°88.....	48
Gestion du projet d'étude n°88 : Diagramme de Gant .....	48
Bilan du projet.....	49
Problèmes rencontrés au cours du projet et solutions apportées.....	49
Aspects positifs.....	49
Perspectives et horizons du projet.....	49
Checklist .....	51

## Table des figures

Figure 1 : Schéma de fonctionnement d'une station d'épuration [1].....	8
Figure 2 : Schéma de fonctionnement simplifié d'une pile [4] .....	10
Figure 3 : Schéma de fonctionnement d'une pile à hydrogène [6].....	11
Figure 4 : Schéma de fonctionnement d'une pile à combustible microbienne .....	12
Figure 5 : Pile réalisée par le groupe de PE n°89 l'an passé .....	13
Figure 6 : Petit réacteur avec anode en fil d'inox.....	14
Figure 7 : Densité de courant aux bornes des différentes biopiles.....	15
Figure 8 : Assemblage de deux modules de pile .....	16
Figure 9 : Cadre venant accueillir la plaque nécessaire pour diminuer la surface de cathode.....	17
Figure 10 : Structure en PVC de la pile .....	18
Figure 11 : Structure de la cathode à air .....	18
Figure 12 : Application de la couche de carbone .....	19
Figure 13 : Four utilisé pour la cuisson des cathodes.....	20
Figure 14 : Prototype assemblé.....	21
Figure 15 : Immersion de la pile dans le bac .....	22
Figure 16 : Schéma électrique du montage.....	22
Figure 17 : Dispositif d'acquisition Lascar EL-USB-4.....	23
Figure 18 : Dispositif expérimental et maintien de la pile .....	23
Figure 19 : Evolution de la tension aux bornes de la pile lors du développement du biofilm .....	24
Figure 20 : Courbe de polarisation de l'anode en inox.....	25
Figure 21 : Courbe de polarisation de l'anode en tissu de carbone.....	25
Figure 22: Schéma équivalent du prototype .....	26
Figure 23 : Courbe de puissance pour l'anode en acier inoxydable.....	27
Figure 24 : Courbe de puissance pour l'anode en tissu de carbone .....	27
Figure 25 : Courbes de polarisation des essais successifs avec et sans cache .....	28
Figure 26 : Processus d'exploitation.....	31
Figure 27: Convertisseur LTC3105.....	32

## I. Introduction

L'énergie tout comme l'eau est un des enjeux majeurs contemporains à notre époque. En effet, l'accroissement de la population, ainsi que le développement des pays émergents, participe à l'augmentation de la demande en énergie et à la raréfaction des ressources naturelles.

Le monde de la recherche s'est donc activement plongé dans l'étude de solutions alternatives et renouvelables qui permettraient de produire de l'énergie. L'une de ses solutions repose sur la capacité qu'ont certaines bactéries, dites exo-électrogènes, à libérer des électrons lorsqu'elles consomment de la charge organique. Des laboratoires de recherche, dont le laboratoire Ampère de l'école Centrale Lyon, utilisent donc ces bactéries pour générer de l'électricité dans des piles à combustibles, dites microbiennes. Les piles à combustibles microbiennes nécessitent un milieu riche en matière organique et ont besoin de la présence de bactéries pour amorcer leurs fonctionnement. Elles s'établissent donc parfaitement dans des eaux usées, et ce, en adéquation avec le traitement de ces eaux.

Cependant, les piles à combustibles microbiennes ne sont pour l'instant que des projets de recherche développés en laboratoire, à petite échelle. L'enjeu principal de ce projet d'étude était donc de réaliser un prototype de pile à combustible adapté à une utilisation en station d'épuration, dont le niveau d'énergie délivré soit adaptable afin de pouvoir produire localement une partie de l'énergie nécessaire au fonctionnement de la station tout en favorisant l'assainissement de l'eau via la consommation de la charge organique par les bactéries.

Ce dossier présente donc dans une première partie le contexte et les objectifs de ce projet de manière plus précise. Une deuxième partie explique le principe de fonctionnement des piles et plus particulièrement des piles à combustibles. L'architecture de notre prototype ainsi que sa réalisation sont détaillées dans un troisième point. Ensuite, sont détaillées les différentes expériences réalisées en station d'épuration et en laboratoire. Enfin, la dernière partie constitue l'épilogue de notre projet, l'avenir de notre pile. Un appendice de processus de projet présente en fin de ce rapport le bilan de la gestion de ce projet d'étude. Un glossaire est laissé à disposition au sein des annexes.

## II. Contexte et objectifs

Ce projet d'étude s'inscrit dans une optique de développement durable. L'objectif principal de ce projet est en effet de produire de manière locale l'énergie nécessaire au processus d'assainissement de l'eau. Il est à noter que les stations d'épurations sont actuellement très énergivores, à cause de leur principe de fonctionnement. Pour éliminer les matières solides ainsi que les matières organiques présentes dans les eaux récupérées, les stations d'épurations fonctionnent de la manière suivante. Les eaux usées, aussi appelées effluents ou boues, arrivant dans la station vont être tout d'abord dégrillées et dessablées afin de récupérer les matières solides. Elles vont ensuite traverser trois bassins (voir figure 1) :

- Un bassin de décantation primaire, où les particules lourdes se déposent au fond et sont filtrées.
- Un bassin d'aération, où les boues sont soumises à un cycle d'aération (10h) et d'anaérobie (absence d'oxygène) (2h). Les bactéries concernées par le processus de dégradation se développent et réduisent la charge organique présente dans les effluents.
- Un décanteur secondaire, l'effluent issu du bassin d'aération est décanté. Les eaux sont ensuite rejetées dans un bassin naturel récepteur (rivière...), tandis que les bactéries et les boues restantes sont réinjectées en amont du bassin d'aération.

Chacun de ces bassins est caractérisé par une concentration en charge organique (qui diminue au fur et à mesure qu'on se déplace dans l'ordre des bassins décrit ci-dessus), et celle des bactéries (que l'on peut considérer constante si l'on prend en compte la réinjection de bactéries depuis le décanteur au début du bassin d'aération).

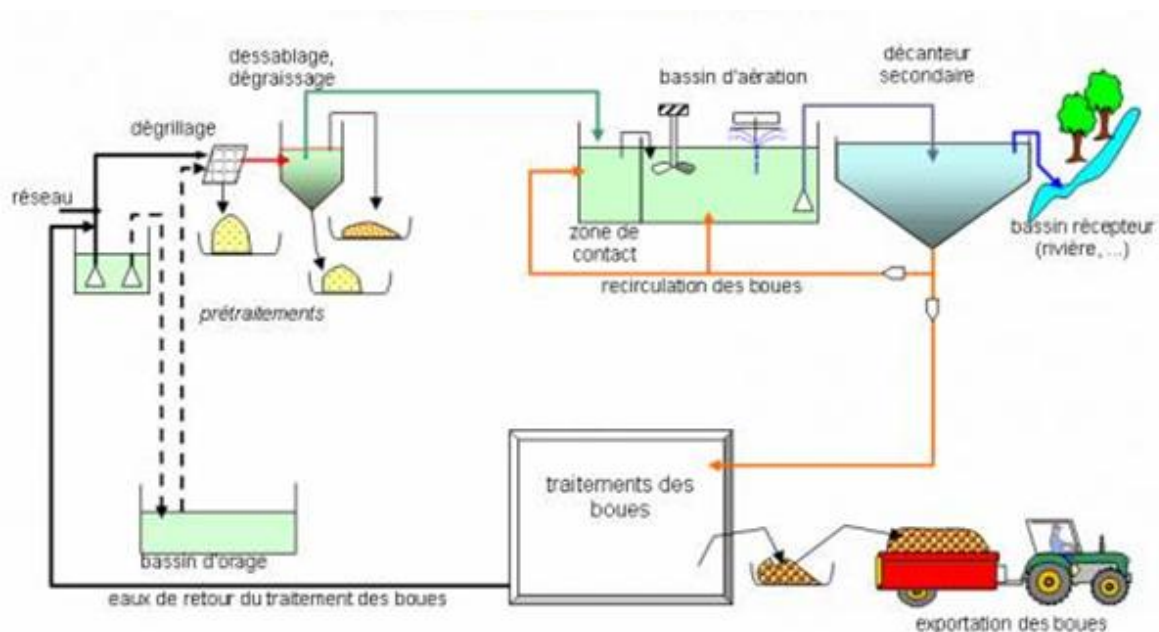


Figure 1 : Schéma de fonctionnement d'une station d'épuration [1]

Les matières solides sont quant à elles brûlées avant d'être exportées. Ce traitement ainsi que le brassage du bassin d'aération, qui implique la mise en mouvement d'une grande quantité de liquide, nécessitent beaucoup d'énergie. Or si l'on arrivait à transformer ne serait-ce qu'un cinquième de la charge organique présente dans les effluents on pourrait satisfaire complètement les besoins en énergie de la station. Ce projet d'étude qui vise à créer une pile compatible avec une installation en



station et dont les caractéristiques permettent de produire de manière locale l'énergie nécessaire au fonctionnement de cette station s'inscrit donc dans une problématique d'avenir.

### III. La pile à combustible microbienne

#### 3.1. Notion de pile

Une pile est un “appareil transformant directement en énergie électrique l'énergie développée dans une réaction chimique.” [2] Après la première pile, réalisée par Alessandro Volta en 1800, qui mettait en évidence l'apparition d'un courant électrique à partir de l'empilement de matériaux conducteurs séparés de buvard imprégné d'eau salée, John Frédéric Daniell mit au point la pile éponyme, qui sert de référence historique et pratique. Il s'agit de mettre en regard deux électrodes plongeant dans un milieu où se produit une réaction chimique particulière appelée réaction d'oxydoréduction. Une réaction d'oxydoréduction est un transfert d'électrons entre une espèce réductrice et une espèce oxydante. On comprend alors mieux l'apparition d'un courant, généré par le mouvement des électrons produits et consommés. Les deux électrodes, en matière métallique le plus fréquemment, permettent le passage des électrons et servent de siège physique aux deux demi-réactions. Sur l'une a lieu la réaction d'oxydation, qui produit les électrons, et que l'on appelle l'anode; l'autre est la cathode et accueille la demi-réaction de réduction qui consomme les électrons. Pour assurer l'électroneutralité de la pile, on ferme le circuit par un pont salin, formé d'espèces ioniques qui équilibrent les charges dans les deux demi-piles, comme l'illustre la figure 2.

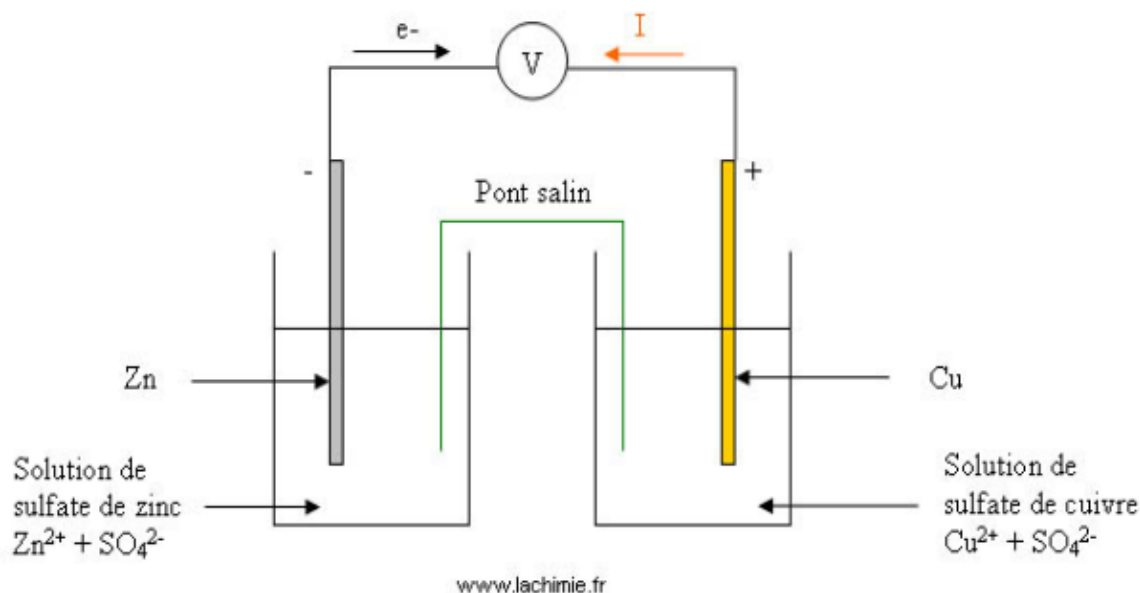


Figure 2 : Schéma de fonctionnement simplifié d'une pile [4]

#### 3.2. Pile à combustible

Le principal problème d'une pile ordinaire est l'épuisement progressif des réactifs. En effet, le fonctionnement d'une pile repose sur la mise en contact de deux milieux de composition chimique différente. De la même manière que deux solides de température différente en contact vont homogénéiser leur température par des transferts de chaleur, la pile consomme de part et d'autre ses composants chimiques afin de rétablir l'équilibre thermodynamique. La résolution de ce problème passe par la pile à combustible qui est “un dispositif électrochimique qui transforme l'énergie chimique en énergie électrique tant qu'un combustible et un oxydant sont fournis.” [5]

Le premier exemple de ce genre est la pile à hydrogène, dont le principe de fonctionnement a été mis en évidence par William Grove en 1839, et mis en pratique par Francis Bacon, qui réalisa en 1953

le premier prototype de capacité industrielle, susceptible de fournir une puissance de quelques kilowatts. Le schéma 3 résume le principe de fonctionnement d'une telle pile :

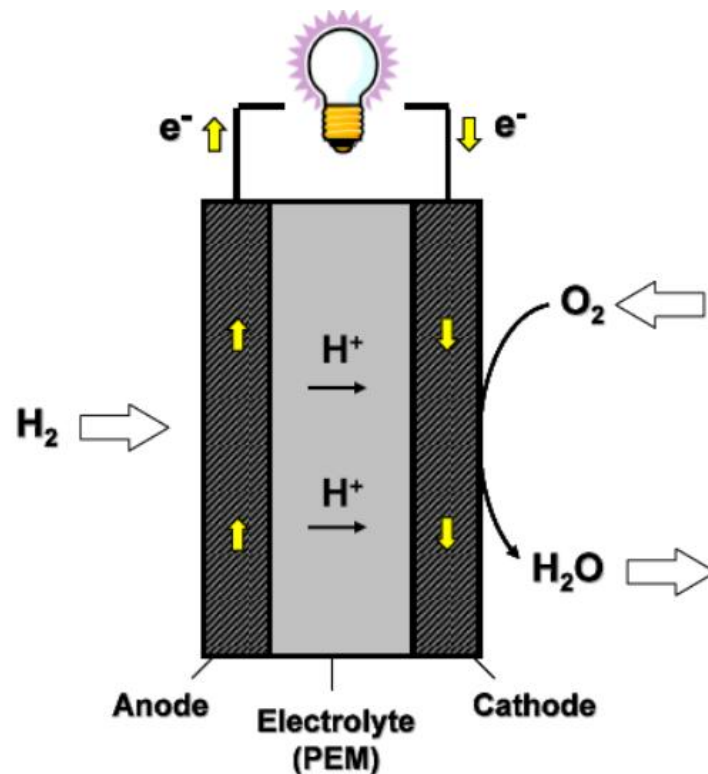


Figure 3 : Schéma de fonctionnement d'une pile à hydrogène [6]

A l'anode, la réaction d'oxydation consomme le dihydrogène et libère des électrons dans le système électrique, tandis qu'à la cathode, la réduction consomme des électrons et du dioxygène de l'air pour produire de l'eau. Les ions  $H^+$  qui traversent l'espace entre les électrodes sont produits lors de la décomposition du dihydrogène et consommés par la réduction.

### 3.3. Pile à combustible microbienne

Les piles à combustible microbiennes sont caractérisées par " l'utilisation de microorganismes comme catalyseurs." [7] Ceux-ci se déposent sur les surfaces d'échange, aux anodes, et produisent les électrons et les protons  $H^+$ , en décomposant un substrat organique, issu des eaux usées, récupérées en station d'épuration. Si les mécanismes biologiques de décomposition du substrat sont complexes, on connaît néanmoins la réaction de réduction correspondante à la cathode. La figure 4 donne le fonctionnement global d'une pile à combustible microbienne.

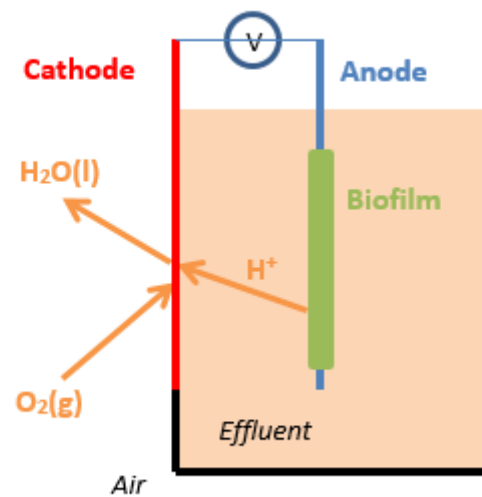


Figure 4 : Schéma de fonctionnement d'une pile à combustible microbienne

Le biofilm est l'agrégation de ces microorganismes sur la surface de l'anode, qui dégrade le substrat. Les protons libérés dans l'effluent (les eaux usées) se déplacent jusqu'à la cathode où ils sont consommés, pour produire de l'eau en présence de dioxygène.

## IV. Conception de notre prototype

### 4.1. Mise en place du cahier des charges en partenariat avec l'IRSTEA

Une équipe de cinq étudiants avaient précédemment travaillé sur la conception d'une pile à combustible microbienne pouvant être implanté dans le processus du traitement des eaux. Néanmoins, ils ont pensé une pile tubulaire implantable en canalisation, voir figure 5, ce qui limite la taille de celle-ci et ainsi sa puissance. En effet la superficie des électrodes va déterminer le flux d'électrons et ainsi l'intensité que débitera la pile.



Figure 5 : Pile réalisée par le groupe de PE n°89 l'an passé

De plus, lors d'une réunion de travail avec Jean-Pierre Canler, ingénieur-chercheur en traitement des eaux résiduaires au laboratoire de l'Institut national de Recherche en Science et Technologies pour l'Environnement et l'Agriculture, sur l'intégration d'une pile à combustible au sein d'une station d'épuration, il est apparu qu'une architecture de type canalisation n'était pas adaptée à la station d'épuration de la Feyssine. En effet cette dernière possède peu de canalisations mais plutôt des bassins, comme présenté dans la partie contexte et objectifs. Par conséquent une remise en question de l'architecture du prototype réalisé l'an passé a été nécessaire dans l'optique d'implanter une pile microbienne dans un des bassins que comporte la station d'épuration.

Ainsi nous n'avons pas amélioré le prototype créé l'année précédente comme prévu initialement mais nous avons imaginé et conçu notre propre pile, afin de l'installer en station d'épuration et de pouvoir adapter la puissance fournie par la pile à la puissance nécessaire. Pour cela nous avons imaginé un système permettant d'augmenter facilement la superficie des électrodes par le biais de modules.

### 4.2. Choix des matériaux et des effluents

#### Choix des matériaux d'électrode

Le choix du matériau de la cathode a été réalisé à partir de la littérature existante [8] ainsi qu'à partir des recherches scientifiques menées par le groupe précédent [9]. Ainsi le matériau choisi a été le tissu de carbone afin de réaliser une cathode à air (cf section 3 et 5).

Le matériau d'anode doit être biocompatible, c'est-à-dire que les bactéries doivent pouvoir se développer et former un biofilm à son contact. Il doit également posséder une surface spécifique la

plus grande possible, afin d'augmenter les échanges d'électrons avec le biofilm, et donc le courant aux bornes de la pile. Enfin ce matériau doit bien évidemment être assez bon conducteur. Trois matériaux différents ont donc été envisagés, choisis selon les critères explicités plus haut mais aussi selon leur récurrence dans la littérature scientifique lue [10] ainsi que pour leur commodité d'utilisation :

- Granules de graphite
- Tissu de carbone
- Acier inoxydable

#### Choix des effluents utilisés

La position du bassin d'accueil dans la chaîne de traitement des eaux est importante. En effet au fur et à mesure de leur avancée dans la chaîne de traitement, la charge organique (qui est le combustible d'une pile microbienne) des effluents diminue mais la concentration en bactéries exo-électrogènes, qui permettent la production d'un courant électrique, augmente. Pour déterminer dans quel bassin de la station d'épuration (voir figure 1) installer la pile, il faut donc trouver un compromis entre concentration en bactéries et en charge organique afin d'obtenir le meilleur rendement. Pour cela trois types d'effluents ont été comparé :

- Effluent du bassin de décantation primaire
- Effluent d'entrée du bassin d'aération
- Effluent de sortie du bassin d'aération

#### Test des performances de chaque couple matériau-effluent

Afin de statuer sur le couple de matériau-effluent le plus performant, nous avons testé neuf couples différents à partir de trois effluents et des trois matériaux cités ci-dessus. Nous avons récupéré les effluents à la station d'épuration de la Feysine. Les tests ont été réalisés à l'aide de petits réacteurs de laboratoire, voir figure 6.

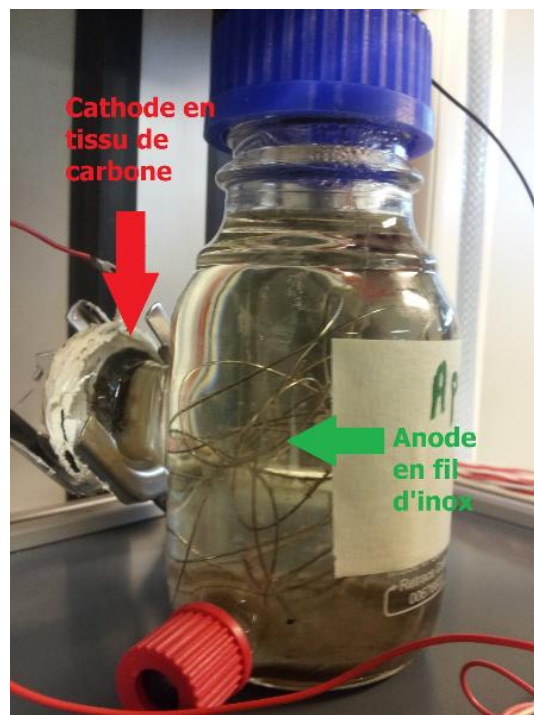


Figure 6 : Petit réacteur avec anode en fil d'inox

L'expérience s'est déroulée en deux étapes :

- Durant les premières semaines, seules les charges organiques présentes dans l'effluent étaient fournies aux bactéries. Ainsi un biofilm spécifique à chaque effluent s'est formé sur l'anode. Cette phase permet d'avoir une vue critique sur l'apport énergétique des différents effluents.
- Dans un deuxième temps, nous avons ajouté de l'acétate dans chaque biopile afin de comparer les performances des différents biofilms avec la même quantité de charge organique. Ainsi, il est possible de juger les performances des bactéries présentes dans les différents effluents.

Pour plus de détails sur le protocole expérimental, veuillez-vous reporter à l'annexe G.

Les résultats des différents couples après ajout d'acétate sont présentés sur la figure 7.

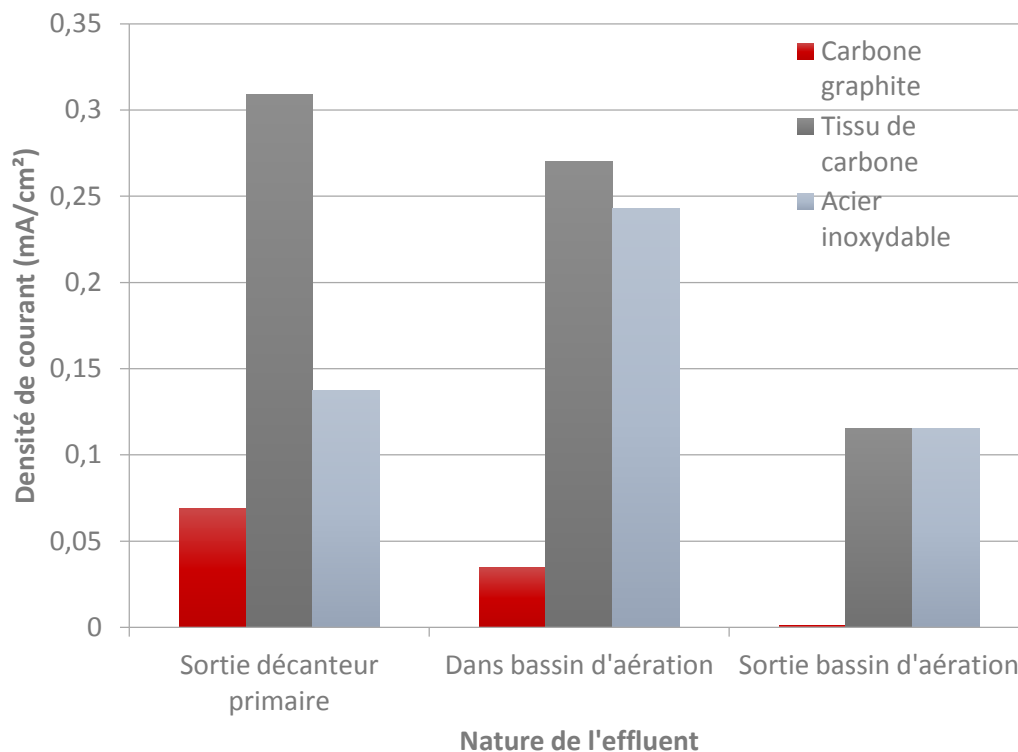


Figure 7 : Densité de courant aux bornes des différentes biopiles

On peut observer sur le graphe que le carbone graphite ne produit pas suffisamment de courant comparé aux deux autres matériaux. Les deux autres matériaux ont des performances assez proches même si le tissu de carbone semble plus performant. De plus les effluents en sortie de bassin d'aération possèdent trop peu de matière organique ce qui explique des performances faibles avec cet effluent. Les performances du couple tissu de carbone/sortie décanteur primaire sont les meilleures.

Par conséquent, le prototype de la pile sera placé en sortie du bassin de décantation primaire et il possédera deux anodes (une en tissu de carbone et l'autre en acier inox) pour s'assurer que lorsqu'un flux traverse la pile la différence de performance entre tissu de carbone et inox reste suffisamment significative pour justifier le surcoût du tissu de carbone.

### 4.3. Architecture et géométrie de la pile

L'architecture a été pensée afin de répondre à plusieurs attentes pour le prototype.

- Utilisable en bassin : La pile a été prévue de manière à pouvoir flotter dans un bassin de la station d'épuration. Sa géométrie lui permet de flotter sans l'apport d'un système de flottaison complémentaire.
- Possibilité d'ajouter des modules de piles : La pile doit être modulable afin de pouvoir augmenter facilement la puissance fournie par celle-ci, en plaçant les modules en série ou en parallèles. Ainsi l'architecture a été pensée sous forme de modules qu'on peut assembler les uns avec les autres, comme on peut le voir sur la figure 8.

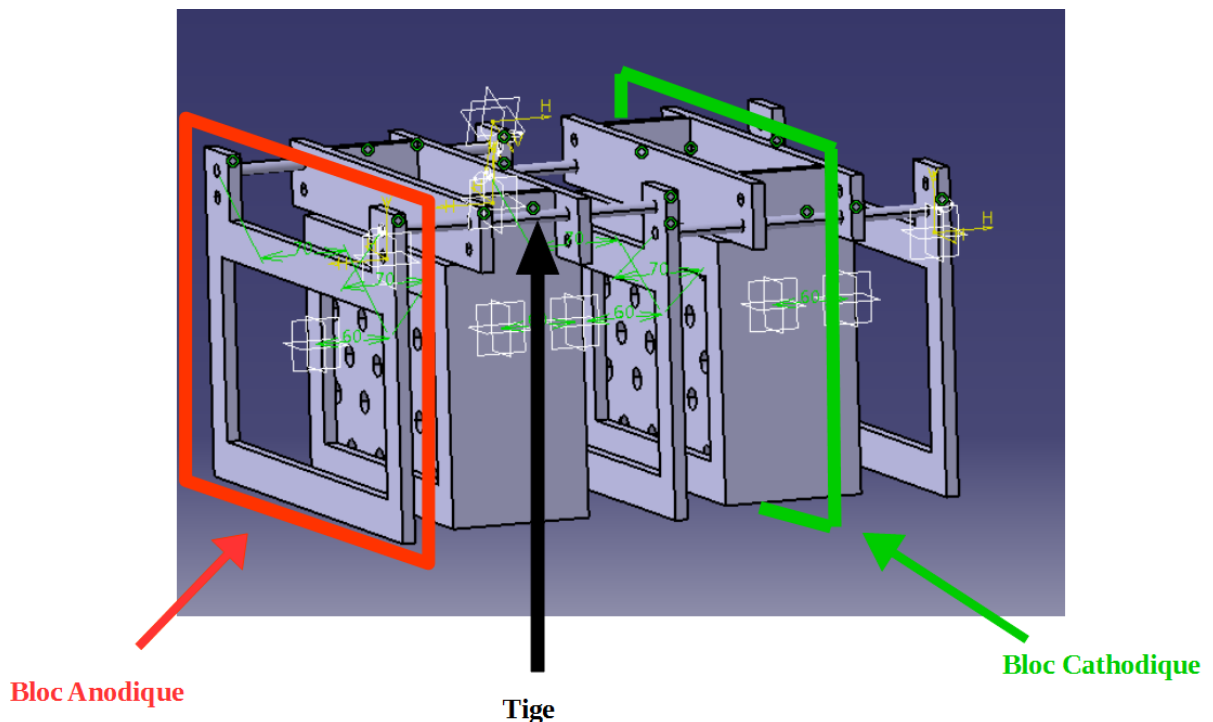


Figure 8 : Assemblage de deux modules de pile

- Modifier la distance inter-électrode : Dans le but de tester l'évolution de la puissance surfacique débitée en fonction de la distance inter-électrode, les électrodes peuvent se déplacer grâce à un système tige fileté/écrou, cf figure 8.
- Modifier la surface apparente de la cathode : Cette surface détermine la puissance débitée. Néanmoins à partir d'une surface seuil, une augmentation de cette surface a une influence négligeable sur les performances de la pile. Par conséquent il est nécessaire de pouvoir modifier la surface apparente afin de réaliser des expériences pour déterminer cette surface seuil et ainsi éviter des surcoûts de production inutiles. Pour cela il suffit de fabriquer une plaque avec des trous de la surface désirée que l'on vient placer dans le cadre prévu à cet effet. Le cadre est illustré par la figure 9. Ainsi une plaque respectant le rapport surfacique le plus performant mesuré par les anciens [9] a été usinée.



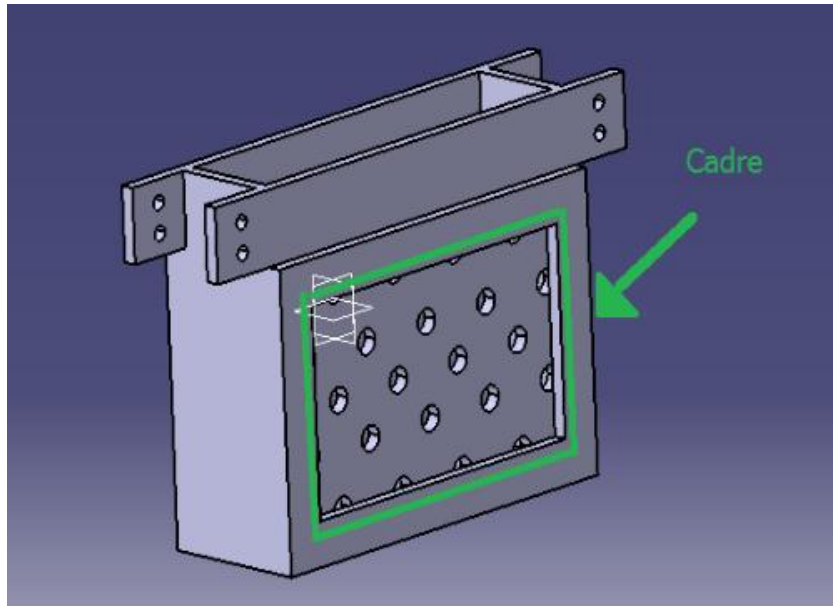


Figure 9 : Cadre venant accueillir la plaque nécessaire pour diminuer la surface de cathode

- Permettre au dioxygène d'accéder à la cathode : Comme on peut le voir sur la figure 9, des trous ont été faits sur le support de la cathode pour que le dioxygène accède à la cathode. Une autre possibilité aurait été de ne maintenir la cathode que par le biais d'un cadre, mais cette dernière aurait alors manqué de solidité. C'est pourquoi nous avons préféré réaliser un support à trous. Un couvercle muni de deux cheminées a été rajouté au-dessus du bloc cathodique, afin d'éviter que les mousses présentes à la surface des effluents ne pénètrent à l'intérieur du bloc cathodique et viennent ainsi empêcher l'accès du dioxygène à la cathode. Les cheminées permettent également de fixer le dispositif de mesure (cf section 6).

L'architecture et la géométrie de la pile permettent d'obtenir un prototype modulable dont les caractéristiques ont pu être optimisées lors des essais menés à la station d'épuration de la Feyssine (cf section 6).

## V. Réalisation de la pile

Cette section présente les différentes étapes de la fabrication de notre pile. Toute l'architecture en PVC, qui a été présentée plus haut dans la section Architecture et est illustrée sur la figure 10, a été réalisée grâce à Richard Barthollet à l'atelier du Laboratoire Ampère, nous-mêmes n'ayant pas le droit d'utiliser les outils de l'atelier. Nous avons par contre pu réaliser les cathodes, travail qui est présenté dans ce qui suit.

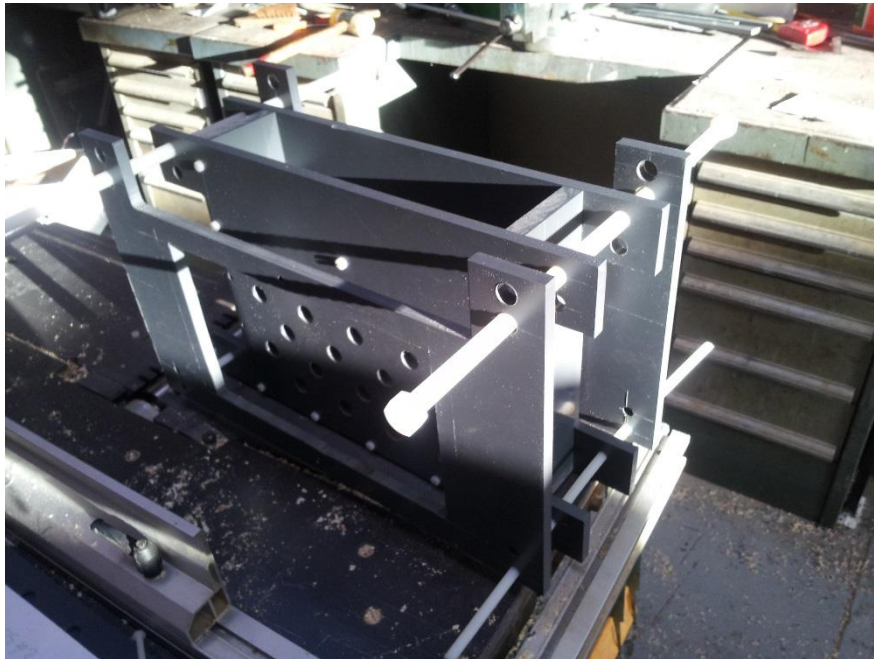


Figure 10 : Structure en PVC de la pile

### 5.1. Fabrication des cathodes

#### Structure des cathodes

Les cathodes que nous avons utilisées sont des cathodes à air, tout comme les cathodes du groupe précédent. En effet, celles-ci sont largement utilisées dans les biopiles et ont donc fait leurs preuves.

La figure 11 présente leur structure en plusieurs couches :

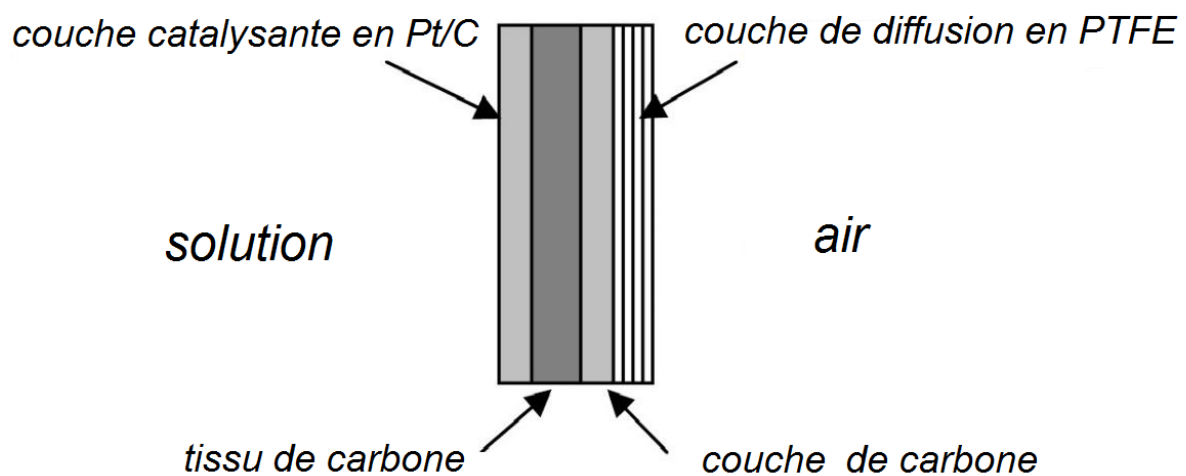


Figure 11 : Structure de la cathode à air

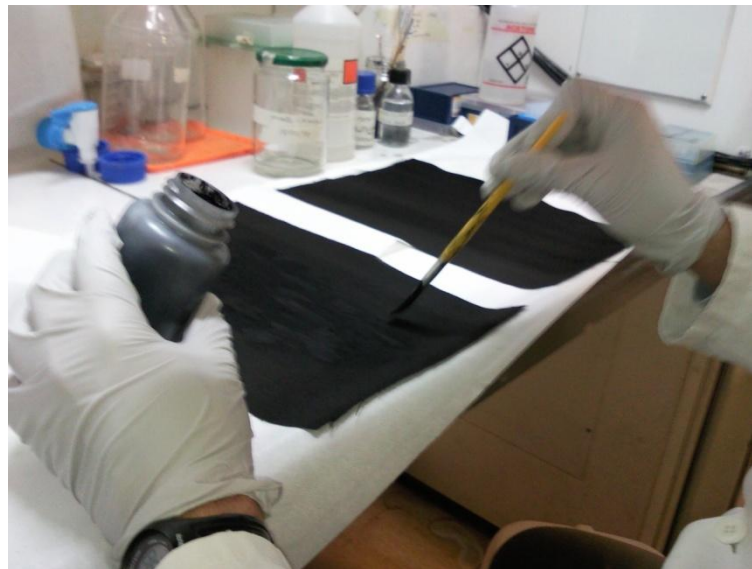
- La feuille de tissu de carbone est l'élément de base de la cathode. Celle-ci est composée pour 30% de sa masse de polytétrafluoroéthylène (PTFE) qui lui permet d'être imperméable à l'eau, ce qui est indispensable dans notre architecture. Ce tissu a été acheté directement, les autres couches ont été appliquées à la main.
- La couche de Platine/Carbone côté solution permet d'optimiser la vitesse de réaction. Elle augmente la surface spécifique, la surface d'échange efficace pour la réaction entre les protons et le dioxygène diffusé.
- La base carbonée côté air sert seulement aux couches de PTFE suivantes, sans quoi ces dernières n'adhèreraient pas.
- Les couches successives de PTFE côté air permettent une diffusion efficace du dioxygène de l'air vers la zone de réaction. Pour autant le dioxygène ne doit pas diffuser dans la solution, ce qui détruirait la pile. Elles permettent aussi de rendre la cathode imperméable à l'eau, ce qui est indispensable dans notre architecture.

### Protocole de fabrication

Nous avons suivi le protocole de Jaushua Middaugh de 2006, mis à jour par Shaoan Cheng et Wenzong Liu et corrigé par Rachel Wagner en 2008 [10], celui-ci est présenté en détail en annexe C. Nous allons présenter ici les différentes étapes de leur réalisation, avec quelques photos les illustrant.

#### Application de la couche de carbone

Le tissu de carbone ayant été découpé à la dimension des cathodes, nous avons appliqué au pinceau un mélange de poudre de carbone et de PTFE sur un côté de chaque morceau de tissu, cf figure 12.



*Figure 12 : Application de la couche de carbone*

Après l'avoir séché au pistolet à air chaud, on place ensuite ce tissu dans un four à 378°C pendant 30 min.

#### Application des couches de diffusion de PTFE

Cette étape est la plus longue car l'opération est à répéter 4 fois pour avoir 4 couches.

Il faut d'abord appliquer au pinceau une suspension de PTFE à 60% de manière la plus homogène possible pour que les propriétés de la cathode ne varient pas trop d'un endroit à l'autre.

Une fois cette couche appliquée, on laisse sécher une dizaine de minutes et on place le tissu dans le four à 370°C pendant un quart d'heure, voir figure 13. Après avoir l'avoir retiré du four et laissé refroidir, on peut recommencer pour la couche suivante.



Figure 13 : Four utilisé pour la cuisson des cathodes

#### Application de la couche carbone/platine

Cette couche est appliquée sur la face opposée à celle du PTFE. Il a d'abord fallu réaliser le mélange à déposer. Celui-ci est constitué de platine et de Nafion. Nous avons déposé cette couche au pinceau. Les produits utilisés étant assez dangereux, il a fallu réaliser toutes les opérations ainsi que le séchage d'une journée sous la hotte.

### 5.2. Assemblage des blocs cathodiques et anodiques

#### Mise en place des cathodes

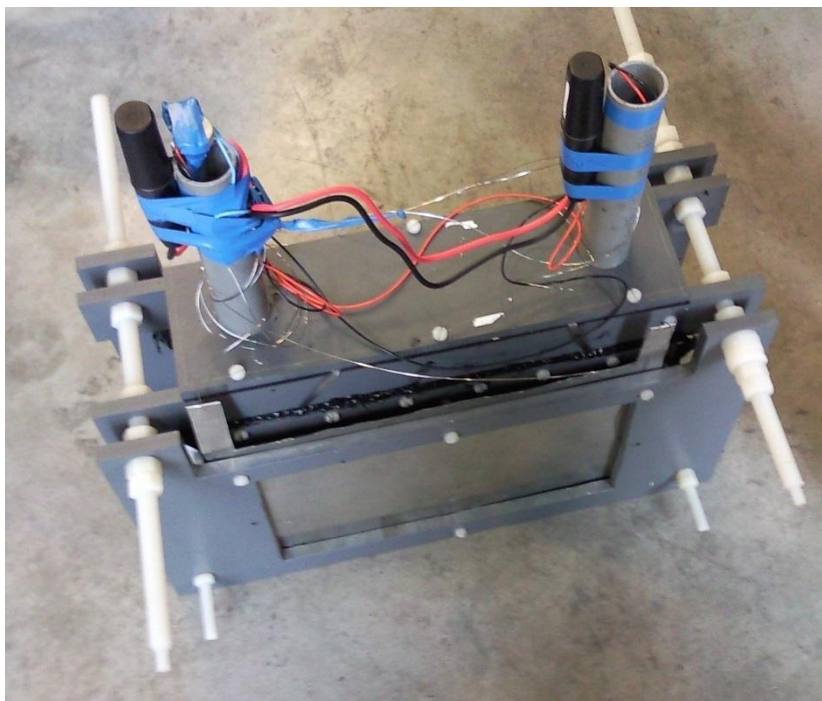
Cette opération a été réalisée à l'atelier par Richard Barthollet. Il a fallu coller les cathodes sur la face extérieure du bloc cathodique et étanchéifier tout ce bloc. Nous avons ensuite contrôlé ensemble la bonne étanchéité du bloc cathodique.

Les connexions électriques ont aussi été mises en place, ce sont des petits contacts métalliques en contact avec la cathode et reliés aux fils électriques.

#### Montage des anodes

Les deux types d'anodes retenues sont une anode en acier inoxydable et une en tissu de carbone (cf section choix et conception). Le principe de fabrication des anodes est le même pour les deux matériaux. L'anode est réalisée par un cadre en pvc qui maintient un rectangle de matériau. Le montage des anodes sur leur cadre en PVC a également été réalisé par Richard à l'atelier. Les contacts électriques se font de la même façon que pour les cathodes.

Pour finir, il n'y a plus eu qu'à assembler le tout grâce aux tiges filetées qui ont été présentées dans la partie architecture. Le prototype totalement assemblé est présenté sur la figure 14.



*Figure 14 : Prototype assemblé*

## VI. Phase de tests du prototype

L'étape cruciale dans l'aboutissement de ce projet est la confirmation des résultats attendus face aux performances réelles de la pile que nous avons réalisée. Ainsi, la phase de test en station de la pile a été lancée le 06 mai 2015. Durant trente jours, la pile a été immergée dans un bac alimenté en eaux usées issues du décanteur primaire. Ce bac a été installé pour l'occasion dans le hall de recherche de l'IRSTEA (attendant à la station d'épuration de la Feysine) par les membres de ce hall de recherche. Différentes manipulations ont alors été menées afin de déterminer les paramètres optimaux de fonctionnement de la pile. Nous avons entre autre étudié l'influence des points suivants : distance inter-électrode, matériaux de l'anode (tissu de carbone ou plaque d'acier inoxydable), mise en série ou parallèle de deux piles, temps de séjour à la station.

### 6.1. Dispositif expérimental



Figure 15 : Immersion de la pile dans le bac

La pile est placée dans un bac parcouru par un débit d'eaux usées issues du décanteur primaire et acheminé vers le bac par une pompe (voir figure 15). Ceci permet de reproduire la convection forcée des effluents entre les électrodes qui aurait lieu si la pile était installée dans le décanteur primaire. Comme le montre le schéma 16, un potentiomètre et un ampèremètre enregistreur de données sont reliés en série avec une des deux piles constituant le module.

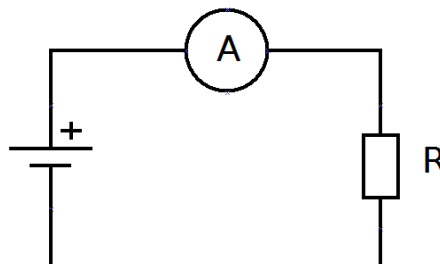


Figure 16 : Schéma électrique du montage

Le potentiomètre sert de charge à la pile : il constitue la résistance externe de celle-ci.

L'ampèremètre enregistreur de données *Lasca* *EL-USB-4* présenté figure 17 a été configuré pour enregistrer un échantillon de la valeur du courant dans le circuit toute les deux minutes. Cet enregistreur permet une mesure autonome pouvant être transférée sur ordinateur.



Figure 17 : Dispositif d'acquisition *Lasca* *EL-USB-4*

Les dispositifs d'acquisitions ont été fixés aux cheminées du couvercle du bloc cathodique. Un système de rail ainsi qu'une masse permettent de maintenir les électrodes de la pile totalement immergée, cf figure 18. En effet le prototype de par sa géométrie flotte à la surface du bac.



Figure 18 : Dispositif expérimental et maintien de la pile

## 6.2. Expérimentations réalisées

### Développement du biofilm et suivi de la tension aux bornes de la pile

On effectue dans un premier temps un suivi de l'évolution de la tension aux bornes de la pile lorsque celle-ci débite dans une résistance externe de  $100 \Omega$ . Ce suivi permet de caractériser le temps de colonisation des anodes par les bactéries. Cette valeur de résistance permet d'avoir une résolution de mesure de  $5\text{mV}$ . Une fois cette étape passée, on place une résistance de  $1\text{k}\Omega$  en charge, cette valeur permet de comparer nos résultats avec ceux de nos expériences menées sur les petites biopiles utilisées lors des expériences menées pour comparer les performances des différents couple effluent-matériaux (cf section 4). On obtient alors le graphe 19.

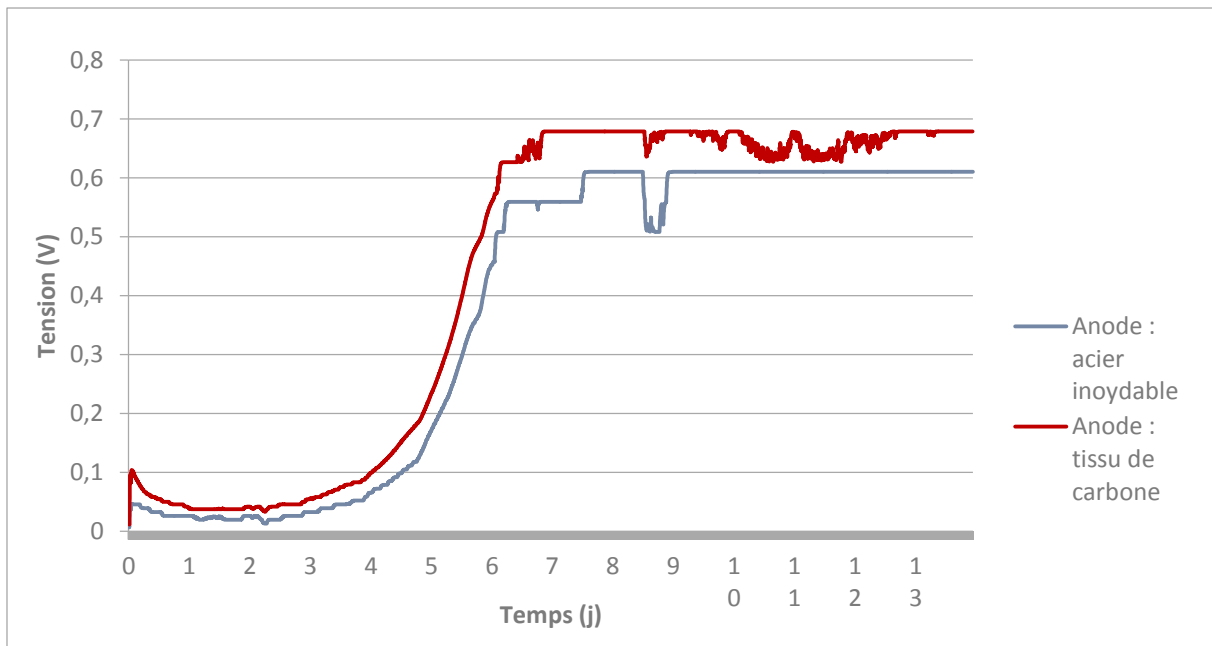


Figure 19 : Evolution de la tension aux bornes de la pile lors du développement du biofilm

Ce graphique montre l'évolution de la tension aux bornes des piles lorsque celles-ci débitent dans une résistance de 1 k $\Omega$ . Le temps de colonisation des anodes par les bactéries est bien mis en évidence : la production d'électricité débute significativement au cinquième jour et se stabilise après le septième. La pile ayant une anode en tissu de carbone semble dès lors plus efficace que celle en acier inoxydable car la tension qu'elle génère à l'équilibre est de 0.679V contre 0.61V.

#### Caractérisation des piles pour différentes distances inter-électrode

Afin de pouvoir modéliser le comportement d'une pile, de savoir quel matériau d'anode est le plus rentable, et de connaître l'influence de la distance inter-électrode sur le comportement d'une pile, on a procédé à une caractérisation des piles.

Notre démarche peut alors se décrire de la manière qui va suivre. En faisant varier la valeur de la résistance aux bornes d'une pile, on relève les valeurs d'intensité et tension caractérisant la pile en ce point de fonctionnement. Par la suite, on obtient la courbe de polarisation d'une pile en plaçant ces points sur un graphe croisant intensité et tension. On répète ces opérations trois fois avec des distances inter-électrode différentes : 16mm, 20mm et 30mm.

- Courbes de polarisation

Dans le but de modéliser le comportement d'une pile, il est utile, tout comme pour un autre composant électrique, de connaître sa caractéristique de tension en fonction du courant. C'est en procédant comme décrit ci-dessus que l'on parvient à placer différents points de fonctionnements sur les graphes 20 et 21.



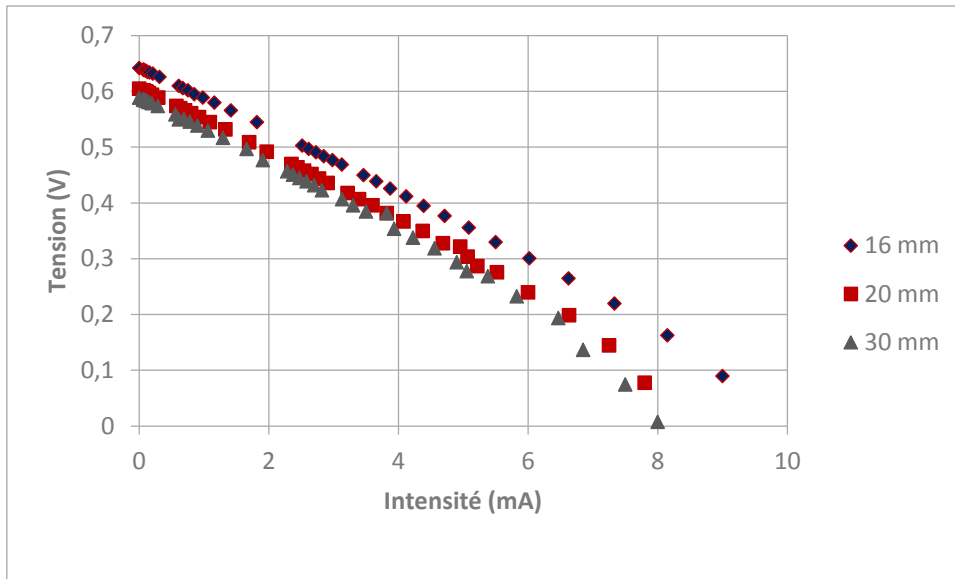


Figure 20 : Courbe de polarisation de l'anode en inox

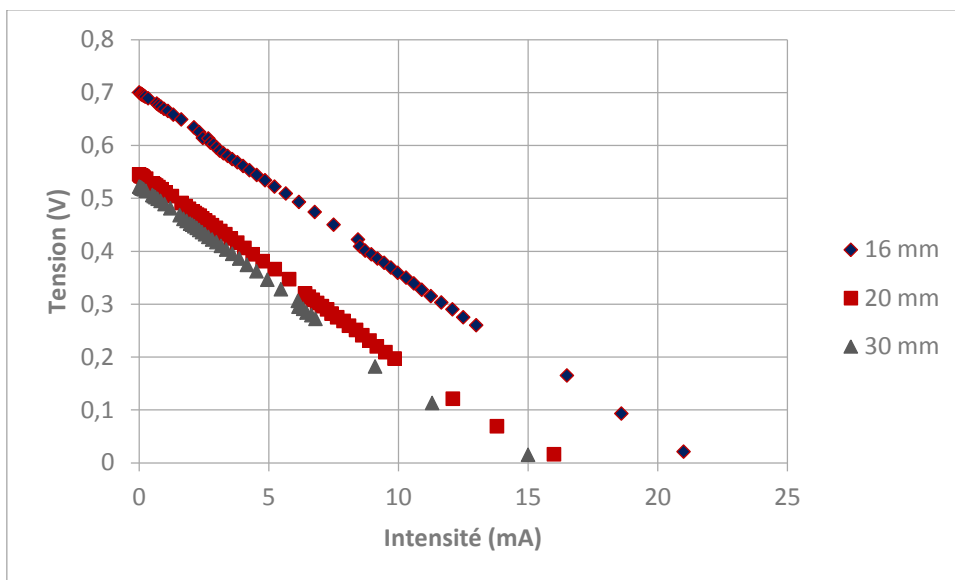


Figure 21 : Courbe de polarisation de l'anode en tissu de carbone

A l'aide de ces deux graphes, on conjecture que les meilleures caractéristiques de fonctionnement sont obtenues pour la plus faible distance inter-électrode mécaniquement atteignable, c'est-à-dire 16mm. D'après la littérature [11] la distance inter-électrode optimale serait de 2 cm pour une pile plongé dans des eaux statiques et de 1 cm pour une pile subissant un flux continu d'eaux usées. On peut ainsi envisager une amélioration de la pile en réduisant la distance inter-électrode à 1cm, ce qui était impossible à faire avec notre prototype à cause de l'épaisseur du dispositif maintenant les électrodes.

L'allure affine des courbes de polarisation nous indique que la pile peut se modéliser comme une mise en série d'un générateur de tension avec une résistance interne, conformément au schéma 22.

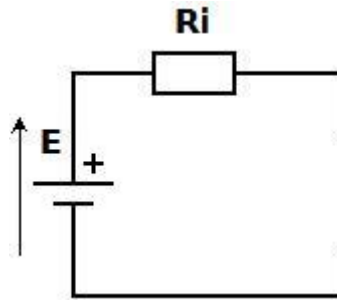


Figure 22: Schéma équivalent du prototype

La pente des courbes obtenues permet de connaître la valeur de la résistance interne  $R_i$  de la pile, leurs intersections avec l'axe des abscisses renseignent la tension à vide  $E$ .

De prime abord, on pourrait croire que la tension à vide est très dépendante de la distance inter-électrode et que la résistance interne est quasi constante. Or ce n'est pas le cas : si le graphe retranscrit fidèlement la variation de résistance interne, la valeur de tension à vide pour les distances inter-électrode de 20mm et de 30 mm est faussée par le procédé de manipulation. En effet, le fait de sortir la pile de son effluent afin de régler ladite distance, a entraîné un contact avec l'air des bactéries anaérobie et donc une chute de tension lors des mesures. Cela aurait pu être évité en espaçant chaque manipulation d'une journée, afin que le réacteur se stabilise.

Les valeurs obtenues sont répertoriées dans le tableau suivant :

Distance inter-électrode	Pile avec anode en :			
	Acier inoxydable		Tissu de carbone	
	Résistance $R_i$ ( $\Omega$ )	Tension $E$ (V)	Résistance $R_i$ ( $\Omega$ )	Tension $E$ (V)
16 mm	58,5	0,642	33,2	0,701
20 mm	62,4		34,8	
30 mm	65,4		35,6	

Le tissu de carbone donne bien des résultats meilleurs en tous points à l'acier inoxydable.

La faible variation de la résistance interne par rapport à la distance inter-électrode suggère que le facteur prépondérant causant cette résistance n'est pas le fluide en lui-même, qui est plutôt bon conducteur : 1.12 mS/cm. Les matériaux constituant le circuit électrique : surface d'électrode, connectique au niveau des électrodes, et électrodes en elles-mêmes ne contribuent à la résistance totale du circuit qu'à l'ordre de l'ohm. Il semble donc que cette résistance provienne majoritairement de l'interface bactérie/anode et du mode d'échange des charges.

- Courbes de puissance

De façon à mieux visualiser le point de fonctionnement optimal d'utilisation de la pile, on calcule le produit tension intensité afin d'obtenir la puissance débitée par une pile pour chaque point de fonctionnement : on obtient alors les deux courbes de densité de puissance présentées sur les figures 23 et 24.

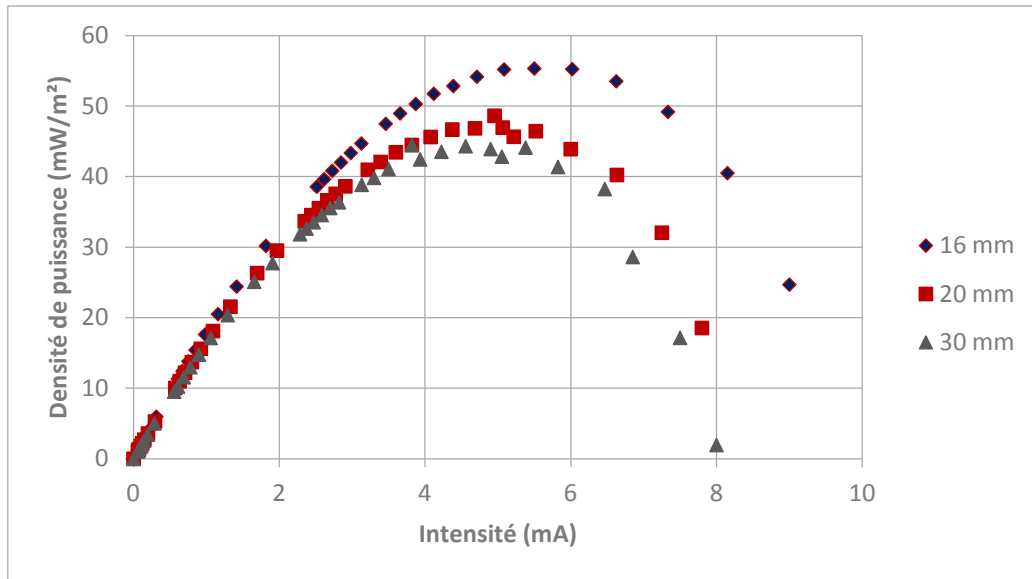


Figure 23 : Courbe de puissance pour l'anode en acier inoxydable

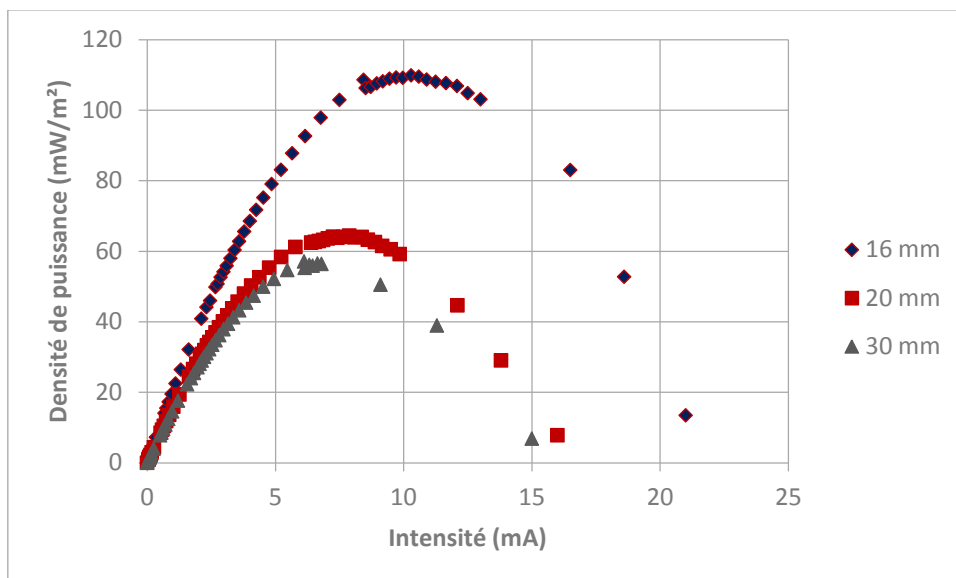


Figure 24 : Courbe de puissance pour l'anode en tissu de carbone

Les tracés obtenus confirment qu'avec 16 mm de distance inter-électrode la puissance est maximale et ce, pour une charge externe égale à la valeur de la résistance interne. Cette densité de puissance s'élève jusqu'à 55mW/m<sup>2</sup> pour la pile ayant l'anode en acier inoxydable et 110mW/m<sup>2</sup> pour celle avec le tissu de carbone.

#### Mise en série et en parallèle des anodes

Lors des différents tests réalisés à l'IRSTEA, chaque couple anode-cathode formait une pile qui débitait dans une résistance distincte. Ceci a permis de comparer les performances des deux matériaux d'anode.

Cependant, en vue de son exploitation, la pile doit pouvoir se conformer à la charge qu'elle devra alimenter. Nous avons donc étudié les possibilités de mise en série ou parallèle de deux piles.

- Mise en parallèle

On a pu constater qu'un ensemble de piles en parallèle est loin de débiter une puissance égale à la somme des puissances des piles qui le constitue lorsqu'elles sont isolées. Cela s'explique par le fait que chaque pile est unique et possède ses propres caractéristiques (tension à vide, résistance interne) : pour atteindre un équilibre en tension, une pile débite une partie de sa puissance dans la résistance interne d'une autre.

- Mise en série

On a ensuite remarqué que cette association est plus fructueuse que la précédente, sans toutefois être concluante : le maximum de puissance équivaut à celui d'une pile isolée, la sommation des puissances recherchée n'est pas atteinte. Nous conjecturons que, en présence d'effluent fortement conducteur, les piles associées interagissent directement entre-elles au sein de cet effluent, en formant par exemple une "pile parasite" composée de l'anode d'une pile et de la cathode de l'autre : par suite, pour atteindre un équilibre, une partie de la puissance serait dissipée dans les résistances internes.

Au final, aucune association n'est satisfaisante : un dispositif d'adaptation d'énergie est donc nécessaire, il sera explicité dans la suite.

### Rapport de surface

En plaçant un cache (cf section 4) sur la cathode d'une pile, nous avons pu appréhender l'influence du ratio de surface anode/cathode sur ses performances.

Comme on peut le voir sur le graphe présenté figure 25, seule la résistance interne de la pile est influencée par une diminution de surface de cathode : elle augmente quand on réduit la surface. Là apparaît de manière évidente le compromis entre faible résistance interne (donc grand puissance débitable) et faible surface de cathode (coût réduit). Ce résultat pourra être affiné dans le but d'une exploitation industrielle de la pile.

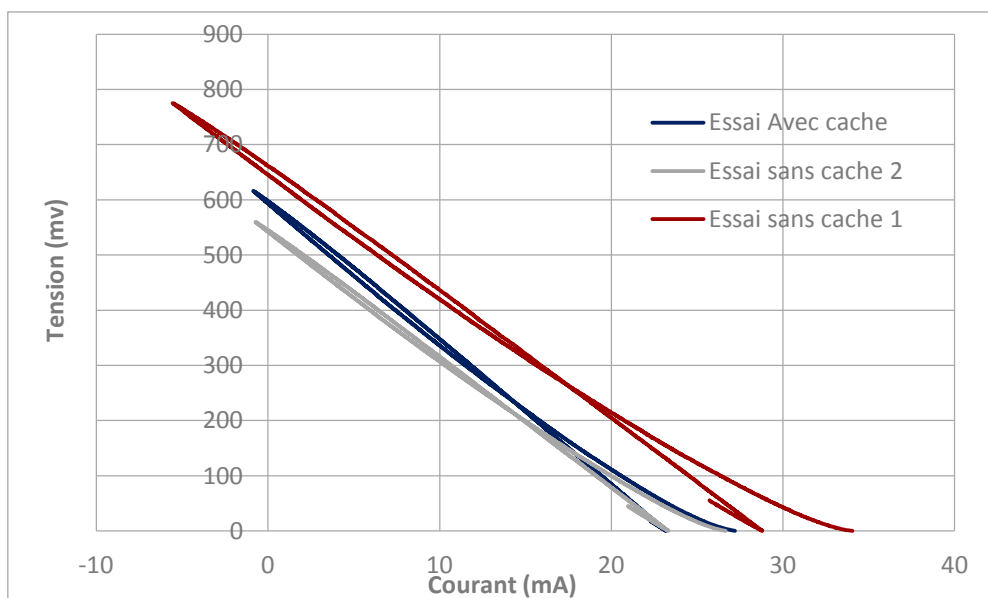


Figure 25 : Courbes de polarisation des essais successifs avec et sans cache

La chute de tension à vide est due au contact de l'anode avec l'air, comme expliqué précédemment en analyse des caractéristiques de la pile. C'est lors de cette expérience que nous avons mis en évidence ce phénomène : différence entre courbe « essai sans cache 1 » et « essai sans cache 2 ».

## Caractérisation en laboratoire de la pile

Au sein du laboratoire Ampère, nous avons pu quantifier l'influence des caractéristiques de l'effluent sur le fonctionnement de la pile (cf annexe D). Les principaux paramètres que l'on a fait varier sont :

- la charge organique, avec ajout ou non d'acétate
- la conductivité de l'effluent
- la présence d'un flux d'effluent (assuré par une pompe d'aquarium) ou, au contraire, d'un effluent immobile

Les résultats et le protocole sont détaillés en annexe D.

Agathe Paitier, doctorante au laboratoire Ampère, a mené à bien ces différentes expériences.

Les principales conclusions que l'on peut tirer de ces expériences sont les suivantes.

Les meilleures performances sont obtenues dans le PBS, l'effluent le plus conducteur car il permet de réduire considérablement la résistance interne de la pile, et ainsi de perdre moins de puissance dans la résistance interne.

Néanmoins, l'acier inoxydable semble sensible au PBS : les courbes caractéristiques ont une forte hystérésis et la résistance interne est anormalement élevée. Cette affectation de l'acier inoxydable est sûrement due à la forte conductivité du PBS, ce qui favorise à la corrosion des métaux. On peut donc dire que le tissu de carbone est plus stable sur ce point.

Avec l'acétate, les puissances observées sont plus importantes lors de l'absence de convection : la réaction de dégradation de l'acétate serait cinétiquement plus favorable que celle des substrats organiques de l'effluent.

Soumise à un flux d'effluent, la pile est moins puissante avec l'acétate que sans. La convection augmente vraisemblablement la concentration du substrat de l'effluent sans acétate à la surface de l'anode, ce qui accélère sa dégradation. Tandis que pour l'effluent avec acétate, la convection impacte peu la concentration d'acétate qui est en forte concentration, mais aura un effet néfaste sur le biofilm en apportant à sa surface de l'oxygène.

En outre, les valeurs de tension à vide ne varient pas significativement lors d'un changement d'effluent. Sur le plan thermodynamique, les substrats utilisés par les bactéries sont donc quasiment identiques.

### 6.4. Analyse des résultats de la phase de tests du prototype

Les différents tests effectués dans le hall de recherche et dans le laboratoire Ampère se sont avérés concluants. La pile est maintenant entièrement caractérisée et son point de fonctionnement optimal connu. L'anode en tissu de carbone offre une puissance deux fois supérieure à celle de l'anode en acier inoxydable. Les différentes manipulations ont également révélées le caractère instable de l'anode en acier inoxydable lors de changements de l'effluent. Malgré le coût que ce choix représente, le tissu de carbone permet d'obtenir une pile plus efficace. Le prototype réalisé cette année possède une puissance surfacique disponible à ses bornes trois cents fois supérieure à celle du prototype développé l'an dernier par le PE n°89.

En outre, les expériences ont mises en évidence le fait qu'une diminution de surface de cathode de moitié ne réduit que de peu la puissance de la pile : cela est intéressant pour en diminuer le

coût. Enfin les essais d'associations de piles ont montrés que sans interface d'adaptation, on perd beaucoup d'énergie en associant directement des piles entre-elles. Des améliorations à effectuer ont été mises en évidence, telles que réduire la distance inter-électrode à 1cm par exemple. Il faudra aussi travailler sur l'interface bactérie/anode ainsi que sur les transports de charge pour faire chuter la résistance interne et, de ce fait, augmenter la puissance débitable par la pile.

## VII. Perspectives

### Proposition d'un principe d'exploitation

Alimenter directement un appareil électrique par la pile n'est pas envisageable. En effet, la plupart des appareils électriques possède un point de fonctionnement nominal autour duquel il est déconseillé de s'éloigner sous peine de le détériorer ou bien d'avoir un dysfonctionnement.

Il faut donc, dans un premier temps, réguler un paramètre de la source de puissance (tension ou intensité) que constitue la pile. Conformément à la caractéristique idéale d'une pile (tension constante), nous avons choisi de réguler sa tension. Afin de préserver un maximum d'énergie, un convertisseur DC/DC adapté à cette tâche sera pris. Il sera détaillé dans le chapitre suivant. Sur la figure 26 cela correspond au bloc intitulé « convertisseur-régulateur DC/DC ».

Par la suite, nous pouvons déjà alimenter un appareil de faible puissance. Néanmoins, au lieu de l'alimenter continuellement, il serait intéressant de le faire périodiquement, de sorte à lui octroyer davantage de puissance. Le processus se déroulerait alors en deux étapes : une étape d'accumulation d'énergie et une autre de restitution. On peut ainsi considérer, dans le schéma ci-dessous, le bloc « accumulateur » qui peut être réalisé avec une capacité de forte valeur ou bien avec une batterie. Aux bornes de cet accumulateur viendrait se connecter un dispositif de type « commutateur » qui relierait périodiquement l'appareil à alimenter à l'accumulateur.

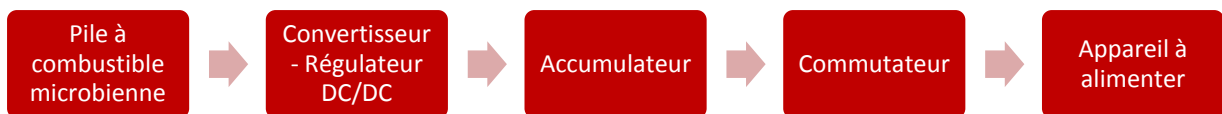


Figure 26 : Processus d'exploitation

Au final, grâce à ce principe d'exploitation de l'énergie délivrée par la pile, il est possible d'alimenter, de manière nominale, un appareil de puissance quelconque. Cependant il y a un compromis à respecter : la valeur de cette puissance conditionnera la durée d'allumage de l'appareil, de sorte à respecter une égalité des moyennes temporelles des puissances.

### Interface de récupération

#### Principe

Exploiter l'énergie issue de la pile n'est pas envisageable sans une interface adéquate. En effet, la tension qu'elle délivre est faible (sauf si on l'associe avec d'autres piles en module, mais les associations directes de piles n'ont pas été concluantes) et ne pourrait alimenter un système banal d'adaptation et de régulation de tension utilisant des composants électroniques à tension de seuil de l'ordre de 0,7 V.

Nous avons donc opté pour un convertisseur et régulateur de tension continu vers continu, le LTC3105, voir figure 27. Ce dernier ne nécessite pas d'alimentation électrique externe (autre que la pile) et peut démarrer avec une tension d'entrée faible de 250 mV au minimum, ce qui est assuré par la pile. Ce composant permet donc d'obtenir en sortie une tension régulée  $V_{out}$  (de 1.5V à 5V) de manière économique (bon rendement de conversion : jusqu'à 90%), et ce, à partir d'une tension d'entrée  $V_{in}$  pouvant fluctuer de 0.225 V à 5 V. Il peut être réglé pour utiliser la pile à son point de fonctionnement optimal.

L'ensemble des paramètres à régler sont décrits ci-dessous.

Toutes les données sont issues de la documentation du constructeur (Linear Technology).

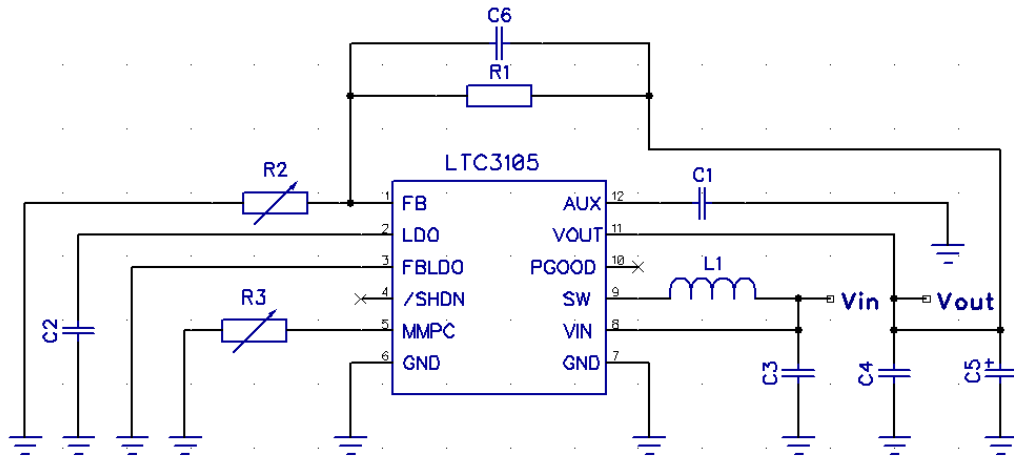


Figure 27: Convertisseur LTC3105

Où :  $R1 : 1,5 \text{ M}\Omega$   
 $R2 : 0 \text{ à } 1,5 \text{ M}\Omega$   
 $R3 : 0 \text{ à } 100 \text{ k}\Omega$   
 $C1 : 1 \mu\text{F}$   
 $C2 : 4,7 \mu\text{F}$   
 $C3 : 100 \mu\text{F}$

$C4 : 1 \mu\text{F}$   
 $C5 : \text{grande capacité (condensateur de stockage d'énergie)}$   
 $C6 : 22 \text{ pF}$   
 $L1 : 10 \mu\text{H}$

### Paramétrage

On peut régler la valeur de la tension de sortie en modifiant la valeur de  $R2$ , selon la formule ci-contre :

$$V_{OUT} = 1.004V \cdot \left( \frac{R1}{R2} + 1 \right)$$

La tension imposant un point de fonctionnement à la pile peut être choisie avec la valeur de  $R3$ , selon la formule ci-contre :

$$V_I = 10\mu\text{A} \cdot R_3$$

Si l'on ne désire pas cette dernière option il suffit de prendre  $R3=0$ .



### Dispositif de démonstration

Dans le but de faire connaître ce projet à un public plus large, nous souhaitons présenter notre pile, lors de la fête de la science qui aura lieu du 07 au 11 octobre 2015. Cette manifestation a pour but de faire découvrir des projets scientifiques au grand public à travers des expérimentations et expositions. Tenir un stand à cette occasion nous permettra de promouvoir notre projet, de sensibiliser et susciter des débats et des échanges autour de la thématique des énergies renouvelables.

Pour cela nous voulons rendre visible le fait que la pile fonctionne et permet bien de récupérer de l'énergie à partir d'eaux usées. L'idée du dispositif de démonstration est simple : comme précisé précédemment, il est judicieux d'alimenter de manière périodique un appareil électrique démonstratif, ce qui lui permet d'avoir une puissance instantanée supérieure à celle de la pile. Cet appareil peut être un moteur animant une maquette ou bien tout simplement une DEL.

## VIII. Conclusion

Le projet d'études 88 devait proposer un modèle de pile à combustible microbienne susceptible de fournir une puissance significative. L'objectif était donc de construire une pile innovante par rapport au modèle présenté l'année précédente, ou d'en améliorer les capacités. Le facteur d'installation de la pile en station, incompatible avec une pile tubulaire, nous a finalement fait opter pour la première solution.

Après la construction de la pile et les différents tests qui ont permis de déterminer les matériaux optimaux pour l'anode, la pile a été implantée sur la station expérimentale de la Feysine, où elle a commencé à débiter rapidement un courant non négligeable, puisque la puissance dégagée par cette pile, pondérée par la surface des électrodes, est trois cents fois supérieure à celle obtenue l'année précédente.

L'essai en station n'a cependant pas permis de déterminer l'influence de la pile sur la charge organique (ou concentration de substrat); nous aurions pu alors évaluer l'impact de plusieurs piles en réseau sur les eaux usées circulant dans le réacteur de la station.

Ces essais, auxquels s'adjoignent ceux réalisés au laboratoire, ont, d'une part, permis de renseigner un modèle de fonctionnement de la pile, de caractériser entièrement cette dernière et de montrer que le tissu de carbone à l'anode permet d'obtenir une pile plus efficace et plus stable que l'acier inoxydable, malgré le surcoût que ce matériau représente.

D'autre part, ils ont mis en évidence les améliorations qui peuvent être apportées à la pile. Parmi ces points, on peut citer : la diminution de la surface de cathode en vue de la réduction du coût de la pile, une réduction de la distance inter-électrode à un centimètre et une modification de l'interface anode/bactérie afin de diminuer la résistance interne.

Par ailleurs, toute association de piles distinctes en série ou parallèle est à proscrire : plus de la moitié de l'énergie qui serait récupérée avec les mêmes piles séparées est perdue. Une interface de récupération d'énergie est alors nécessaire.

En outre, les dispositifs et principes de récupération d'énergie présentés constituent une ébauche à l'exploitation future de l'énergie récupérée par les piles microbienne. Malgré la faible tension présente aux bornes du réacteur, ils permettent d'adapter et de stabiliser en tension l'énergie électrique issue de la pile tout en gérant la puissance délivrée à l'appareil à alimenter et son temps d'alimentation.

## Bibliographie

- [1] J.P. Canler, Y. Racault, A. Liénard, consulté le 13 Mars 2015  
<http://www.fndae.fr/documentation/PDF/fndae25.pdf>
- [2] « Encyclopédie Larousse en ligne - pile latin pila pilier ». Consultée le 2 juin 2015.  
<http://www.larousse.fr/encyclopedie/divers/pile/79802>.
- [3] « Encyclopédie Larousse en ligne - oxydoréduction ». Consultée le 2 juin 2015.  
<http://www.larousse.fr/encyclopedie/divers/oxydoréduction/75923>.
- [4] « Pile Daniell : principe de fonctionnement ». Consulté le 2 juin 2015.  
<http://www.lachimie.fr/solutions/oxydoreduction/pile-daniell.php>.
- [5] Cercado Quezada, Bibiana. « Traitement de déchets issus de l'industrie agro-alimentaire par pile à combustible microbienne », 2009, p.6
- [6] Monier J.M., Haddour N., Niard L., Vogel T., Buret F. Les biopiles. Revue 3 EI, n 47, décembre 2006.
- [7] Cercado Quezada, Bibiana. « Traitement de déchets issus de l'industrie agro-alimentaire par pile à combustible microbienne », 2009, p.9
- [8] Lepage, Guillaume. « Caractérisation et optimisation d'une pile à combustible microbienne ». Université de Grenoble, 2012, chapitre 1; p.22
- [9] CHMIELEWSKI Joris, Damien DOUTEAUX, Bénédicte LENGLET et al. « Rapport du projet d'étude 89 », 6 juin 2014. p32.
- [10] Middaugh, Joshua, S. Cheng, W. Liu, et R. Wagner. How to make cathodes with a diffusion layer for single-chamber microbial fuel cells, 2006.
- [11] Martin, Edith. « ÉTUDE DE LA PERFORMANCE DE PILES À COMBUSTIBLE MICROBIENNES ET L'EFFET DES MATÉRIAUX D'ÉLECTRODES ». chapitre 1.3

## Annexe A : Lexique

**Acétate** : Composé chimique de formule  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , solvant que l'on utilise pour soutenir la croissance des bactéries sur la pile.

**Anode** : Électrode où la réaction d'oxydation a lieu. Des électrons sont arrachés aux espèces à la surface de cette électrode. C'est l'électrode négative.

**Bactérie anaérobie** : Bactérie ne nécessitant pas d'oxygène pour vivre.

**Bactérie électrophile** : Bactérie capable de céder des électrons dans le milieu dans lequel elle vit.

**Biofilm** : Un biofilm est une communauté multicellulaire plus ou moins complexe de micro-organismes (bactéries, champignons, algues ou protozoaires), adhérant entre eux et à une surface. Il se forme généralement dans l'eau ou en milieu aqueux.

**Boues activée** : Eaux usées contenant des déchets organiques, obtenues en stations d'épuration.

**Cathode** : Électrode où la réduction a lieu. Des électrons sont fournis, dans ce cas, à des espèces oxydantes à la surface de l'électrode. C'est l'électrode positive.

**Demi-piles** : Lieu physique où se déroule l'une des deux demi-réactions d'oxydoréduction. Dans la pile Daniell, une demi-pile correspond un bécher (ustensile creux en verre utilisé en chimie).

**Effluent** : Désigne les eaux usées domestiques et urbaines et par extension les eaux usées issues des procédés industriels.

**Électrode** : Conducteur d'électrons (donc dans lequel peut circuler un courant) qui est le siège d'une réaction d'oxydation (anode) ou de réduction (cathode) dans une demi-pile.

**Électron** : Porteur élémentaire de charge électrique négative.

**GANTT** : Calendrier de planification de tâches, l'acronyme vient du nom de son créateur. Il s'agit d'un outil de gestion de projet.

**Ion** : Espèce chimique de charge non nulle dont la charge est un multiple de la charge élémentaire.

**IRSTEA** : Institut national de Recherche en Science et Technologies pour l'Environnement et l'Agriculture. Il s'agit du laboratoire possédant le centre de recherche sur les eaux usées à côté de la station d'épuration de la Feysine.

**Oxydation** : Réaction lors de laquelle un composé chimique va perdre des électrons.

**PCM** : Pile à Combustible Microbienne

**PERT** : Project Evaluation and Review Technique. Il s'agit d'un diagramme de planification de tâches, outil de gestion de projet.

**Proton** : Porteur élémentaire de la charge électrique positive.

**Réduction** : Réaction lors de laquelle un composé chimique va gagner des électrons.

**Substrat** : matière organique présente dans les eaux usées; il est dégradé par les bactéries qui contribuent donc à la purification des eaux.

**Surface spécifique** : Surface accessible sur un corps à d'autres particules. Plus elle est grande, plus le corps comportera de porosités.

## Annexe B : Cahier des charges

### Fonction principale :

Produire de l'énergie électrique à partir de l'énergie biologique contenue dans les eaux usées

### Fonctions complémentaires :

- Réduire la charge organique présente dans les eaux usées et ainsi réduire la consommation énergétique pour traiter celles-ci
- Stocker de l'énergie électrique
- Permettre la mise en série ou en parallèle de différents modules pour générer plus de puissance
- Faciliter l'accès pour la maintenance

### Contraintes

Penser l'architecture afin de :

- Optimiser la distance inter-électrode afin d'augmenter le rendement de production énergétique sans obstruer le flux de matières organiques
- Assurer la pérennité de la pile (résister aux conditions du milieu)
- Intégrer aisément la pile dans le processus de la station d'épuration
- Faciliter l'accès à la pile pour faire de la maintenance

Maîtriser le coût financier

- Optimiser le rapport rendement/coût en fonction de la surface de cathode
- Choix du matériau pour optimiser ce même rapport

## Annexe C : Protocole de fabrication des cathodes [10]

### Matériel :

- Poudre de carbone
- Tissu de carbone
- Solution de PTFE 60%
- Solution de PTFE 40% (diluée avec de l'eau distillée à partir de la solution à 60%)
- Poudre de carbone enrichie au Platine (10%)
- Solution à 5% de Nafion
- Iso-propanol pur (99%)
- Eau déionisée
- Mètre
- Scalpel
- Balance électronique (résolution de l'ordre du milligramme)
- Spatule plate
- Micropipette 1000 $\mu$ L ainsi que plusieurs embouts de pipette
- Petit pinceau
- Four (370°) / Plaque en céramique / Gants
- Vortex
- Billes de verre de 3cm de diamètre
- Tube en plastique avec bouchon

### Application de la couche de carbone (carbon base layer)

1. Couper le tissu de carbone pour réaliser deux cathodes à la taille désirée.
2. Peser 1,56 mg de poudre de carbone pour chaque cm<sup>2</sup> de cathode à l'aide de la balance électronique.
3. A l'aide de la micropipette prélever 12 $\mu$ L de solution de PTFE à 40% par milligramme de poudre de carbone pesée à l'étape précédente.
4. Mettre la poudre de carbone dans un tube en plastique, ajouter entre 6 et 8 billes en verres et la solution de PTFE. Reboucher le tube et vortexer pendant 20s.
5. Recouvrir une face de la cathode avec la solution obtenue à l'aide d'un pinceau, sans trop appuyer afin que la solution n'atteigne pas l'autre face du tissu de carbone.
6. Laisser sécher sous hotte le tissu pendant au moins deux heures.
7. Placer le tissu de carbone dans un plat en céramique puis enfourner pour 20 à 30 minutes dans le four préchauffé à 370°C.
8. Sortir le plat en céramique du four et laisser refroidir à température ambiante avant de manipuler.

### Application de la couche de diffusion (diffusion layer)

1. Mélanger énergiquement la solution de PTFE à 60%
2. Appliquer à l'aide d'un petit pinceau une couche de solution de PTFE à 60% de manière uniforme sur la face déjà traitée du tissu de carbone.
3. Enlever les bulles et les grumeaux de PTFE à l'aide du pinceau
4. Laisser sécher sous hotte le PTFE pendant au moins 5 à 10 minutes. La couche doit être blanche une fois sèche.
5. Placer le tissu de carbone dans un plat en céramique et enfourner pour 10 à 15 minutes dans un four préchauffé à 370°

6. Sortir le plat en céramique du four et laisser refroidir à température ambiante avant de manipuler. La couche de PTFE doit être noire et brillante.
7. Répéter les étapes 1 à 5 trois fois afin d'ajouter et de cuire un total de quatre couches de PTFE. Ce nombre de couches permet d'obtenir l'épaisseur optimale pour la couche de diffusion.

#### Application de la couche catalytique (catalyst layer)

1. Mesurer la quantité de poudre de carbone platinée correspondant à 0,5mg de platine par  $\text{cm}^2$  de surface de cathode à l'aide de la balance électronique.
2. Mettre la poudre de carbone platinée dans un tube en plastique et ajouter goutte par goutte 0,83 $\mu\text{L}$  d'eau dé-ionisée par mg de poudre introduite dans le tube. Ajouter 6 à 8 billes en verre puis refermer le tube et vortexer pendant quelques secondes.
3. A l'aide de la micropipette, ajouter 6,67 $\mu\text{L}$  de solution de Nafion et 3,33  $\mu\text{L}$  d'iso-propanol pur par mg de poudre de carbone platinée introduite dans le tube. Vortexer pendant vingt secondes.
4. Recouvrir la face qui n'a pas reçu la couche de diffusion à l'aide de la solution obtenue de manière homogène à l'aide d'un pinceau.
5. Laisser sécher sous hotte pendant au moins 24 heures.



## Annexe D : Compte rendu de la caractérisation de la pile en laboratoire

La phase de test de la pile en laboratoire a été l'occasion de quantifier l'influence des caractéristiques de l'effluent sur le fonctionnement de la pile. Les principaux paramètres que l'on a fait varier sont :

- la charge organique, avec ajout ou non d'acétate
- la conductivité de l'effluent
- la présence d'un flux d'effluent (assuré par une pompe d'aquarium) ou, au contraire, d'un effluent immobile

Agathe Paitier, doctorante au laboratoire Ampère, a mené à bien ces différentes expériences.

### Un outil de mesure utile : le potentiostat

Permettant l'étude de phénomène électrochimique, un potentiostat (photo ci-contre) est un appareil électronique composé de trois électrodes (travail, auxiliaire et référence) et d'un boîtier. Dans notre cas on relie l'électrode auxiliaire et celle de référence à la cathode de la pile et celle de travail à l'anode. Lors d'une série de mesure, le boîtier régule ainsi la tension aux bornes de la pile et fixe donc un point de fonctionnement dont il relève les caractéristiques en tension et intensité. On obtient par ce fait des courbes de polarisation de la pile.



### Expériences

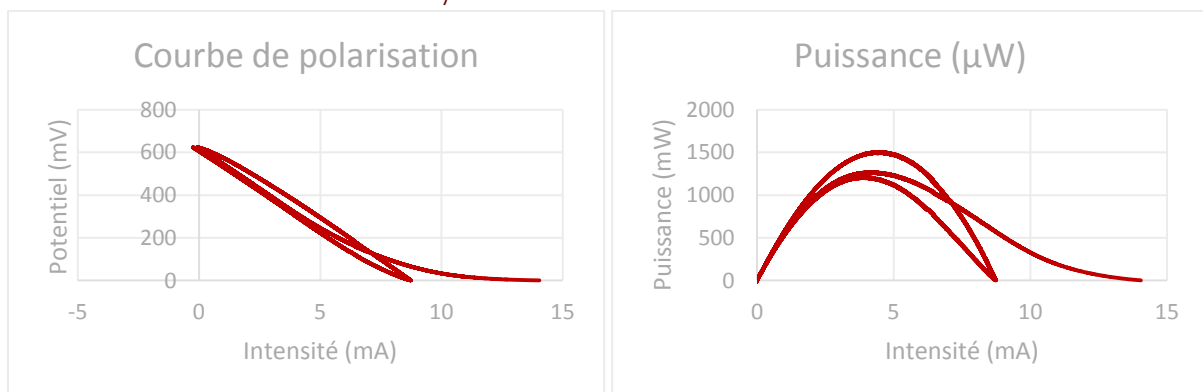
Les résultats des expériences sont présentés ci-après suivant le type de conditionnement de la pile employé (effluent, acétate, flux) et suivant l'ordre chronologique d'expérimentation.

#### Expériences avec l'effluent issu du décanteur primaire

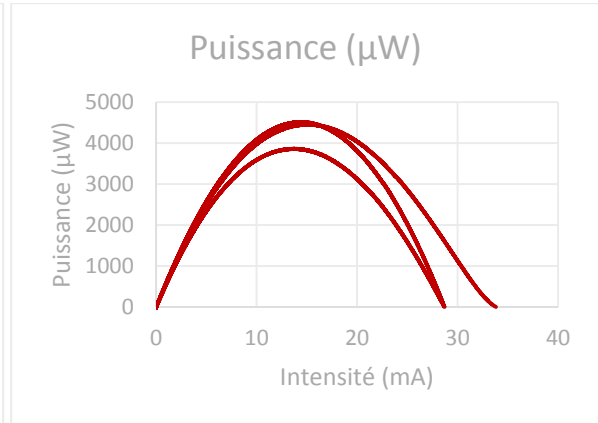
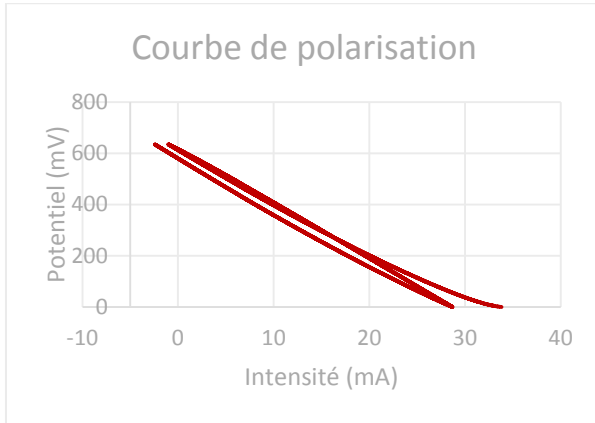
La pile est ici plongée dans le même effluent que lors des tests en station d'épuration. Lors d'un ajout d'acétate, celui-ci est dans une quantité de 20mM.

#### Eaux usées issues du décanteur primaire, sans acétate, sans flux

- Pile avec anode en acier inoxydable

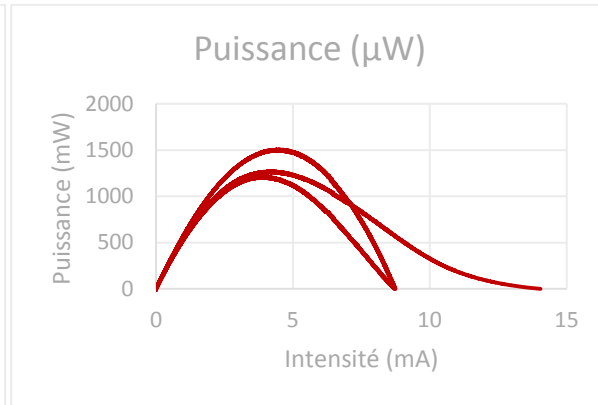
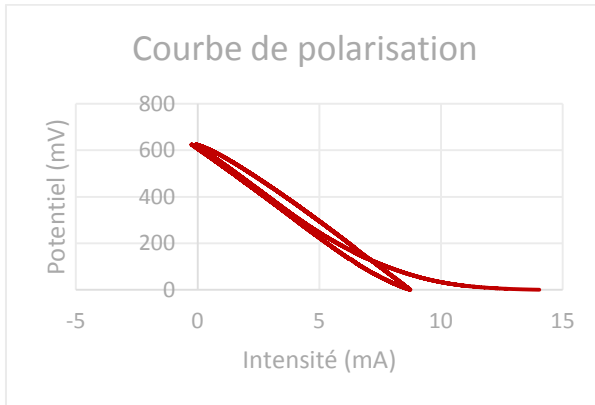


- Pile avec anode en tissu de carbone

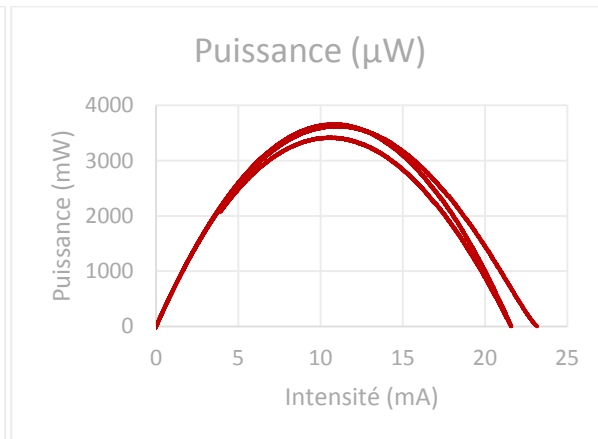
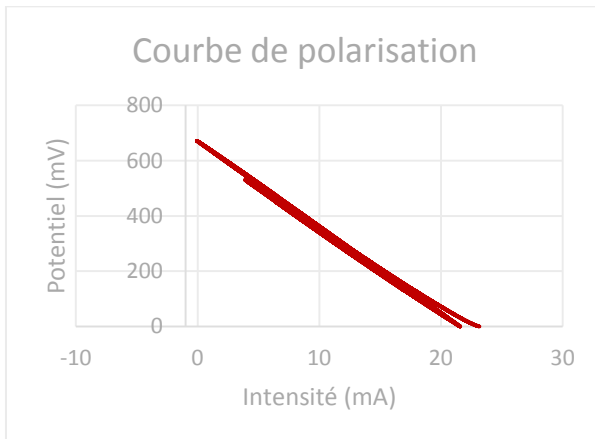


**Eaux usées issues du décanteur primaire, sans acétate, avec flux**

- Pile avec anode en acier inoxydable

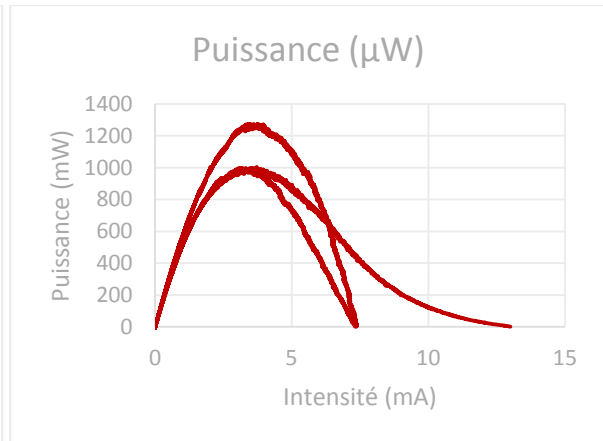
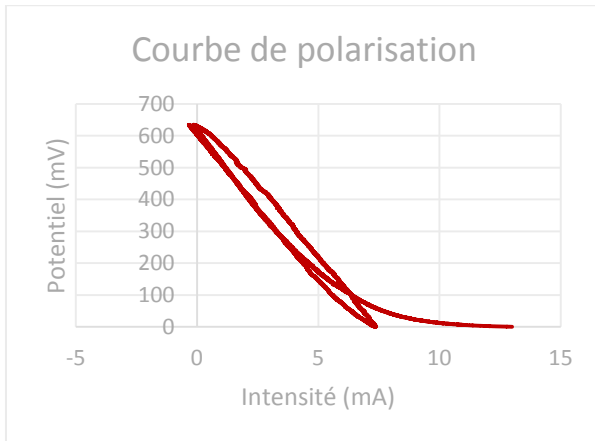


- Pile avec anode en tissu de carbone

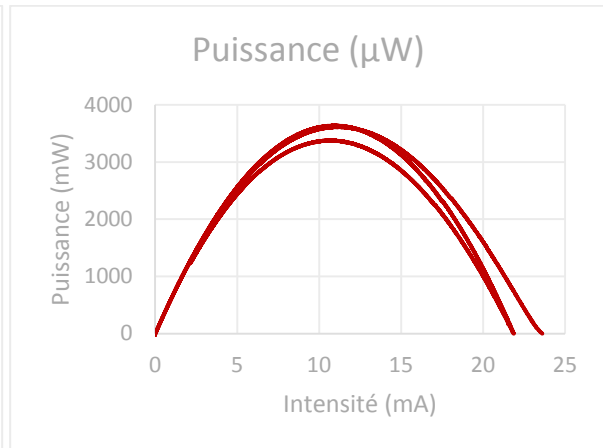
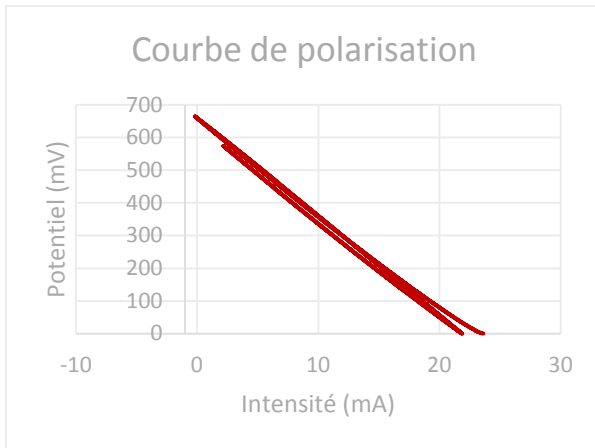


**Eaux usées issues du décanteur primaire, avec acétate, sans flux**

- Pile avec anode en acier inoxydable

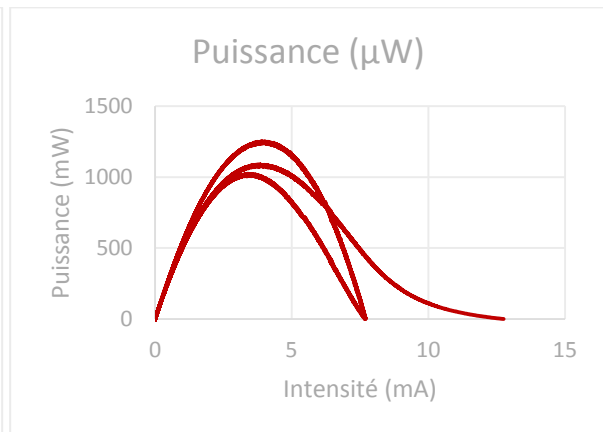
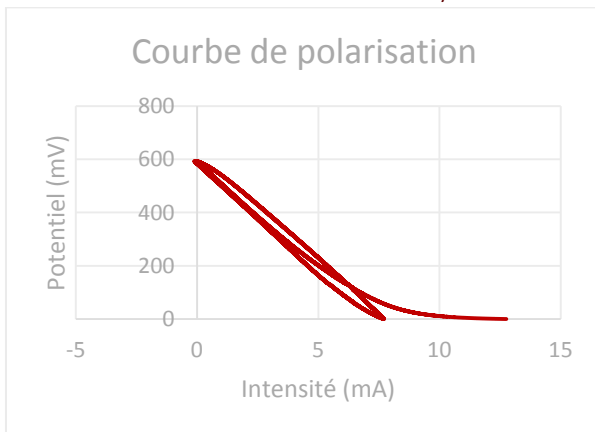


- Pile avec anode en tissu de carbone

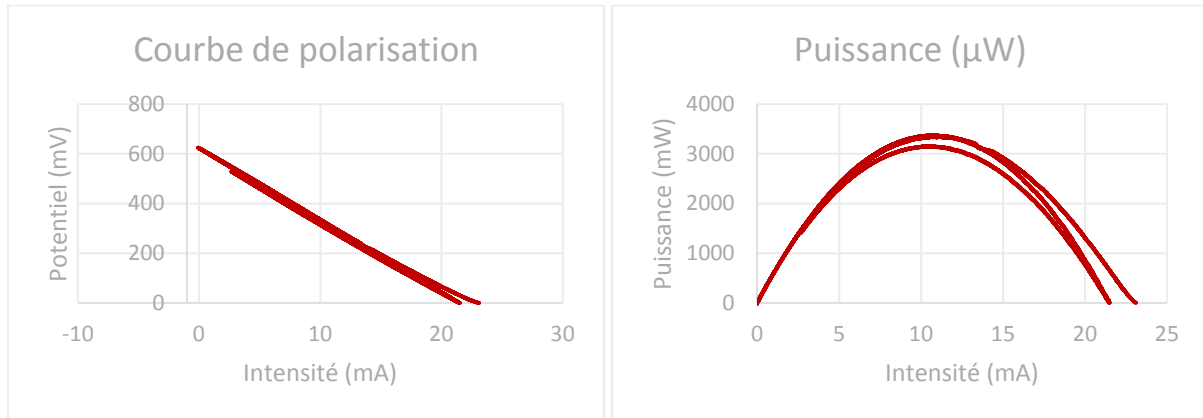


**Eaux usées issues du décanteur primaire, avec acétate, avec flux**

- Pile avec anode en acier inoxydable



- Pile avec anode en tissu de carbone



### Expérience avec le PBS avec acétate

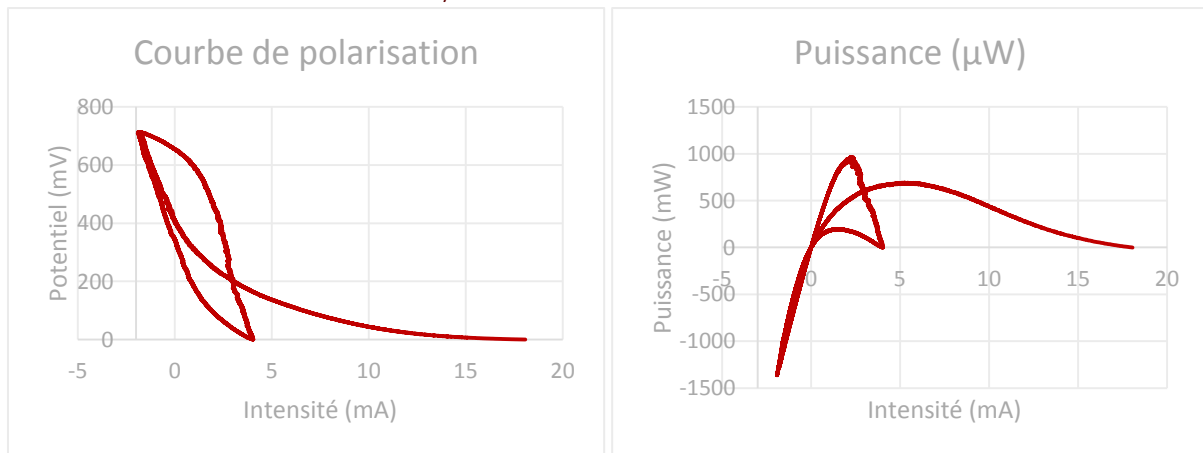
La pile a été plongée dans un fluide reproduisant le pH de l'effluent en station d'épuration testé précédemment mais dont la conductivité est plus élevée.

Composition du fluide :

- Eau
- 0.1M de PBS (tampon assurant un pH de 7.8)
- 20mM d'acétate

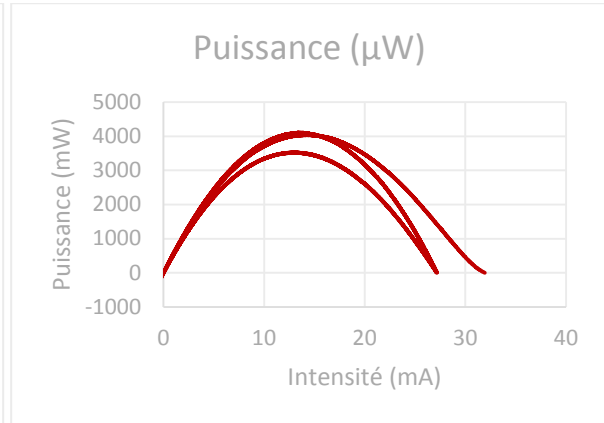
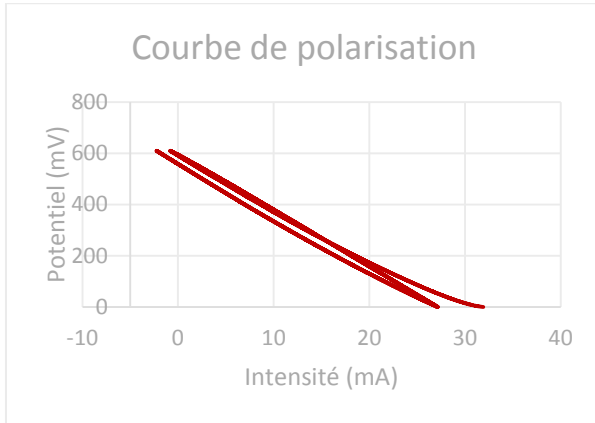
### PBS, avec acétate, sans flux

- Pile avec anode en acier inoxydable



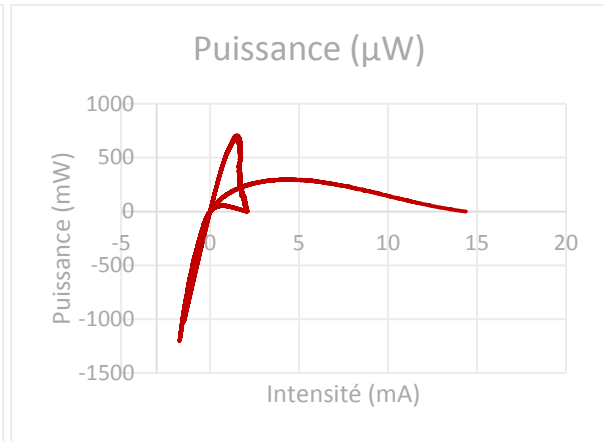
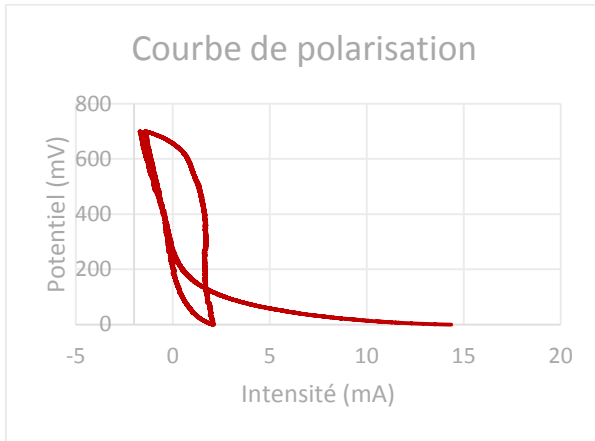
Note : l'acier inoxydable semble sensible au PBS, la pertinence de ces deux courbes n'est pas assurée.

- Pile avec anode en tissu de carbone



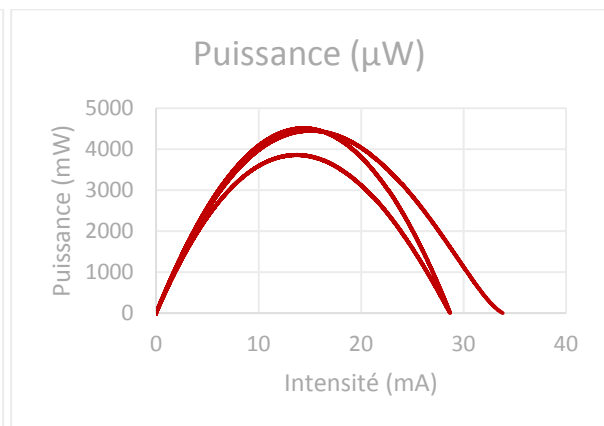
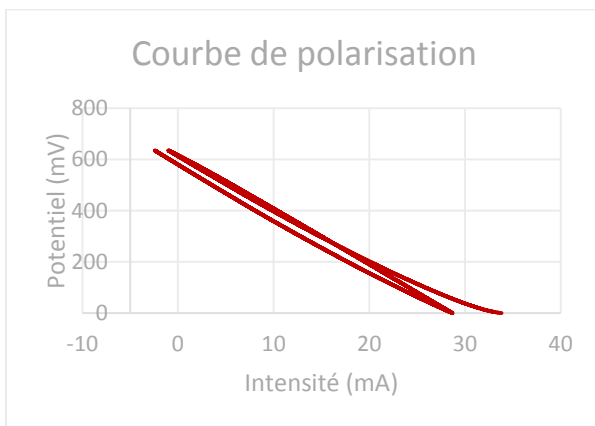
**PBS , avec acétate, avec flux**

- Pile avec anode en acier inoxydable



Note : l'acier inoxydable semble sensible au PBS, la pertinence de ces deux courbes n'est pas assurée.

- Pile avec anode en tissu de carbone



### Exploitation des courbes

Les courbes de puissances nous révèlent la puissance maximale qui peut être fournie par la pile (sommet de la courbe), ainsi que le point de fonctionnement correspondant (tension et intensité) et donc la résistance interne (par application de la loi d'Ohm). Les courbes de polarisations permettent d'obtenir la tension à vide et au aussi la résistance interne (pente de la droite).

Tableau récapitulatif des valeurs obtenues :

Effluent	Eaux usées du décanteur primaire				PBS	
	non	oui	oui	non	non	oui
Avec acétate	non	non	oui	oui	oui	oui

Puissance maximale (mW/m <sup>2</sup> )						
Acier inoxydable	69,35	45,99	38,18	38,89	29,48	21,56
Tissu de carbone	92,16	111,61	102,95	110,97	125,26	137,57

Résistance interne ( $\Omega$ )						
Acier inoxydable	56	66	72	77	195	325
Tissu de carbone	32,1	30,5	28,4	29,4	20,5	20,1

Tension à vide (mV)						
Acier inoxydable	698,7	600,5	573,3	591,7	395,0	174,0
Tissu de carbone	622,8	662,9	614,4	649,4	571,0	592,5

Les meilleures performances sont obtenues dans le PBS. En effet, comme il est l'effluent le plus conducteur, il permet de réduire considérablement la résistance interne de la pile, et ainsi de perdre moins de puissance dans la résistance interne.

Néanmoins, l'acier inoxydable semble sensible au PBS : les courbes caractéristiques ont un fort hystérésis et la résistance interne est anormalement élevée. Cette affectation de l'acier inoxydable est sûrement due à la forte conductivité du PBS, ce qui favorise à la corrosion des métaux. On peut donc dire que le tissu de carbone est plus stable sur ce point.

Avec l'acétate, les puissances observées sont plus importantes lors de l'absence de convection. Cela repose peut-être sur le fait que la réaction de dégradation de l'acétate est cinétiquement plus favorable que celle des substrats organiques de l'effluent.

Soumise à un flux d'effluent, la pile est moins puissance avec l'acétate que sans. La convection augmente vraisemblablement la concentration du substrat de l'effluent sans acétate à la surface de l'anode, ce qui accélère sa dégradation. Tandis que pour l'effluent avec acétate, la convection impacte peu la concentration d'acétate qui est en forte concentration, mais aura un effet néfaste sur le biofilm en apportant à sa surface de l'oxygène.

En outre, les valeurs de tension à vide ne varient pas significativement lors d'un changement d'effluent. Sur le plan thermodynamique, les substrats utilisés par les bactéries sont donc quasiment identiques.

## Annexe E : Protocole expérimental distance inter-électrode

Le but de cette expérience est de trouver la distance optimale entre cathode et anode pour maximiser la production d'énergie.

Matériel :

- Voltmètre
- Résistance variable
- Règle

Protocole

1. Rapprocher l'anode au plus près de la cathode sans pour autant qu'il y ait contact.
2. Faire varier la résistance variable de la valeur minimale à la valeur maximale et relever à chaque fois la tension aux bornes de la résistance ainsi que celle aux bornes de la pile. Le pas de variation de la résistance dépendra de la précision souhaitée.
3. Tracer les courbes de polarisation et de densité de puissance à l'aide des valeurs mesurées.
4. Répéter cette opération en éloignant l'anode de la cathode.

NB : On peut également réaliser cette opération à l'aide d'un potentiostat, cf annexe D.

Attention

Si l'expérience nécessite de sortir le biofilm de l'effluent, il est nécessaire d'attendre 24 heures que le biofilm soit stabilisé avant d'effectuer les mesures.

## Appendice de gestion de projet

Le groupe de projet du PE n°88



Pierre Antoni



Cédric Averoux



Suzie Béasse



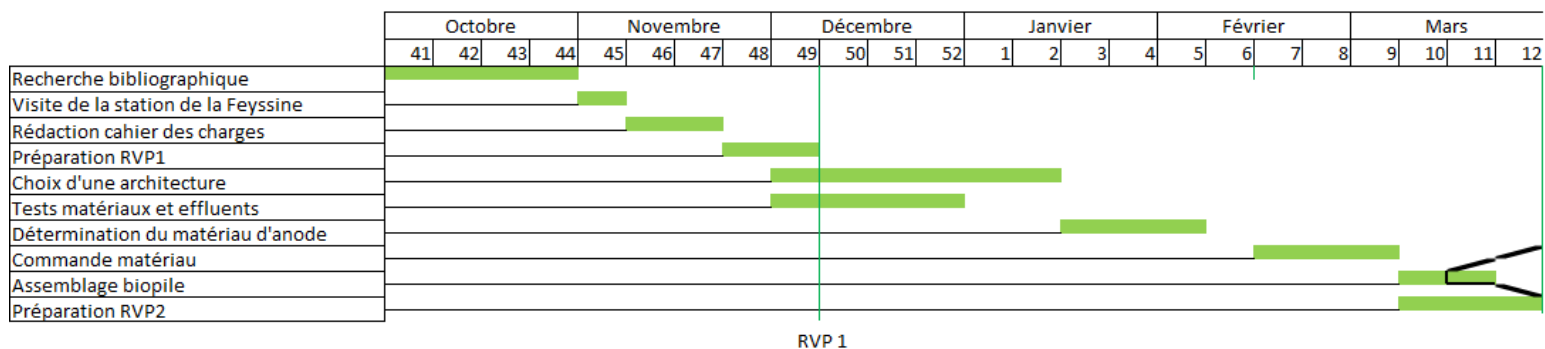
Pierrick de Boisset



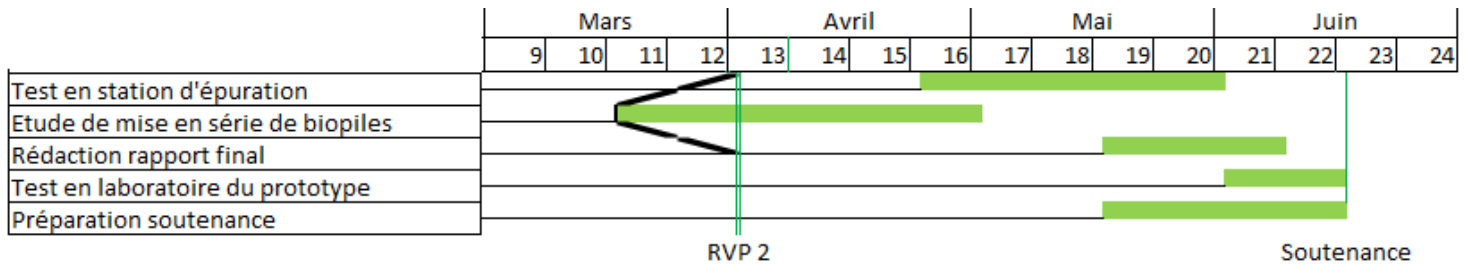
Christian Revellat

### Gestion du projet d'étude n°88 : Diagramme de Gant

Pour plus de lisibilité, le diagramme de Gantt a été séparé en deux.







## Bilan du projet

### Problèmes rencontrés au cours du projet et solutions apportées

- Lors du premier rendez-vous de pilotage, l'organisation des tâches n'a pas clairement été défini ce qui a conduit à de multiples versions du livrable par exemple. Pour éviter de réitérer ce genre d'erreur, l'attribution des tâches du second rendez-vous a été faite en avance et de manière précise.
- Des coupures de courant ont perturbé l'acquisition des mesures lors de l'expérience de choix des matériaux et des effluents. Par conséquent les mesures faites avec les effluents sans acétate ont été tronquées, ce qui rend leur exploitation difficile.
- De plus lors de cette expérience, on espérait faire ressortir un seul matériau pour l'anode. Or les résultats de l'expérience n'ont pas pu nous permettre de trancher entre le tissu de carbone et l'acier inoxydable. Nous avons donc décidé de réaliser les tests en station avec deux anodes différentes pour pouvoir comparer les deux matériaux, et choisir le plus intéressant.
- Un des systèmes d'acquisition a grillé lors des tests de fonctionnement. Un appareil a donc dû être recommandé, ce qui a suscité des frais supplémentaires.
- Les tests d'étanchéité fait à la fin de la fabrication du prototype ont révélé une fuite au niveau d'une cathode qu'il a fallu condamner.

### Aspects positifs

- Au cours de ce Projet d'étude nous nous sommes confronté à un problème complexe auquel nous avons réussi à apporter une solution innovante. En effet, cette architecture de pile n'est présente nulle part dans la littérature.
- Un des points forts de notre projet est le lien étroit avec le laboratoire de recherche de l'IRSTEA avec qui nous avons, d'une part, pu discuter des contraintes inhérentes à l'installation en station du réacteur, et qui nous a, d'autre part, gracieusement fourni l'accès à leur laboratoire afin de réaliser des expériences en situation réelle. Grâce à ce PE une collaboration a été initiée entre le laboratoire Ampère et l'IRSTEA puisqu'une doctorante va prendre notre suite dans le hall de recherche pour y installer ses propres réacteurs.
- Enfin un article scientifique va être rédigé sur notre réacteur par notre tuteur, une doctorante ainsi que notre groupe. Ceci marque sans doute la plus belle récompense des efforts fournis cette année pour ce projet.
- Un aspect important du projet a été la bonne entente qui a régné entre les différents participants au projet. Ceci a permis sans conteste d'en améliorer l'efficacité.

### Perspectives et horizons du projet

- Participation à la fête de la science : nous envisageons de présenter notre prototype à la prochaine édition de la fête de la science.
- Approfondir les connaissances sur le fonctionnement de la pile : Même si les connaissances acquises lors de ce projet se sont avérées suffisantes pour réaliser un prototype performant, un

approfondissement du fonctionnement bactériologique pourrait permettre d'améliorer les performances du biofilm. De plus une révision du système de maintien des électrodes pourrait permettre d'améliorer la connaissance de l'impact de la distance inter-électrode.

- Test en station : Les tests faits avec les effluents ont été réalisés en laboratoire dans un récipient. Même si ce type d'expérience est représentatif des performances électriques de notre prototype, il ne permet pas de juger de la fonctionnalité de sa géométrie. Il serait donc intéressant d'installer le prototype au sein du décanteur primaire de la station d'épuration de la Feysine, et non juste dans le hall expérimental.
- Circuit de récupération d'énergie : il serait intéressant de réaliser le système de récupération d'énergie présenté dans la section 7, ce qui permettrait d'adapter l'énergie produite, en permettant par exemple d'avoir une source de tension fixe.
- Reconstitution du projet d'étude : au vu des tâches restantes et de la qualité du prototype, on peut envisager de léguer ce projet d'étude à un groupe d'étudiant de première année pour qu'ils continuent d'étudier ce réacteur.

## Checklist

Vérification présence	Vérification qualité
-----------------------	----------------------

### Contenu

Table des matières	X	X
Introduction	X	X
Conclusion générale	X	X
Bibliographie	X	X
Résumé	X	X
Table des figures	X	X

### Forme

Vérification orthographe	X	X
Pagination	X	X
Homogénéité de la mise en page	X	X