



**UNIVERSITÉ EVRY VAL D'ESSONNE**

**Ecole Doctorale Sciences et Ingénierie**

**Laboratoire Analyse et Modélisation pour la Biologie et  
l'Environnement**

# **THÈSE**

présentée et soutenue publiquement le 16 juillet 2013

pour l'obtention du grade de

**Docteur de l'Université d'Evry Val d'Essonne**

**Discipline ou Spécialité : Chimie**

par :

**Laila BOUABDALAOUI**

**ETUDE DE MATERIAUX D'ANODES A BASE DE  
GRAPHITE MODIFIE PAR DES COMPOSES FER-  
SOUFRE: APPLICATIONS AUX PILES A  
COMBUSTIBLE MICROBIENNES**

## **COMPOSITION DU JURY**

<b>Rapporteur</b>	<b>Mr Alain BERGEL</b>	Directeur de Recherche CNRS, LGC, Toulouse
<b>Rapporteur</b>	<b>Mr Philippe REFAIT</b>	Professeur, Université de La Rochelle
<b>Examineur</b>	<b>Mr Damien FERON</b>	Professeur INSTN, Directeur de Recherche, CEA
<b>Co-directeur</b>	<b>Mr Ludovic LEGRAND</b>	Maître de Conférences, UEVE
<b>Directeur de thèse</b>	<b>Mme Annie CHAUSSE</b>	Professeur, UEVE



# Table des matières

<b>TABLE DES MATIERES .....</b>	<b>3</b>
<b>REMERCIEMENTS .....</b>	<b>7</b>
<b>RESUME .....</b>	<b>9</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>11</b>
<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>13</b>
<b>CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE .....</b>	<b>17</b>
I.1 PILES A COMBUSTIBLE .....	18
<i>1.1.1 Généralités .....</i>	<i>18</i>
<i>1.1.2 Problématiques .....</i>	<i>20</i>
I.2 PILES ENZYMATIQUES.....	22
I.3 PILES A COMBUSTIBLE MICROBIENNES .....	23
<i>1.3.1 Historique .....</i>	<i>23</i>
<i>1.3.2 Principe de fonctionnement d'une PCM.....</i>	<i>24</i>
<i>1.3.3 Bactéries dans les PCM .....</i>	<i>26</i>
<i>1.3.4 Substrats dans les PCM .....</i>	<i>27</i>
<i>1.3.5 Matériaux d'électrodes dans les PCM.....</i>	<i>28</i>
I.3.5.1 Matériaux d'anode.....	28
I.3.5.2 Matériaux de cathode.....	31

I.3.5.3 Evaluation des matériaux d'électrode .....	35
I.3.6 Performances électriques des PCM.....	36
I.4 ORIENTATION DU TRAVAIL DE THESE.....	41
<b>CHAPITRE II : ELABORATION ET CARACTERISATIONS DE MATERIAUX ANODIQUES ET CATHODIQUES .....</b>	<b>51</b>
II.1 MATERIAUX ANODIQUES .....	52
II.1.1 Synthèse .....	53
II.1.2 Caractérisations physicochimiques .....	55
II.1.3 Caractérisations électrochimiques .....	65
II.1.4 Optimisation du comportement électrochimique du solide FePS/G.....	68
II.2 MATERIAUX CATHODIQUES .....	77
II.2.1 Substrats de graphite - acier inoxydable - or et glucose oxydase.....	77
II.2.1.1 Comportement électrochimique du graphite- or - acier inoxydable sans glucose oxydase .....	78
II.2.1.2 Comportement électrochimique du graphite - or - acier inoxydable avec glucose oxydase .....	80
II.2.2 Oxyde de manganèse .....	82
II.2.2.1 Synthèse électrochimique.....	82
II.2.2.2. Caractérisations physicochimiques.....	85
II.2.2.3 Comportement électrochimique .....	88
II.3 CONCLUSION .....	99

## CHAPITRE III : CONCEPTION ET OPTIMISATION DE PILES A COMBUSTIBLE MICROBIENNES ..... 101

III.1 INTRODUCTION.....	102
III.2 CONFIGURATION ET CONDITIONS D'OPERATION.....	102
<i>III.2.1 Présentation de la configuration de PCM</i> .....	102
<i>III.2.2 Protocoles expérimentaux</i> .....	103
<i>III.2.3 Electrolyte</i> .....	106
III.3 CARACTERISATIONS ELECTRIQUES, PHYSICO-CHIMIQUES ET MICROBIOLOGIQUES DES COMPOSANTS DE LA PCM .....	108
<i>III.3.1 Caractéristiques électriques</i> .....	109
<i>III.3.2 Caractérisations microbiologiques et physicochimiques</i> .....	113
III.3.2.1 Caractérisations microbiologiques .....	114
III.3.2.2 Caractérisations physicochimiques.....	116
III.4 ETUDES DE L'INFLUENCE DE QUELQUES PARAMETRES SUR LA PERFORMANCE DES PCM .....	121
<i>III.4.1 Conditionnement électrochimique initial de l'anode</i> .....	121
<i>III.4.2 Influence de la température</i> .....	131
<i>III.4.3 Rapport molaire <math>Fe^{2+}/HS^-</math> de l'anode</i> .....	135
<i>III.4.4 Surface d'anode</i> .....	138
<i>III.4.5 Quantité de sédiments dans l'anolyte</i> .....	141
<i>III.4.6 Conductivité ionique de l'électrolyte</i> .....	144
<i>III.4.7 Travail sur l'optimisation du fonctionnement de la PCM</i> .....	147
III.4.7.1 Surface de l'anode .....	148

III.4.7.2 Teneur en composé FePS par rapport au graphite.....	151
III.5 DISCUSSION.....	154
III.6 CONCLUSION.....	156
<b>CONCLUSION ET PERSPECTIVES .....</b>	<b>157</b>
<b>RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....</b>	<b>163</b>
<b>ANNEXES.....</b>	<b>185</b>
ANNEXE 1 : SUBSTRATS ET PRODUITS UTILISES.....	186
ANNEXE 2 : APPAREILLAGES.....	188
ANNEXE 3 : FICHES JCPDS DE $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , $\text{As}_8$ , $\text{Cr}_{0,19}\text{Fe}_{0,7}\text{Ni}_{0,11}\text{Mn}_3\text{O}_4$ , $\text{Mn}_7\text{O}_{13} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ET $\text{MnCO}_3$	192
ANNEXE 4 : DOSAGE DU Fe(II) ET DES SULFURES.....	199
ANNEXE 5 : METHODES DE PREPARATIONS DES SOLIDES A', C' ET G.....	201
ANNEXE 6.....	202
ANNEXE 7.....	203
ANNEXE 8 : ANODE AQDS.....	205

# Remerciements

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à toutes les personnes qui m'ont aidé et soutenue tout au long de ce travail de recherche scientifique. Tout d'abord, je remercie Mme Jeanine TORTAJADA, directrice du Laboratoire Analyse et Modélisation pour la Biologie et l'Environnement (LAMBE) de l'Université d'Evry Val d'Essonne, pour m'avoir accueillie dans son laboratoire, au sein duquel j'ai pu réaliser mes travaux de thèse.

Je remercie Mr Alain BERGEL, directeur de recherche CNRS au LGC à l'université de Toulouse et Mr Philippe REFAIT, professeur à l'université de la Rochelle pour avoir tous deux accepté d'être rapporteurs de ce manuscrit ainsi que Mr Damien FERON, professeur à l'INSTN et directeur de recherche au CEA, pour avoir présidé mon jury de soutenance.

Mes remerciements chaleureux iront aussi à mes encadrants Mme Annie CHAUSSE (directrice de thèse), professeur à l'université d'Evry et Mr Ludovic LEGRAND (co-directeur de thèse), maître de conférences à l'université d'Evry. Je tiens à leur transmettre toute ma gratitude pour leur disponibilité et leur aide précieuse tout au long de ce travail de thèse.

Je voudrais aussi remercier, Mme Marie Fénart du CEA et Mme Anne Pensel du LAMBE pour les analyses MEB, Mme Cécile Blanc du CEA pour les analyses DRX, Mr Michel Schlegel du CEA pour les analyses Raman et Mr Hervé Gueuné de la société corrodys pour les analyses microbiologiques.

Au cours de cette aventure, j'ai eu la joie de travailler et de côtoyer des enseignants, collègues et amis qui m'ont apporté énormément par leurs expériences, conseils, discussions et leurs encouragements. Un grand merci à toutes et à tous. Je tiens donc à remercier les permanents, Caroline, Cécile, Christine, Anne, Sophie, Jean-François, Myriam, Kitty..., ainsi que les docteurs et les futurs docteurs : Manel, Marthe, Afef, Sondra, Sarra, Ruddy, Lisday, Elodie, Guigui, Jean-Philippe, Pierre, Julien...

En dernier lieu, je tiens à exprimer toute ma gratitude à ma famille : mon père, ma mère, mes sœurs, Ahlam, Ilham, Rafika, Siham et Imane et mon frère Mohamed, mon oncle Rachid, sa femme Meriem et leurs enfants, mon mari Aziz ainsi que ses parents et sa sœur Imane et mes amis : Fati, Hanae, Asmaa, Nassima...



# Résumé

Une pile à combustible microbiennes (PCM) est un dispositif capable de produire de l'énergie électrique à partir d'énergie chimique grâce à l'activité catalytique des bactéries en présence de combustibles organiques. Ces travaux de thèse ont eu pour objectif la synthèse des nouveaux matériaux d'anode et de cathode qui pourraient constituer des alternatives aux matériaux à base de platine. Coté anode, nous avons synthétisé des matériaux par précipitation chimique sur du graphite en poudre à partir de mélanges contenant des ions ferreux et sulfures. Les caractérisations physicochimiques ont montré la formation de composés soufrés (mackinawite, polysulfures et soufre élémentaire) qui se transforment en produits soufrés plus oxydés en présence d'air. La formation de vivianite a été confirmée dans le cas d'un excès d'ions ferreux par rapport aux ions sulfures. Les analyses électrochimiques montrent que ces matériaux ont un comportement réversible avec des densités de courant d'oxydation élevées à bas potentiel. Coté cathode, nous avons choisi la synthèse par voie électrochimique d'un film de  $\text{MnO}_x$  sur substrat d'acier inoxydable. Les caractérisations physicochimiques ont démontré la formation de la birnessite. Les analyses électrochimiques montrent que la réduction de ce matériau conduit à des courants cathodiques significatifs mais avec une réversibilité limitée, même en présence d'air.

La réalisation de prototypes de PCM dans lesquels l'anode à base de composés soufrés est immergée dans une solution de terreau et la cathode à base de  $\text{MnO}_x$  est au contact de l'air, a permis d'obtenir des puissances instantanées maximales de l'ordre de  $12 \text{ W.m}^{-3}$  et  $1,8 \text{ W.m}^{-2}$ , et des densités de courant de l'ordre de  $25 \text{ A.m}^{-3}$  et  $3,8 \text{ A.m}^{-2}$ . Un travail d'optimisation du fonctionnement de PCM a été réalisé. Ainsi, l'augmentation de la conductivité de la solution anodique et la diminution de quantité de sédiment dans la solution de terreau a permis d'améliorer la réponse électrochimique du matériau anodique et d'obtenir des puissances instantanées maximales de l'ordre de  $17,5 \text{ W.m}^{-3}$  et  $2,7 \text{ W.m}^{-2}$ , et des densités de courant de l'ordre de  $60 \text{ A.m}^{-3}$  et  $9,2 \text{ A.m}^{-2}$ . Le facteur limitant reste toujours le comportement électrochimique du film de  $\text{MnO}_x$ .

**Mots-clés :** Pile à combustible microbiennes, graphite modifié,  $\text{MnO}_x$ , matériaux à base de fer et soufre



# Abstract

A microbial fuel cell (MFC) is a device allowing the production of electric power from chemical energy thanks to the catalytic activity of bacteria in presence of organic fuel. These works aimed the synthesis of new anode and cathode materials which could be an alternative to platinum materials. On the anode side, we synthesized the materials by chemical precipitation on powder graphite from mixtures containing ferrous and sulfide ions. Physicochemical characterizations showed the formation of sulfur compounds (mackinawite, polysulfide and elementary sulfur) which transform into sulfur products more oxidized in presence of air. Formation of vivianite was confirmed in the case of an excess of ferrous ions in relation to sulfide ions. Electrochemical analysis shows that these materials have a reversible behavior with high current densities at low voltage. On the cathode side, we chose electrochemical synthesis of an  $\text{MnO}_x$  film on stainless steel substrate. Physicochemical characterizations showed birnessite formation. Electrochemical analysis show that the reduction of this material Leads to significative cathodic currents but with a limited reversibility, even in presence of air.

The realization of MFC prototypes in which the sulfur compounds-based anode is submerged in compost solution and the  $\text{MnO}_x$ -based cathode is in contact with air, allowed the getting of maximum instantaneous powers on the order of  $12 \text{ W.m}^{-3}$  and  $1,8 \text{ W.m}^{-2}$ , and current densities on the order of  $25 \text{ A.m}^{-3}$  et  $3,8 \text{ A.m}^{-2}$ . An optimization work of the MFC functioning has been done. So, the conductivity increase of the anodic solution and the decrease of sediment quantity in the compost solution allowed the improvement of the electrochemical response of the anodic material and to obtain maximal instantaneous powers on the order of  $17,5 \text{ W.m}^{-3}$  and  $2,7 \text{ W.m}^{-2}$ , and current densities on the order of  $60 \text{ A.m}^{-3}$  et  $9,2 \text{ A.m}^{-2}$ . The limiting factor remains the electrochemical behavior of the  $\text{MnO}_x$  film.

**Keywords:** microbial fuel cell, modified graphite,  $\text{MnO}_x$ , materials based on iron and sulfur



# Introduction

L'humanité va devoir relever de grands défis dans les années à venir. Le premier défi est de répondre à une demande croissante en énergie liée à l'augmentation de la population mondiale alors qu'il y a parallèlement une difficulté croissante à extraire les énergies fossiles qui deviennent de plus en plus rares. Le second défi est d'assurer l'accessibilité à l'eau potable à cette population mondiale alors que la quantité de déchets générés est croissante et nécessite une amélioration des techniques de traitements.

Face à cette difficulté croissante à exploiter les énergies conventionnelles et à la nécessité de préserver l'environnement en réduisant les rejets de gaz à effet de serre, l'humanité doit trouver de nouvelles sources d'énergie qui se doivent d'être non polluantes, renouvelables et accessibles afin de maximiser leur distribution sans dommages de l'environnement. Plusieurs sources d'énergies renouvelables et non polluantes sont d'ores et déjà exploitées comme le soleil, le vent, la chaleur de la terre, l'eau, les végétaux, les micro-organismes...

La production d'électricité par des micro-organismes a été mise en évidence au début du vingtième siècle par Michael Cress Potter [1]. Malheureusement, ce procédé a été vite abandonné car la production d'électricité de façon régulière et continue n'était pas évidente. Durant les deux dernières décennies, de nombreuses équipes de recherche ont travaillé sur l'alternative des piles à combustible microbiennes car elles représentent une solution aux deux problématiques cruciales : produire une énergie verte et renouvelable et accroître l'accès à l'eau potable.

Le fonctionnement des piles à combustible microbiennes est similaire à celui des piles classiques sauf que la production d'électricité est faite à partir de la biomasse par des micro-organismes dits électrigènes qui se développent naturellement sous forme de biofilms à la surface des électrodes. Ces micro-organismes utilisent la dégradation de la matière organique et inorganique pour leur métabolisme et produisent ainsi à l'anode des électrons et des ions qui seront utilisables à l'autre électrode. Une part des électrons passe par le circuit extérieur et sert à réduire à la cathode un oxydant, en général le dioxygène, ce qui conduit à un produit de réaction non polluant : l'eau. La matière organique nécessaire au développement des micro-organismes peut être apportée par les eaux domestiques usées qui alimentent les stations d'épuration ou les déchets de certaines industries agroalimentaires ; dans le cas d'une alimentation en flux continu des piles à combustible microbiennes, on dispose ainsi d'une production d'électricité basée sur des composés en abondance que l'on souhaite éliminer avec des micro-organismes qui

fonctionnent dans des environnements naturels ce qui est en accord avec les principes de la chimie verte et du développement durable. En plus, il doit être également possible avec de tels dispositifs d'éliminer de la matière organique de très petite taille en suspension ce qui aurait une répercussion positive sur l'énergie nécessaire au traitement des eaux usées. A ce jour, il a été aussi démontré que les piles à combustible microbiennes à sédiments présentaient de l'intérêt pour alimenter des capteurs de façon intermittente dans des endroits éloignés et difficiles à atteindre car leur fonctionnement basé sur des composants disponibles dans un environnement immédiat conduit à une production locale d'électricité.

Même si l'abondance du combustible pour les micro-organismes et la combinaison énergie/dépollution rendent les piles à combustible microbiennes intéressantes, il reste encore des recherches à effectuer ou des améliorations à gagner au niveau des matériaux de piles, de la conception pour passer à l'échelle de bioréacteurs et de la récupération de l'électricité.

Les piles à combustible microbiennes sont des systèmes complexes mêlant microbiologie, électrochimie et phénomènes d'échanges au sein d'un réacteur et leurs performances sont difficiles à maintenir constantes. Tout d'abord, les communautés microbiennes évoluent en fonction des conditions physicochimiques du milieu et de la nature des nutriments à leur disposition. Mais le remplacement des micro-organismes présents dans les stations d'épuration par des micro-organismes électrigènes semble une voie peu intéressante à explorer car ces derniers risquent d'être marginalisés par ceux présents dans les milieux naturels, notamment les effluents. Ensuite, comme la puissance électrique d'une pile est maximale si la résistance externe reliée à la pile est égale à la résistance interne, il faut s'intéresser aux évolutions au cours du temps de la résistance interne des piles microbiennes pour les compenser si nécessaire et fabriquer le dispositif adéquat pour le faire automatiquement. Comme il est nécessaire d'utiliser un nombre important de piles à combustible microbiennes comme sources élémentaires pour atteindre un niveau de puissance significatif, les problématiques liées à des associations en série ou en parallèle de ces sources élémentaires et la mise au point de convertisseurs doivent être gérées et améliorées par des recherches relevant du domaine du génie électrique. Enfin, le platine qui était utilisé comme catalyseur aux électrodes doit être remplacé par des matériaux moins chers, de durée de vie plus longue et avec des performances électrochimiques au moins similaires. Les objectifs de ce travail de doctorat visent à trouver des matériaux d'électrodes alternatifs qui répondent à ces critères, en particulier du côté anodique.

Le premier chapitre présente une analyse bibliographique sur les piles chimiques et dégage les problématiques qui ont conduit au développement des piles à combustible microbiennes. Le fonctionnement et les éléments constitutifs de ces piles (micro-organismes, substrats dégradés et matériaux d'électrodes utilisés) sont ensuite détaillés ainsi que les mécanismes bio-catalytiques mis en jeu au niveau des électrodes. Enfin, à la fin de ce chapitre, sont définies les techniques employées pour évaluer les performances des piles à combustible microbiennes.

Le second chapitre de ce manuscrit présente les divers matériaux anodiques et cathodiques envisagés au cours de ce travail. Les méthodes d'élaboration, les caractérisations physicochimiques des solides formés et les caractéristiques électrochimiques des matériaux sont détaillées afin de sélectionner les plus adaptés pour être utilisés dans des piles à combustible microbiennes.

Dans le dernier chapitre (chapitre III), les matériaux sélectionnés sont testés dans des piles à combustible microbiennes dont le design a été optimisé dans ce travail. L'influence de divers paramètres expérimentaux sur les performances des piles en termes de densités de courant et de puissance est évaluée.

# **Chapitre I : Etude Bibliographique**

Ce chapitre d'introduction présente tout d'abord les piles à combustible chimiques et leurs caractéristiques, mais aussi les problématiques qu'elles soulèvent et qui ont motivé le développement de nouveaux systèmes, en particulier les piles à combustible microbiennes, ou biopiles.

Par la suite, nous présenterons le principe de fonctionnement de ces piles à combustible microbiennes, leurs éléments constitutifs (électrodes, substrats, bactéries), ainsi que les mécanismes bio-catalytiques mis en jeu au niveau des électrodes. Nous analyserons de façon plus détaillée les matériaux anodiques et cathodiques utilisés ainsi que les différentes modifications apportées à ces matériaux dans le but d'améliorer le comportement des électrodes. Enfin, nous indiquerons les méthodes les plus communément employées pour évaluer les performances des piles à combustible microbiennes.

## **I.1 Piles à combustible**

### ***I.1.1 Généralités***

Une pile à combustible est un dispositif électrochimique qui convertit l'énergie chimique d'une réaction directement en énergie électrique avec, le plus souvent, un dégagement associé de chaleur. En 1802, Sir Henry David énonce le principe de l'électrolyse inverse et met en évidence la possibilité de produire de l'électricité à partir de la réaction chimique entre l'oxygène et l'hydrogène. Partant de ce procédé, Sir William Grove expérimenta en 1839 la première pile à combustible produisant de l'électricité, de la chaleur et de l'eau comme seul produit de réaction ; ce mode de production d'énergie, propre et silencieux, s'avère très respectueux de l'environnement, tout du moins dans son fonctionnement. Depuis cette découverte, différents types de piles à combustible ont été développés, fonctionnant à des températures pouvant aller de quelques dizaines de °C à plus de 1000 °C, selon l'électrolyte utilisé. Le **tableau I.1** présente quelques types de piles à combustible et leurs applications.

<i>Types de piles à combustible</i>	<i>Combustible</i>	<i>Oxydant</i>	<i>Ion transféré</i>	<i>Température de fonctionnement °C</i>	<i>Application</i>
<i>Alcalin KOH (AFC)</i>	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> /air	OH <sup>-</sup>	50-200	Navettes spatiales (Apollo, shuttle)
<i>Membrane à échange de protons (PEMFC)</i>	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> /air	H <sup>+</sup>	50-100	Véhicules et portables.
<i>Acide Phosphorique (PAFC)</i>	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> /air	H <sup>+</sup>	~220	Cogénération
<i>Mélange de Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et de KCO<sub>3</sub> fondu dans une matrice LiAlO<sub>2</sub> (MCFC)</i>	H <sub>2</sub> produit à partir d'hydrocarbures	CO <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> /air	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	~650	Cogénération
<i>Oxyde de zirconium stabilisé ZrO<sub>2</sub> et yttrium Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (SOFC)</i>	H <sub>2</sub> et CO produits à partir d'hydrocarbures	O <sub>2</sub> /air	O <sup>2-</sup>	500-1000	Cogénération

**Tableau I.1** : Différents types de piles à combustible et leurs paramètres de fonctionnement [2-4]

Une pile à combustible est composée de trois principaux éléments, une anode, une cathode et un électrolyte. La production de l'énergie électrique est basée sur les réactions électrochimiques intervenant aux électrodes, alimentées par un combustible d'une part et par un oxydant d'autre part. L'oxydation du combustible à l'anode produit des électrons qui sont transférés, via le circuit extérieur, à la cathode où ils sont consommés par la réaction de réduction de l'oxydant. L'énergie électrique disponible est liée au courant électrique qui est généré par cette circulation d'électrons et également à la différence de potentiel qui s'établit entre l'anode et la cathode. Afin de maintenir l'électro-neutralité en tout point de l'électrolyte, le transfert des électrons s'accompagne d'un déplacement d'ions sous l'effet du champ électrique (phénomène d'électro-migration). Le principe de fonctionnement d'une pile à combustible H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> est présenté dans la **Figure I.1**.

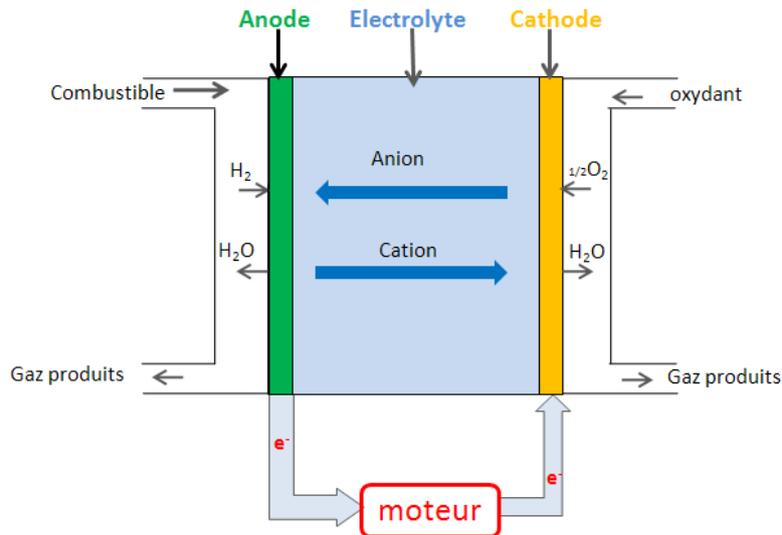


Figure I.1 : Schéma de principe d'une pile à combustible

### I.1.2 Problématiques

Avec leur fonctionnement respectueux de l'environnement, les piles à combustible pourraient apparaître comme la solution de choix pour la production d'électricité ; malheureusement, elles présentent des inconvénients en rapport avec les différents éléments entrant dans la fabrication des électrodes et avec le combustible lui-même. Pour pouvoir atteindre des rendements suffisants, les piles à combustible fonctionnant à basse température (PEMFC, AFC, PAFC) requièrent l'utilisation de métaux nobles, platine en général, dont le rôle est de catalyser les réactions électrochimiques à l'anode et à la cathode. Ces métaux sont très rares sur terre, très coûteux, ce qui constitue un frein très important au développement de ces technologies [5].

A cela s'ajoutent les problématiques liées à l'hydrogène, en termes de production, purification, stockage et sûreté. L'impact environnemental induit par les piles à combustible ne se situe pas dans leur fonctionnement mais plutôt dans la production du combustible hydrogène. Il existe deux principales méthodes pour le produire. Actuellement, la moitié de la production mondiale d'hydrogène est issue du reformage à la vapeur du gaz naturel [6, 7] ; cette technique est très utilisée car elle est la moins chère, mais elle présente les deux inconvénients suivants :

- le premier est le rejet de quantités importantes de gaz carbonique qu'il convient de gérer ;en effet, si la réaction est complète, 16 kg de méthane + 36 kg d'eau produisent 8 kg de H<sub>2</sub> + 44 kg de CO<sub>2</sub> [8]
- le second est lié à la présence, dans l'hydrogène produit, d'impuretés telles que le monoxyde de carbone qui peuvent affecter l'efficacité du catalyseur platine en s'adsorbant fortement à sa surface (empoisonnement) [9] ;une étape de purification est indispensable dans ce cas.

Une technique qui pourrait paraître plus adaptée serait la production d'hydrogène à partir de l'énergie nucléaire [10, 11]. Dans un réacteur, il est possible d'atteindre des températures très élevées pour lesquelles l'eau n'est pas stable et se dissocie spontanément en hydrogène et oxygène. Cette technique est moins coûteuse, elle permet de s'affranchir *a priori* des problèmes liés aux impuretés mais elle serait obligatoirement adossée à une industrie nucléaire civile qui pose des problématiques environnementales et sociétales.

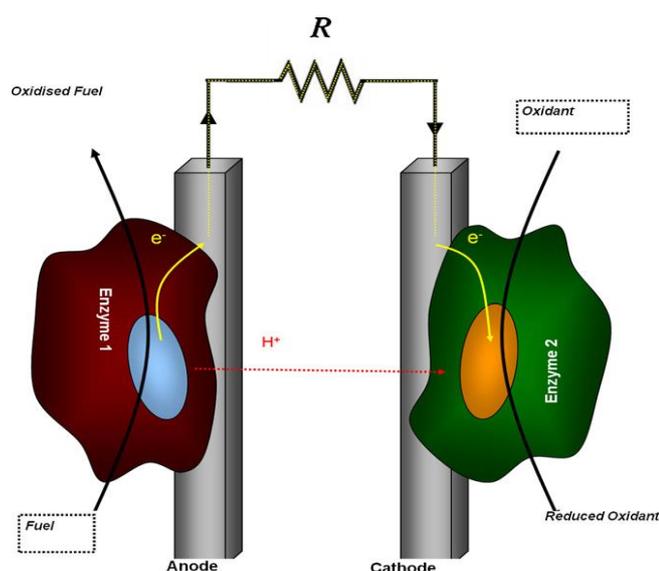
Une autre méthode est la production d'hydrogène à partir de l'électrolyse de l'eau [12]. Cette voie apparaît comme la plus séduisante en fonctionnement mais elle ne serait viable que si elle met en jeu des sources d'énergie gratuites et localement disponibles (soleil, vent, ...), compte tenu des pertes énergétiques à chaque conversion et au cours de l'acheminement de l'électricité.

Quelle que soit la technologie de production retenue, se pose le problème de la gestion des gaz, et en particulier le stockage de l'hydrogène, sous forme liquide ou adsorbé. Ces deux types de conditionnement impliquent des coûts importants induits par la basse température de liquéfaction (T=-253 °C) ou la haute technologie des matériaux adsorbants. A cela s'ajoutent des contraintes élevées de sécurité en raison du caractère labile, très inflammable et très explosif de l'hydrogène.

Ces différents problèmes ont motivé les recherches vers le développement de combustibles alternatifs, basés sur des ressources plus facilement accessibles ou utilisables, comme la biomasse ou les déchets organiques. La problématique des catalyseurs métalliques a été en partie contournée par l'utilisation de catalyseurs biologiques (bactéries ou enzymes), ce qui a donné naissance à deux nouvelles générations de biopiles : les piles enzymatiques et les piles à combustible microbiennes.

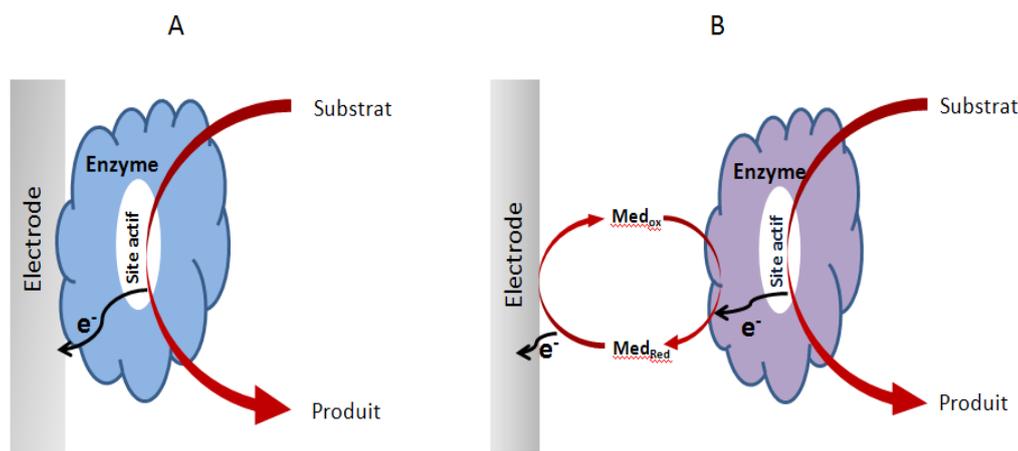
## I.2 Piles enzymatiques

Une pile enzymatique est une pile qui utilise une enzyme comme catalyseur biologique pour l'oxydation d'un combustible à l'anode, et la réduction d'un oxydant à la cathode. La première mention de pile enzymatique date des années soixante ; des enzymes oxydoréductases (glucose oxydase) ont été couplées à des médiateurs et elles ont permis de catalyser l'oxydation d'acides aminés, d'alcools ou de glucose à l'anode d'une pile à combustible [13]. L'utilisation d'enzymes à la cathode est beaucoup plus récente ; elle concerne notamment la peroxydase et la laccase qui ont été mises en œuvre à une biocathode à air pour la réduction de l'oxygène ou du peroxyde d'hydrogène en eau [14-16]. Les progrès réalisés sur les méthodes d'immobilisation des enzymes sur la surface des électrodes ont permis d'obtenir des transferts efficaces d'électrons entre l'enzyme et l'électrode [17-20]. La **Figure I.2** illustre le principe de fonctionnement d'une pile enzymatique [21].



**Figure I.2:** Principe de fonctionnement d'une pile enzymatique (sans membrane) [21]

Le transfert des électrons entre l'enzyme et l'électrode peut se faire directement ou par l'intermédiaire d'un médiateur rédox, éventuellement spécifique (**Figure I.3**) [19, 21-24]. Le rôle du médiateur est de faciliter le transfert des électrons entre le site actif de l'enzyme et l'électrode. Dans le cas de la glucose oxydase par exemple, les médiateurs suivants ont été utilisés : acide ferrocenemonocarboxylique, pyrroloquinoline quinone, bleu de méthylène, ferrocencarboxaldehyde et ferrocenemethanol [25].



**Figure I.3** : Schéma des mécanismes de transfert direct d'électrons (A) et transfert d'électrons par un médiateur (B)

Très récemment, Osman et Coll. ont mis au point une pile enzymatique développant une densité de puissance de  $\sim 1\text{mW}/\text{cm}^2$  [19].

Des applications dans le domaine de l'électronique portable pourraient voir le jour dans un avenir proche, en particulier avec des systèmes mettant en jeu des combustibles à haute densité d'énergie comme l'éthanol [26] ou le glycérol [27].

## I.3 Piles à combustible microbiennes

### I.3.1 Historique

En 1910, Potter a montré la possibilité de produire de l'électricité en plaçant une électrode de platine dans des cultures de levure ou d'*Escherichia coli* [1]. La poursuite des travaux par Cohen a conduit au développement de batteries de piles à combustible microbiennes (PCM) capables de générer des potentiels de plus de 35 V, par l'introduction de ferricyanure de potassium ou de benzoquinone comme médiateurs artificiels d'électrons à l'anode [28].

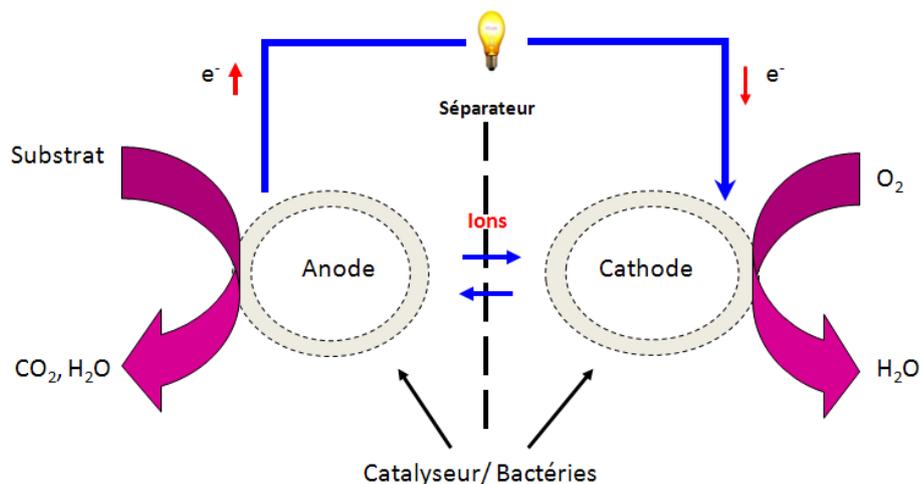
Pendant les années 60, les recherches sur les PCM se sont orientées vers l'exploitation des déchets organiques mais elles n'ont malheureusement pas permis le développement de systèmes produisant de l'électricité de façon régulière et continue [29-31]. Dans les années 80, Peter H. Bennetto a développé une PCM utilisant des cultures pures de bactéries comme *Escherichia coli* ou la levure pour catalyser l'oxydation des matières organiques, en présence de médiateurs

électroniques (thionine et resorufin) à l'anode [32-35]. Actuellement, l'augmentation continue de la demande mondiale en électricité implique une forte activité autour des sources d'énergies alternatives et les recherches sur les PCM se sont multipliées ces deux dernières décennies [36-39], en particulier celles utilisant les eaux usées industrielles et domestiques comme combustibles [40, 41].

### I.3.2 Principe de fonctionnement d'une PCM

Une pile à combustible microbienne « PCM » permet de convertir en énergie électrique l'énergie chimique mise en jeu au cours de l'oxydation d'un substrat organique (ou inorganique) par un oxydant donné. Cette conversion est facilitée par la présence de bactéries à l'anode, voire à la cathode, qui jouent le rôle de catalyseurs biologiques pour les demi-réactions électrochimiques [42, 43].

Une PCM traditionnelle est composée d'un compartiment anodique et d'un compartiment cathodique, situés de part et d'autre d'un séparateur comme cela est montré dans la **Figure I.4**.

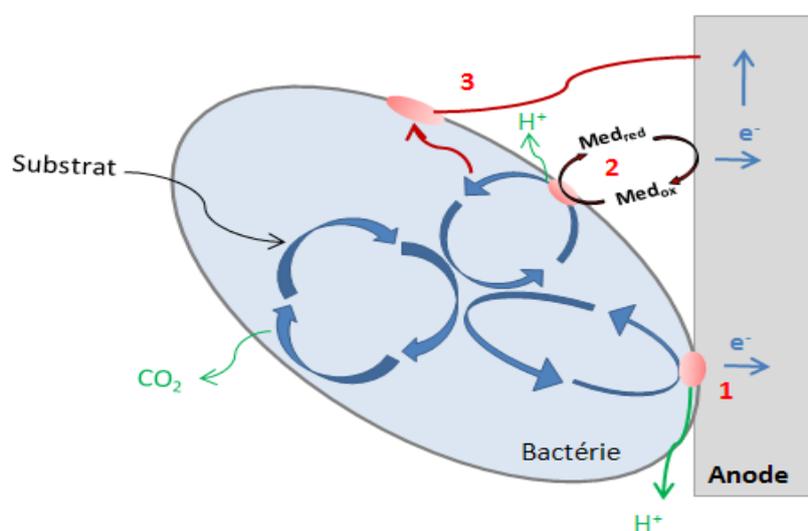


**Figure I.4** : Schéma d'une pile à combustible microbienne

Le séparateur peut être une membrane échangeuse de cations comme le Nafion, un pont salin [44, 45], ou un tissu mis en sandwich entre l'anode et la cathode [46]. Le substrat présent dans le compartiment anodique est oxydé dans un métabolisme microbien (respiration cellulaire, fermentation) en conditions anaérobies, ce qui produit des électrons et des protons. Le transfert de ces électrons peut être direct si le site rédox de la bactérie est connecté électriquement à l'anode, ou indirect par l'intermédiaire de médiateurs chimiques (navettes électroniques) présents

dans le milieu ou produits par la bactérie. Les électrons sont ensuite transférés via le circuit électrique externe, vers la cathode où ils sont consommés dans une réaction de réduction tandis que les protons migrent à travers le séparateur vers le compartiment cathodique où a lieu une réaction de recombinaison, pour donner de l'eau par exemple [47, 48].

Une des difficultés dans le développement des PCM est la mise en œuvre d'un accepteur d'électrons à la cathode qui soit capable d'engendrer une force électrochimique suffisante pour extraire les électrons des sites rédox de la bactérie et pour les injecter dans le circuit électrique [49]. Ces sites redox sont intégrés dans la membrane cellulaire bactérienne externe et sont constitués de biomolécules ou de protéines telles que la NADH déshydrogénase, les quinones, les coenzymes Q, les protéines fer/soufre et les cytochromes [38, 50-53]. Certaines bactéries seraient capables de produire des pilis (sorte de nanofils) pour réaliser une connexion électrique directe entre le site redox et une autre entité [54-56]. Ce type de connexion a été démontré dans le cas de la bactérie *Geobacter sulfurreducens* ; une modification génétique induisant la suppression des gènes responsables de la fabrication des pilis a conduit à un arrêt de la génération de courant [57]. Les mécanismes de transferts électroniques entre une bactérie et l'anode dans une PCM sont résumés dans la **Figure I.5**.



**Figure I.5** : Mécanismes de transfert des électrons entre la bactérie et l'anode : 1) transfert direct via des protéines intramembranaires, 2) médiateurs externes et 3) nanopilis [42, 58, 59]

Le transfert des électrons par le biais d'un médiateur rédox nécessite les conditions suivantes : 1) une cinétique rapide à la fois pour l'oxydation à l'anode et pour la réduction à

l'intérieur de la bactérie, 2) la pénétration facile dans la membrane cellulaire, 3) une stabilité chimique et l'absence d'interférences avec d'autres voies métaboliques, 4) la correspondance du potentiel du médiateur et des métabolites impliqués [49, 60]. Différents types de médiateurs sont utilisés dans les PCM comme l'antraquinone-2,6-disulfonate (AQDS), le rouge neutre et le bleu de méthylène [45, 61]. Les médiateurs peuvent éventuellement être immobilisés à l'anode. Dans le travail de Park et Zeikus [45], ont été comparées les performances du rouge neutre comme médiateur, soit à l'état soluble, soit à l'état adsorbé sur anode de graphite tissé : un courant trois fois plus élevé a été obtenu avec le médiateur immobilisé.

Certaines bactéries peuvent aussi produire leurs propres médiateurs, comme *Clostridium butyricum* [62] et *Pseudomonas aeruginosa* [63]. Cette dernière produit des dérivés solubles de la phénazine permettant d'améliorer sa capacité de transfert d'électrons mais aussi celle des autres espèces bactériennes présentes dans le milieu [64].

### ***1.3.3 Bactéries dans les PCM***

Le choix de bactéries pour la production d'électricité repose d'une part sur leur capacité à oxyder la matière organique et d'autre part sur leur pouvoir de régénération. Les réactions bactériennes peuvent être réalisées sur une large gamme de températures en fonction de la tolérance des bactéries. La majorité des bactéries peuvent vivre à des températures modérées de 15-35°C ; des températures plus élevées, autour de 50-60°C, ne sont tolérées que par des bactéries thermophiles [65] ; aux basses températures, en dessous de 15°C, les bactéries psychrophiles peuvent se développer [66].

L'utilisation des bactéries dans les PCM était jusqu'à récemment limitée à des cultures pures. Parmi celles-ci, on retrouve des espèces qui utilisent leur propre métabolisme pour transférer les électrons telles que *Geobacter sulfurreducens* [67-71], *Rhodospirillum rubrum* [72-75], mais aussi d'autres espèces qui emploient des médiateurs chimiques comme *E. coli* [1, 71-75], *Shewanella putrefaciens* [76-80], *Shewanella oneidensis* MR-1 et DSP10 [81-85], , *Klebsiella pneumoniae* [86-88], *Pseudomonas aeruginosa* [63, 73, 89] (liste non exhaustive). Les cultures pures ne sont applicables qu'à un milieu électrolytique et un combustible organique contrôlés. Bien entendu, si les applications visent le traitement des eaux usées ou l'utilisation de déchets

domestiques, industriels ou naturels, a fortiori, ce sont des cultures mixtes qui interviendront [90]. Des PCM utilisant des cultures mixtes ont récemment donné des résultats de puissance comparables à ceux obtenus avec des cultures pures [64, 91, 92]. Ces cultures mixtes peuvent être prélevées à partir de sédiments marins ou fluviaux [93-98], de boues anaérobies [99] ou d'eaux usées domestiques ou industrielles [46, 100, 101]. Dans le cas des cultures marines, Bergel *et coll.* ont développé une PCM utilisant l'acier inoxydable comme support des biofilms électro-actifs marins, en tant que catalyseur des réactions cathodiques (réduction de l'oxygène) en remplacement des traditionnelles électrodes à base de graphite et de platine [102]. Des populations bactériennes mixtes ont été prélevées dans des boues (aérobie, anaérobie) de stations d'épuration et ont été utilisées pour développer des biofilms sur les électrodes des PCM utilisées dans les références suivantes [43, 103, 104]. Dans d'autres études, les inoculum provenaient d'autres PCM déjà fonctionnelles [105-108]. Enfin, des composts de jardin ont été aussi utilisés comme sources de cultures mixtes bactériennes [109].

### ***1.3.4 Substrats dans les PCM***

Dans les PCM, le substrat constitue la source de carbone et est considéré comme un facteur important pour la production d'électricité [110]. Le substrat peut être un composé pur ou un mélange plus ou moins complexe. Dans le cas d'une culture pure, on choisit plutôt un substrat pur/simple, si possible spécifique, de façon à bénéficier d'une facile dégradation par la bactérie correspondante. Par contre, des mélanges de matières organiques de différentes provenances pourront être dégradés si on utilise des cultures mixtes de bactéries viables dans ces milieux [111]. L'acétate est le substrat le plus facile à dégrader par les bactéries et il est donc fréquemment utilisé dans les PCM [97, 107, 112-114]; viennent ensuite le glucose [99, 115-117], le formate [118], la cystéine [119], et également des composés de masses molaires plus élevées comme les acides volatils, les glucides, les protéines, les alcools et la cellulose [35, 120-123].

Un des intérêts majeurs des PCM réside dans la possibilité d'utiliser des déchets comme substrats, de les éliminer tout en les valorisant par une production d'électricité. Ces sources de déchets sont très diversifiées : eaux usées domestiques [47, 124, 125], rejets de l'industrie agroalimentaire (bière, maïs, riz, amidon, yaourt, chocolat, teinture, viande) [126-134], eaux

d'usines de recyclage du papier [135] et lixiviats de produits organiques et inorganiques [73, 136, 137]. Certaines études ont été faites avec des eaux usées « synthétiques » pour contourner les problématiques de reproductibilité des conditions expérimentales [138-141].

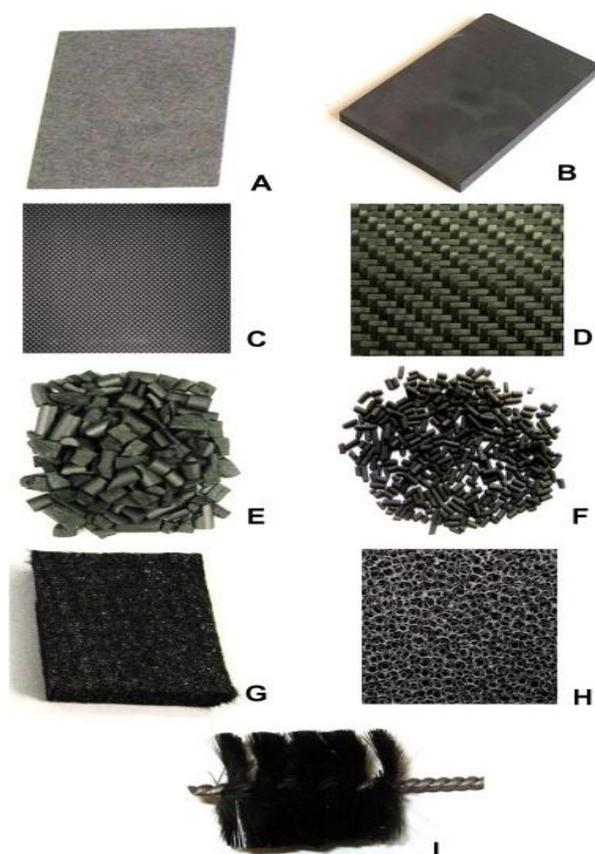
### **I.3.5 Matériaux d'électrodes dans les PCM**

Même si elle intègre des bactéries efficaces dans la dégradation du substrat, une PCM performante devra présenter un design qui limite les résistances de contact et de transport des ions en solution [142] ; de plus, elle devra incorporer des matériaux d'électrodes qui optimisent les transferts électroniques. Plusieurs études ont eu pour objectif le développement de matériaux d'électrodes performants [142]. Les critères de sélection reposent sur des paramètres physiques ou chimiques comme par exemple la surface spécifique, la conductivité électrique, la stabilité chimique, la résistance anticorrosion, ... [143]. Ces paramètres influent sur l'adhésion microbienne (biofilm) et sur le transfert d'électrons en surface. En outre, comme composants principaux des PCM, les matériaux d'électrodes constituent une part importante du coût global du dispositif. On notera que les termes de bio-anode ou bio-cathode peuvent être utilisés lorsqu'un biofilm bactérien est présent sur la surface des matériaux d'électrode.

#### **I.3.5.1 Matériaux d'anode**

Les matériaux carbonés sont très largement utilisés comme anodes dans les PCM, que ce soit sous forme de papier, tissu, feutre, mousse [107, 113, 144, 145], carbone vitreux réticulé [40], feuilles, tiges et granulés ou brosse de graphite [61, 89, 107, 146].

Les photos de ces matériaux de carbone sont données dans la **Figure 1.6**. Le **tableau 1.2** reporte leurs caractéristiques et référence les études dans lesquelles ils ont été utilisés.



**Figure 1.6 :** Photos de matériaux d’anodes utilisés dans les PCM : (A) papier de graphite, (B) plaque de graphite, (C) tissu de carbone, (D) mailles de carbone, (E) graphite granulaire; (F) charbon actif granulaire, (G) feutre de carbone, (H) carbone vitreux réticulé, (I) brosse en fibres de carbone [147]

Des métaux résistants à la corrosion ont également été envisagés comme matériaux d’anode mais les courants observés sont généralement moins élevés qu’avec le graphite, ceci s’expliquant en partie par une moins bonne adhésion des bactéries. Ainsi, même si l’acier inoxydable apparaît comme un matériau très intéressant d’un point de vue mécanique (usinage, soudabilité), ses performances dans les PCM restent en deçà de celles du graphite [96, 148, 149]. Le titane a aussi été testé mais un comportement intéressant n’a pu être atteint que lorsqu’il est recouvert d’un dépôt de platine [150]. L’or a également été utilisée dans plusieurs études [57, 151] et avec des bactéries de type *Geobacter sulfurreducens*. Le **tableau 1.2** reporte les avantages et les inconvénients de différents matériaux anodiques.

Matériau anodique	Avantages	Inconvénients	Références
Tige de graphite	Bonne conductivité électrique et stabilité chimique, peu cher, facile à obtenir	Difficile d'augmenter la surface	[142]
Brosse en fibres de carbone	Surface spécifique élevée, facile à produire	Colmatage	[107, 152]
Tissu de carbone	Relativement poreux	Cher	[145, 153]
Papier du graphite	Facile à connecter (câbler)	Fragile, peu durable	[154]
Feutre de carbone	Porosité élevée	Résistance importante	[80, 155]
Carbone vitreux réticulé	Bonne conductivité électrique et facile à déformer	Fragile, résistance importante	[40]
Acier inoxydable	Bonne conductivité électrique, non corrosif, existe en différentes formes (surface active facile à augmenter)	Moins efficace que le graphite	[96]
Or	Bonne conductivité électrique	Cher	[57, 151]
Titane	Bonne conductivité électrique et électrochimiquement inerte	Moins intéressant que le graphite	[150]

**Tableau I.2:** Caractéristiques de matériaux anodiques utilisés dans les PCM

Pour améliorer l'adhésion des bactéries et le transfert d'électrons, des modifications physiques ou chimiques des surfaces des matériaux carbonés ont été testées avec succès [124, 156]. Ainsi, un tissu de carbone a été traité avec du  $\text{NH}_3$  gazeux ce qui a permis une augmentation des charges électriques de surface (de 0,38 à 3,99 meq  $\text{m}^{-2}$  à pH 7) et a favorisé la formation du biofilm et le transfert d'électrons entre les bactéries et l'anode [156]. De même, l'oxydation de la surface d'une brosse en fibres de carbone par traitement à l'acide sulfurique, ou à l'acide combiné avec un traitement thermique, a conduit à une amélioration de la puissance générée par la PCM [157]. Ces deux traitements permettent d'augmenter la surface spécifique, facilitent l'adhésion des bactéries, donnent une charge plus positive à la surface et modifient les groupements fonctionnels de surface [158].

Une autre voie de modification de l'anode consiste à effectuer un revêtement sur sa surface. Ainsi, dans le cas d'un dépôt de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  sur papier de graphite (ou carbone), on favorise le développement de bactéries ferri-réductrices sur la surface de l'anode [104]. L'ajout des nanoparticules d'or et de palladium sur un disque de graphite a conduit à une amélioration des performances du matériau anodique [159]. Les études sur les médiateurs immobilisés comme le rouge neutre (NR), l'antraquinone-1,6-disulfonique (AQDS), et 1,4-naphtoquinone (NQ), sur la surface du graphite ont montré une augmentation significative de la puissance des PCM [94, 160-162]. Enfin, des électrodes de graphite ont été modifiées par l'incorporation d'ions  $\text{Mn}^{4+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  et  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  et  $\text{Ni}^{2+}$ , et par immobilisation des médiateurs tels que la naphtoquinone (NQ) et l'AQDS [77, 94]. Chacun de ces traitements a engendré une plus grande activité anodique pour le transfert des électrons, principalement pour les électrodes modifiées avec incorporation d'ions  $\text{Mn}^{2+}$  et  $\text{Ni}^{2+}$ .

### I.3.5.2 Matériaux de cathode

La cathode joue un rôle important dans le fonctionnement des PCM. Elle doit avoir un potentiel redox élevé et une aptitude à capter les ions. Malgré les nombreuses études réalisées pour le développement de matériaux alternatifs au platine (catalyseur), la performance des PCM est souvent limitée par cette électrode. Les cathodes se différencient par la nature du catalyseur qu'elles mettent en œuvre, chimique ou biologique, et par l'accepteur final d'électrons, oxygène ou autres.

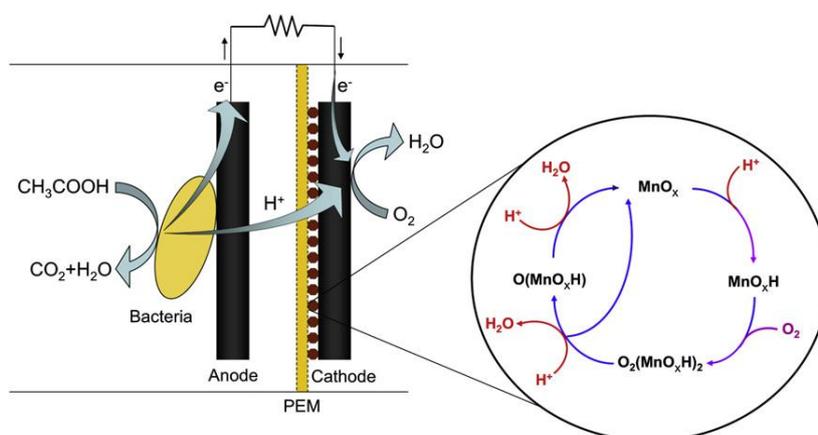
Actuellement, ce sont les matériaux carbonés, avec ou sans catalyseur, qui sont les plus utilisés comme cathode : plaques de graphite [163, 164], papier carbone [119, 165, 166], carbone vitreux [140], feutre de carbone [105, 167], granules de graphite [166, 168, 169], tissu de carbone [167, 170-173] et brosse en fibre de graphite [174]. Un support en tissu de carbone apparaît être particulièrement adapté pour le cas des cathodes à air [107, 173, 175]. L'acier inoxydable a été également utilisé comme matériau support de cathode [148, 175-177].

Dans le cas de l'utilisation de l'oxygène comme oxydant, la réduction de celui-ci sur les électrodes de carbone/graphite pur est très lente [49] ; l'ajout d'un catalyseur est ainsi nécessaire pour diminuer la surtension et donc améliorer les performances des PCM. Différents catalyseurs,

chimiques ou biologiques, ont été testés. Le platine est souvent employé car il possède une excellente capacité catalytique mais son coût et sa disponibilité restent de sérieux inconvénients si une large utilisation était envisagée. Pour limiter ce problème, des études visant à réduire la quantité de platine déposé sur la cathode ont été menées, avec des résultats qui restent assez satisfaisants [173]. L'or déposé sur un support en cuivre a également été testé comme catalyseur chimique [178].

Des matériaux non précieux ont été aussi envisagés pour catalyser la réduction de l'oxygène. Morris et coll. ont montré que le dioxyde de plomb ( $\text{PbO}_2$ ) présentait une capacité catalytique très élevée, comparable au platine [179], mais le relâchement possible d'ions  $\text{Pb(II)}$ , toxiques pour les bactéries, limite son utilisation. Des complexes supramoléculaires du fer et du cobalt à base phthalocyanine (pyr-FePc) ou de tétraméthoxyphénylporphyrine (CoTMPP) ont également été étudiés comme catalyseurs dans des PCM [173, 180, 181] ; ils ont des activités catalytiques similaires à celle du platine. Une cathode à air  $\text{Fe}^{3+}$ /graphite a été fabriquée par mélange de sulfate ferrique avec du carbone en poudre, en présence de kaolin et de chlorure de nickel [161]. L'étude a montré que le couple  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  jouait le rôle de médiateur d'électrons à la cathode, améliorant la vitesse des réactions cathodiques par rapport au graphite seul.

Les oxydes de manganèse ont montré des performances très intéressantes pour la catalyse de la réduction de l'oxygène et pour la puissance générée par les PCM [170, 172, 182]. Des nanostructures sous forme de nanotiges de  $\text{MnO}_x$  ont été déposées par voie électrochimique sur papier de graphite, et ont été utilisées comme cathode à air dans des PCM. Les mécanismes réactionnels cathodiques envisagés sont donnés dans la **Figure I.7** [182].



**Figure I.7** : Mécanismes de réduction de l'oxygène sur des nanofils de  $\text{MnO}_x$  dans une PCM à une seule chambre avec une cathode à air [182]

Dans une autre étude, trois variétés de dioxyde de manganèse,  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>,  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>,  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>, ont été synthétisés par voie hydrothermale, mélangés à du graphite et appliqués sur du carbone vitreux avant d'être testés comme catalyseurs alternatifs au platine dans une cathode à air. Les résultats ont montré que ces différents matériaux peuvent catalyser la réduction de l'oxygène à pH neutre ; l'activité catalytique la plus importante a été relevée avec  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> [170].

D'autres types de catalyseurs à base d'oxydes de manganèse dopés au cobalt, cérium ou cuivre ont été synthétisés en utilisant les mêmes méthodes hydrothermales. Les résultats obtenus montrent que l'utilisation de ces catalyseurs améliore la production d'énergie et augmente l'élimination des polluants [171] : élimination des COD à 99,6% et 96,3 % , puissances de 180 mW/m<sup>2</sup> et 165 mW/m<sup>2</sup> respectivement avec des cathodes en oxyde de manganèse dopé au cobalt et au cuivre.

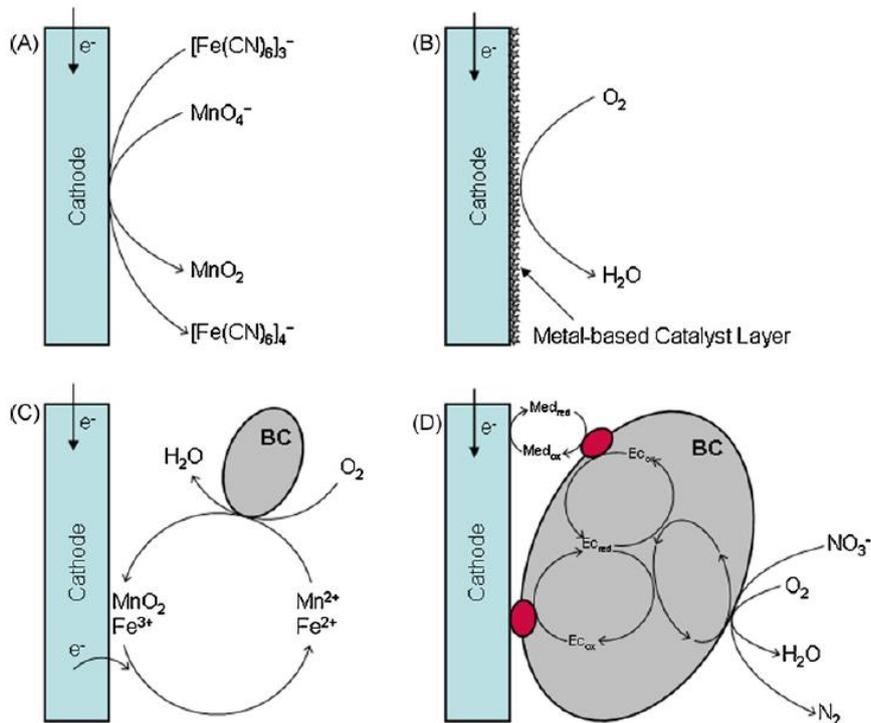
L'oxyde de titane (TiO<sub>2</sub>) sous forme rutil, généralement utilisé pour ses propriétés photochimiques, a également été testé comme catalyseur cathodique sous forme de dépôt à la surface d'une feuille de graphite : les puissances atteintes sont proches de celles obtenues avec le platine [183].

Des traitements d'activation thermique et/ou chimique qui induisent des modifications de surface des matériaux carbonés avec pour conséquence de rendre plus facile la réduction de l'oxygène à la cathode ont été aussi testés. Par exemple, le traitement thermique de granules de graphite en présence d'acide nitrique augmente leur surface active et génère des groupements superficiels azotés [168]. Une autre étude a été réalisée sur des électrodes à base de poudre de graphite modifiée avec divers produits chimiques, y compris HNO<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, KOH et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [184]. La poudre de carbone traitée avec HNO<sub>3</sub> a conduit à l'obtention de la puissance la plus élevée (170 mW/m<sup>2</sup>).

Plusieurs études ont démontré la capacité de certaines bactéries à capter les électrons reçus à la cathode, directement ou via un médiateur rédox [59], puis à les transférer à un accepteur final d'électrons (oxygène, nitrate, sulfate, fumarate, oxydes de fer ou de manganèse, dioxyde de carbone ...) [31, 88, 169]. Les bactéries jouent ainsi un rôle de catalyseur biologique et on parle dans ce cas de biocathodes. Les supports utilisés pour ces biocathodes sont le

carbone/graphite sous ses diverses formes et l'acier inoxydable [105, 169, 174, 185-188]. La nature du matériau et la surface disponible pour les bactéries ont une influence sur les performances des biocathodes [189]. Bergel et coll. ont réalisé des biocathodes en maintenant sous polarisation des plaques d'acier inoxydable pendant plusieurs jours au contact d'eau de mer renouvelée [190]. Le biofilm formé provoque un anoblissement de la surface de l'acier et apporte un effet catalytique remarquable pour la réduction de l'oxygène puisqu'un gain de 0,5V environ sur la surtension est constaté. Cette amélioration du comportement cathodique conduit à une augmentation de la puissance de la PCM, d'un facteur 30 environ par rapport à un acier inoxydable sans biofilm. Les bactéries peuvent également catalyser la ré-oxydation de couples redox incorporés comme médiateurs d'électrons dans la cathode. C'est le cas de *Leptothrix discophora*, bactérie mangano-oxydante, qui a été utilisée sur une cathode de graphite en présence d'un film de dioxyde de manganèse [88]. Lorsque la PCM est en fonctionnement, les électrons reçus à la cathode via le circuit électrique externe provoquent la réduction du  $\text{MnO}_2$  en ions  $\text{Mn}^{2+}$ . Les ions  $\text{Mn}^{2+}$  résultants sont ré-oxydés en  $\text{MnO}_2$ , au contact de la bactérie, qui transfère ensuite les électrons à l'oxygène, l'accepteur final (**Figure I.8**). Un mécanisme similaire a été publié pour la bactérie *Acidithiobacillus ferrooxidans*, qui a été couplée au système redox  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  dans une PCM utilisant un compartiment cathodique acide [191].

La **Figure I.8** résume les différents types de cathodes et biocathodes qui ont été envisagées dans les PCM [59].



**Figure 1.8** : Différentes approches pour améliorer la cinétique cathodique dans une PCM : **(A)** oxydant fort soluble (ferricyanure, permanganate), **(B)** couche de catalyseur métallique pour la réduction de  $O_2$ , **(C)** bactéries (BC) catalysant l'oxydation d'éléments de transition, et **(D)** bactéries (BC) catalysant la réduction de l'oxydant final (accepteur final d'électrons) via un transfert direct ou indirect des électrons [59]

### I.3.5.3 Evaluation des matériaux d'électrode

Pour évaluer les performances d'un matériau d'électrode (anode ou cathode), il est important de bien choisir les paramètres et les techniques appropriés pour les évaluer.

Le potentiel des électrodes à différentes densités de courant est considéré comme un paramètre important. Ce dernier peut modifier les propriétés de surface de l'électrode, augmenter l'activité enzymatique et accélérer la croissance des bactéries [143, 192]. Au cours du fonctionnement des PCM, les électrons sont libérés au cours de la dégradation de la matière organique grâce à l'activité bactérienne ; le potentiel de l'anode est ainsi un élément déterminant pour collecter ces électrons et récupérer en partie l'énergie libérée via le métabolisme des bactéries [193]. Parallèlement, le potentiel de la cathode doit être suffisamment élevé pour collecter les électrons et provoquer la réduction de l'oxydant.

La voltampérométrie cyclique reste la technique la plus adaptée pour étudier les réactions rédox mises en jeu au niveau d'une électrode [194, 195]. Cette technique nécessite généralement une configuration à trois électrodes. Appliquée à une PCM, on peut étudier le comportement de l'anode (ou de la cathode) en l'utilisant comme électrode de travail mais il est alors nécessaire d'ajouter une électrode de référence (par exemple AgCl/Ag) et une contre-électrode en plus dans le dispositif ; éventuellement, on peut utiliser la cathode (ou l'anode) comme contre-électrode.

Les caractéristiques morphologiques des matériaux d'électrodes dans une PCM, comme la rugosité ou la porosité sont généralement obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB) [196]. La spectroscopie de photoélectrons X (XPS) et la spectroscopie infrarouge (FTIR) permettent d'obtenir la composition chimique en surface de matériaux d'électrodes ce qui peut aider à la compréhension des mécanismes réactionnels [168, 195, 197].

### ***1.3.6 Performances électriques des PCM***

Les performances globales des PCM sont affectées par de nombreux facteurs comme la configuration de la cellule [46, 198, 199], l'activité microbienne, la nature du substrat [113], la température et le pH [142, 200-203], le matériau d'électrode [145, 158, 176, 204], le type de séparateur [145] et l'accepteur final d'électrons. De plus, pour garantir un bon fonctionnement dans le temps des PCM, il faut limiter l'apparition de réactions parasites, éviter une augmentation de la résistance interne de la cellule, maintenir les activités catalytiques et optimiser les solutions électrolytiques tout en respectant les limites de tolérance des bactéries [42, 46, 59, 205].

Le fonctionnement des PCM au cours du temps peut être suivi à partir de quelques paramètres électrochimiques simples.

#### **1) Potentiel à courant nul**

La force électromotrice (f.e.m.) ou la tension en circuit ouvert (OCV) de la pile correspondant à la différence de potentiel à courant nul mesurée entre la cathode et l'anode :

$$\Delta E_{i=0} = E_{\text{cathode}, i=0} - E_{\text{anode}, i=0}.$$

En introduisant une électrode de référence, on peut déterminer séparément les valeurs de  $E_{\text{cathode}, i=0}$  et  $E_{\text{anode}, i=0}$ , par rapport à cette électrode de référence.

## 2) Potentiels et courants en cours de fonctionnement

En fermant le circuit extérieur avec une résistance de valeur  $R_{\text{ext}}$  connue, on provoque le passage d'un courant électrique dont l'intensité  $i$  est reliée à la différence de potentiel  $\Delta E$  qui s'établit entre la cathode et l'anode par la loi d'Ohm :  $\Delta E = R_{\text{ext}} i$ . En faisant varier la valeur de la résistance externe, on détermine des couples  $\{\Delta E ; i\}$  et on peut alors représenter la caractéristique  $\Delta E = f(i)$ . Avec une électrode de référence, on peut déterminer pour chaque valeur de courant  $i$ , les valeurs de  $E_{\text{cathode}}$  et de  $E_{\text{anode}}$ , et reconstruire les courbes de polarisation anodique  $i = f(E_{\text{anode}})$  et cathodique  $-i = f(E_{\text{cathode}})$ .

Ces mesures peuvent être réalisées de manière équivalente en utilisant un potentiostat/galvanostat par imposition directe du courant  $i$  ou de la différence de potentiel  $\Delta E$ .

Pour obtenir les courbes  $i$ - $E$ , il existe quatre options: a) les mesures de  $i$  et  $E$  au cours du temps avec une résistance de décharge fixée par la connexion de différentes résistances, b) la polarisation potentiodynamique c'est-à-dire la mesure de  $i$  en fonction du potentiel imposé dont la valeur évolue lentement au cours du temps (balayage des potentiels à des vitesses lentes souvent de l'ordre du 1mV/s), c) la décharge galvanostatique où on mesure la tension au cours du temps en imposant un courant constant, d) la décharge potentiostatique où on impose la tension et on mesure le courant résultant au cours du temps [195].

## 3) Puissance $P$ générée

La puissance  $P$  (en W) est calculée pour la pile en fonctionnement, à partir de la formule :  $P = \Delta E \times i$  avec  $\Delta E$  en V et  $i$  en A. On exploite ensuite ces résultats sous la forme d'une représentation  $P=f(i)$  à partir de laquelle on détermine la puissance maximale  $P_{\text{max}}$ .

Les valeurs de courant  $i$  et de puissance  $P$  ou  $P_{\text{max}}$  sont souvent normalisées par rapport à la surface d'électrode (en  $\text{m}^2$ ) ou par rapport au volume de la cellule ou du compartiment d'électrode (en  $\text{m}^3$ ) pour permettre des comparaisons entre les différentes études.

Le **tableau I.3** présente quelques exemples de PCM étudiées dans d'autres travaux

Anode	Cathode	Configuration	Méthode de mesure	OCV (V)	$P_{max}$ (mW/surface ou mW/volume)	Ref
Tissu de carbone (7cm <sup>2</sup> ) inoculé avec des eaux de rejets domestiques pH 7,3–7,6, 200-300 mg/L COD	Cathode à air composée d'un tissu de carbone/Pt, 0,5mg/cm <sup>2</sup> (7cm <sup>2</sup> ), avec quatre couches de polytétrafluoroéthylène (PTFE) coté air	Une seule chambre (cube) avec 5mg/L de glucose, et une solution contenant 0,31g/L de NH <sub>4</sub> Cl, 4,97g/L de NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> O, 2,75g/L de Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> O, 0,13g/L de KCl), et 12,5ml d'une solution de vitamines et métaux-traces [206]	Mesures effectuées avec une résistance externe (1000 Ω) branchée à la PCM, tests réalisés à 30°C	0,30 V	0,0766 mW/cm <sup>2</sup>	[175]
1) Papier de carbone poreux (22,5cm <sup>2</sup> ) ou 2) recouvert d'une couche d'oxyde de fer inoculé avec les boues de station d'épuration anaérobies ou 3) papier de carbone avec un biofilm d'une anode utilisé dans une PCM	Pt (0,5mg/cm <sup>2</sup> ) / papier de carbone	Deux compartiments séparés par une membrane échangeuse de protons <b>Anolyte</b> : solution tamponnée à pH 7 en agitation contenant 0,31 g/L de NH <sub>4</sub> Cl, 0,13 g/L de KCl, 2,69 g/L de NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> O, 4,33 g/L de Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> et 12,5ml d'une solution de vitamines et métaux-traces [206] <b>Catholyte</b> : 50 mM de tampon de phosphate pH 7 purgé sous air	Mesures effectuées avec une résistance externe (470 Ω) branchée à la PCM, tests réalisés à 30°C	-	1) $10,8 \times 10^{-3}$ mW cm <sup>-2</sup> 2) $3 \times 10^{-3}$ mW cm <sup>-2</sup> Carbone avec biofilm : 3) $4 \times 10^{-3}$ mW cm <sup>-2</sup> (la puissance est normalisée par rapport à la surface de l'anode : 22,5cm <sup>2</sup> )	[104]

<p>1) Brosse en fibres de carbone (9600 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup> de volume de réacteur), ou 2) Brosse en fibres de carbone (4200 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup> de volume de réacteur) inoculés avec des bactéries d'une autre PCM</p>	<p>Cathode à air, diamètre 3,8 cm et surface de 7cm<sup>2</sup> exposée à l'air: 1) tétraméthoxyphénylporphyrine (CoTMPP) 1,2 mg/cm<sup>2</sup> ou 2) Pt 0,5 mg/cm<sup>2</sup> sur le papier de carbone avec quatre couches de polytétrafluoroéthylène (PTFE) [175]</p>	<p>Un seul compartiment alimenté par 50 mM de tampon phosphate et 4,09 g/L Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O 2,93 g/L et de 1 g/L, soit 1) l'acétate ou 2) de glucose</p>	<p>Mesures effectuées avec une résistance externe (1000 Ω) branchée à la PCM, tests réalisés à 30°C pour la première PCM et 23 ± 3°C pour la deuxième PCM</p>	<p>1) 0,57 V</p>	<p>1) 0.24 mW/cm<sup>2</sup>, 0.073 mW/cm<sup>3</sup> et 2) 0.143 mW/cm<sup>2</sup>, 2.3 × 10<sup>-3</sup> mW/cm<sup>3</sup> (la puissance est normalisée par rapport à la surface de la cathode ou le volume de la cellule)</p>	<p>[107]</p>
<p>Anode en feutre de graphite (2 cm<sup>2</sup> dans un volume de 1,2 cm<sup>3</sup> du compartiment anodique) en présence de <i>Shewanella Oneidensis</i> en solution</p>	<p>Cathode en feutre de graphite (2 cm<sup>2</sup> dans un volume de 1,2 cm<sup>3</sup> du compartiment cathodique)</p>	<p>Deux compartiments séparés par une membrane Nafion : <b>Anolyte</b> : 1) <i>S. oneidensis</i> en suspension avec 10-30 mM de lactate de sodium, puis avec: 2) un effluent saturé en O<sub>2</sub>, 3) un médiateur AQDS 100 M, 4) O<sub>2</sub> et le médiateur. <b>Catholyte</b>: 50 mM de ferricyanide dans 100 mM de tampon de phosphate à pH 7,4</p>	<p>Mesures effectuées avec une résistance externe branchée à la MFC, tests réalisées à 19°C</p>	<p>1) 0,75 V 2) 0,70 V 3) 0,70 V 4) 0,80 V</p>	<p>1) 0,3 mW/cm<sup>2</sup> ou 0,5 mW cm<sup>-3</sup> 2) 0,2 mW/cm<sup>2</sup> ou 0,333 mW/cm<sup>3</sup> 3) 0,4 mW/cm<sup>-2</sup> ou 0,666 mW/cm<sup>3</sup>, 0,27 mW/cm<sup>2</sup> ou 0,45 mW/cm<sup>3</sup> (la puissance est normalisée par rapport au volume du compartiment anodique, 1,2 cm<sup>3</sup>)</p>	<p>[91]</p>

<p>Anode en feutre de graphite et remplie en granules de graphite emboîté à l'intérieur de tube</p>	<p>Cathode à base de tissu de toile (14,5 cm × 17,5 cm, 0,6 mm d'épaisseur) recouvert avec une couche conductrice à base de :</p> <p>1) Nickel mélangé avec MnO<sub>2</sub> (7,7 mg/cm<sup>2</sup>) ou 2) graphite avec MnO<sub>2</sub> (7,7 mg/cm<sup>2</sup>)</p>	<p>Un seul compartiment sous forme tube, rempli par un électrolyte d'une autre MFC (origine d'eau usée) déjà opérationnelle</p> <p>pH 6,2; 2 125 mg/L de demande chimique en oxygène (DCO), 1 380 mg/L de demande biologique en oxygène (DBO), 49 mg/L de NH<sub>3</sub>-N, 560 mg/l de matière en suspension</p>	<p>Mesures effectuées avec une résistance externe variable 10-10000 Ω branchée à la PCM, tests réalisés à 30°C.</p>	<p>1) 0,65V 2) 0,65V</p>	<p>1) 86,03 mW/m<sup>2</sup>; 2) 24,67 mW/m<sup>2</sup> (puissance normalisée par rapport à la surface de la cathode)</p>	<p><b>[207]</b></p>
---	---	---	---	------------------------------	---	---------------------

## I.4 Orientation du travail de thèse

Afin de nous placer dans une perspective de développement à l'échelle industrielle des piles à combustible microbiennes, nous avons fait le choix dans l'ensemble de ce travail de respecter les critères suivants :

- utilisation de substrats d'électrodes courants et peu onéreux,
- absence de médiateurs électrochimiques artificiels solubles car ils doivent être renouvelés et donc ils ne sont pas compatibles avec des piles autonomes placées dans des environnements naturels,
- utilisation de composés connus dans la littérature pour participer au métabolisme des micro-organismes.

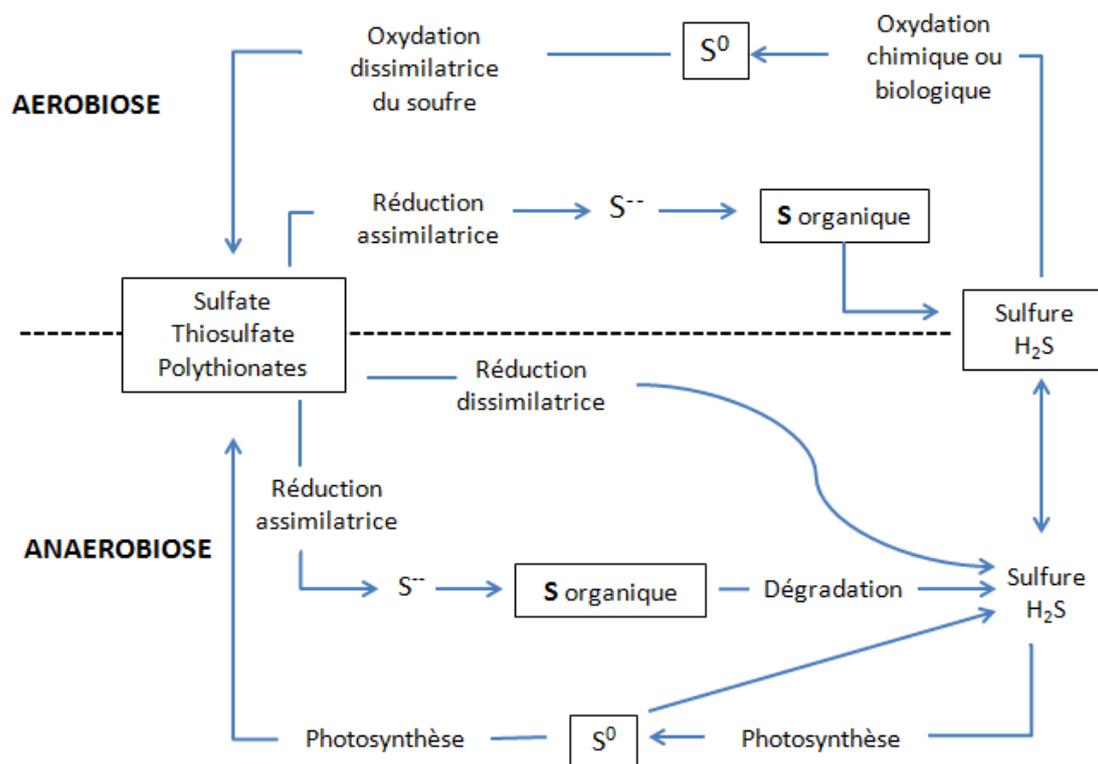
Les substrats et les matériaux d'électrodes doivent répondre aux exigences de la microbiologie et de l'électrochimie. Ils doivent non seulement posséder une rugosité de surface et une biocompatibilité pour permettre l'implantation des micro-organismes mais ils doivent aussi assurer un transfert d'électrons efficace avec les micro-organismes pour récupérer l'énergie électrique.

L'acier inoxydable est peu cher et non toxique ; il a déjà été utilisé comme électrodes dans des piles à combustible microbiennes. Nous avons donc choisi de prendre des grilles ou plaques en acier inoxydable pour supporter les matériaux cathodiques dont la présence a pour objectif d'améliorer les transferts de charges au niveau des électrodes. Au niveau des matériaux anodiques, nous avons fait le choix du graphite en poudre car il présente une grande surface active et il est un bon substrat pour les bactéries. La fixation du matériau d'électrode sur le collecteur de courant en inox est réalisée à l'aide d'une encre carbone conductrice.

Au niveau de l'anode, les matériaux carbonés ont suscité de l'intérêt car ils combinent une bonne conductivité électronique et une biocompatibilité élevée. Par contre, ils nécessitent souvent un prétraitement qui peut être coûteux et/ou assez long, ce qui restreint leurs avantages. Nous avons choisi de travailler avec une poudre de graphite standard et de la modifier avec des composés à base de soufre et de fer. Le choix de ces deux éléments a été motivé par le fait qu'ils sont associés très fréquemment aux cycles biochimiques naturels. Différents composés sont susceptibles d'être formés ou consommés au cours des réactions d'oxydation ou de réduction qui

alternent en fonction de la nature du milieu (aérobie ou anaérobie) et des micro-organismes présents.

Dans la nature, les deux parties du cycle du soufre présenté dans la **Figure I.9**, aérobie et anaérobie, sont en général superposés et se complètent par des échanges de composés entre les zones aérobie et anaérobies.



**Figure I.9 : Cycle biologique du soufre [208]**

En anaérobiose, le cycle du soufre est entièrement bactérien. Le sulfure provient de la réduction du sulfate par les bactéries sulfato-réductrices, de la réduction du soufre élémentaire par les bactéries sulfo-réductrices, de la réduction du thiosulfate par les bactéries thiosulfato-réductrices ou de la décomposition bactérienne des protéines soufrées. Le sulfure peut être oxydé par les bactéries phototrophes anoxygéniques qui l'utilisent comme donneur d'électrons pour leur photosynthèse. Le sulfure est ainsi oxydé en soufre de degré d'oxydation zéro (soufre élémentaire ou polysulfures) puis en composés renfermant du soufre à des degrés plus élevés. En aérobie, le cycle est à la fois biologique et chimique. L'oxydation biologique du sulfure met en jeu les bactéries chimiolithotrophes aérobies [208]. La voie chimique correspond à l'action de l'oxygène ou d'autres espèces oxydantes. Plusieurs espèces soufrées présentant divers degrés d'oxydation peuvent être ainsi générées.

Le **tableau I.4** rassemble les principaux composés à base de soufre et donne le degré d'oxydation du soufre dans chacun d'entre eux.

<i>Forme chimique</i>		<i>Degré d'oxydation</i>
Sulfures,	$H_2S,$	-II
polysulfures	$S_n^{2-}$	-II, 0
Soufre élémentaire	$S_{colloïdale}, \alpha-S_8$	0
Thiosulfates	$S_2O_3^{2-}$	0, +IV
Sulfite	$SO_3^{2-}$	+IV
tétrathionate	$S_4O_6^{2-}$	0, +V
sulfate	$SO_4^{2-}$	+VI

**Tableau I.4** : Formes chimiques des espèces soufrées et degrés d'oxydation du soufre [209]

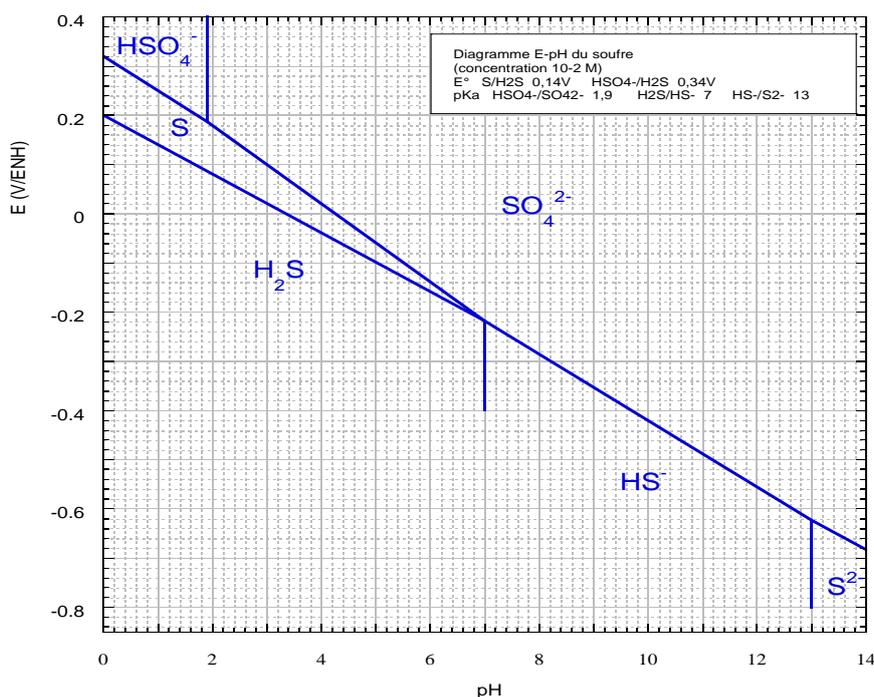
Les potentiels d'oxydoréduction apparents des couples rédox à base de composés soufrés minéraux sont donnés dans le **tableau I.5**.

Couple	$E^\circ$ à pH 7 (V / ESH)	$E^\circ$ à pH 7 (V / AgCl/Ag)
$SO_4^{2-}/HSO_3^-$	-0,516	-0,761
$S_2O_3^{2-}/HS^- + HSO_3^-$	-0,402	-0,647
$S/H_2S_2$	-0,340	-0,585
$S/HS^-$	-0,270	-0,515
$SO_4^{2-}/S_2O_3^-$	-0,245	-0,490
$SO_4^{2-}/HS^-$	-0,215	-0,460
$H_2S_2/H_2S$	-0,200	-0,445
$SO_4^{2-}/S$	-0,200	-0,445
$HSO_3^-/HS^-$	-0,116	-0,360
$HSO_3^-/S$	-0,038	-0,283
$S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}$	+0,024	-0,221

**Tableau I.5**: Potentiels d'oxydoréduction apparents des couples des composés soufrés [210]

Les valeurs de potentiel sont comprises entre 0 et -0,5 V / ESH, c'est-à-dire qu'elles sont suffisamment basses pour que ces différents couples puissent intervenir dans le compartiment anodique de piles à combustible microbiennes. En effet, d'après la littérature, ce potentiel est important car il détermine les interactions entre les bactéries et le substrat de l'électrode. Dans le cas d'une pile microbienne, le collecteur anodique est l'accepteur final d'électrons et la différence de potentiel entre l'oxydation intracellulaire du substrat (par la bactérie) et le dernier transfert à l'anode détermine le gain énergétique des micro-organismes ; un potentiel anodique plus bas leur est par conséquent plus favorable [42].

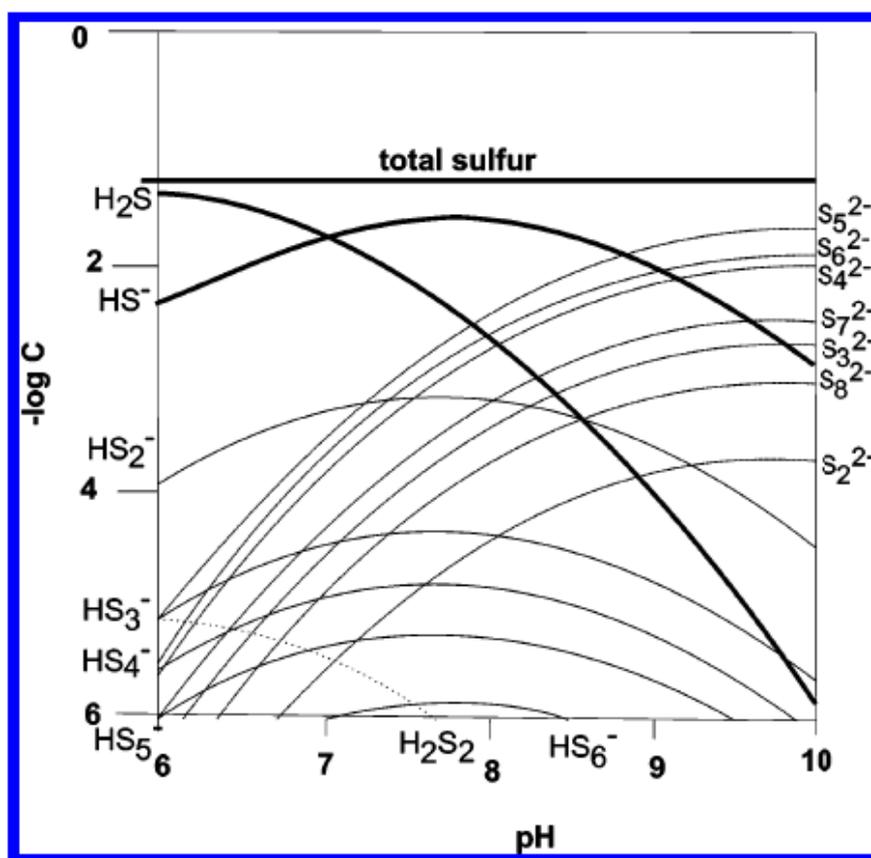
La **Figure I.10** présente le diagramme E–pH des espèces du soufre, à l'équilibre. Ce diagramme a été tracé pour une concentration en espèces solubles égale à  $10^{-2}$  mol/L et pour une température de 25°C. Seuls les composés thermodynamiquement stables ont été considérés ; les degrés d'oxydation correspondants sont +VI ( $\text{HSO}_4^-$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  de pKa = 1,9), 0 (soufre S) et –II ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HS}^-$  et  $\text{S}^{2-}$  de pKa= 7 et 13). Les autres composés du soufre n'interviendront que de façon transitoire, lorsque les conditions de milieu leur seront cinétiquement favorables.



**Figure I.10:** Diagramme E-pH de l'élément soufre en solution aqueuse pour une concentration en espèces solubles égale à  $10^{-2}$  mol/L et à 25°C

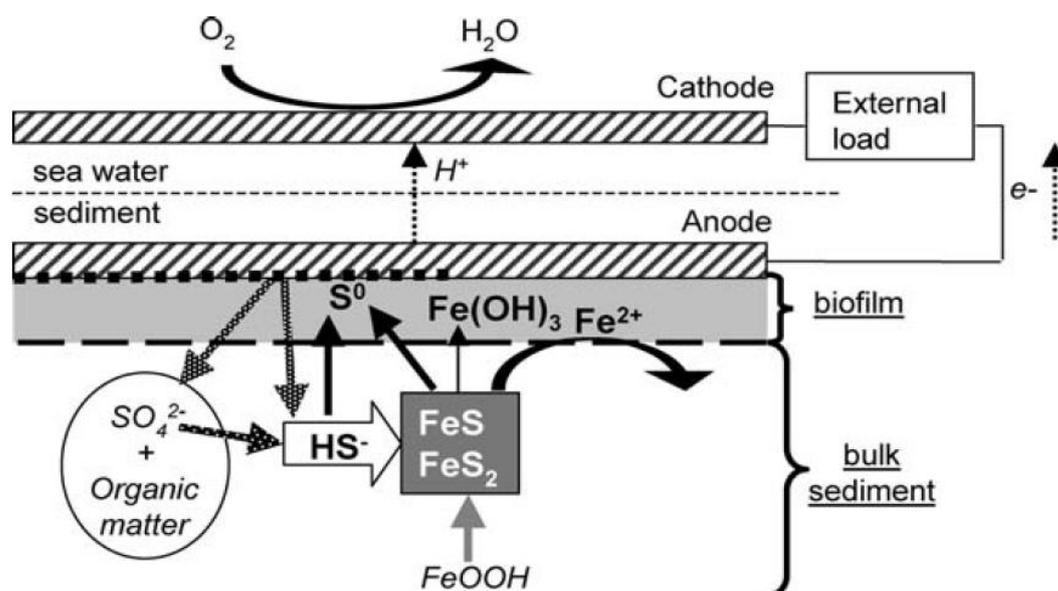
Les polysulfures  $\text{S}_n^{2-}$ , avec n compris entre 2 et 6, peuvent être formés par oxydation de  $\text{HS}^-$  en solution basique, par réaction entre  $\text{HS}^-$  et le soufre ou par la dismutation de thiosulfate [211]. Les ions polysulfure  $\text{S}_n^{2-}$  peuvent être présentés sous la forme suivante ( $[\text{S}_{n-1}^{(0)} \text{S}^{(2-)}]^{2-}$ ) ce qui implique que les «n» atomes sont composés de «n-1» atomes de soufre (0) et «un» sulfure (-II).

La **Figure I.11** présente la distribution des espèces polysulfures en fonction du pH en présence d'un excès de soufre.  $\text{S}_5^{2-}$  est l'espèce dominante pour un pH basique.



**Figure I.11:** Distribution des espèces polysulfures en fonction du pH en présence d'un excès de soufre [212]

Ryckelynck et coll. ont étudié le comportement d'une anode de PCM dans des sédiments marins riches en espèces soufrées dans des conditions anoxiques et ils ont proposé un cycle biogéochimique, **Figure I.12** [213]. La présence des bactéries sulfato-réductrices conduit à la réduction du sulfate ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) présent dans la matière organique en  $\text{HS}^-$  (ou  $\text{H}_2\text{S}$ ). Une partie des ions hydrogénosulfures réagit avec les ions  $\text{Fe}^{2+}$  pour former le solide  $\text{FeS}$ , ou alors ils sont oxydés par  $\text{Fe}^{\text{III}}$  (provenant de minéraux  $\text{FeOOH}$ ) en polysulfures  $\text{HS}_2^-$  qui précipitent avec  $\text{Fe}^{2+}$  produit pour donner le solide  $\text{FeS}_2$ . Les ions hydrogénosulfures peuvent aussi réagir directement à l'anode et s'oxyder en  $\text{S}^0$ . Une réaction de dismutation de  $\text{S}^0$  se produit par l'action des bactéries de type *Desulfobulbus/Desulfocapsa*, qui permet de régénérer des ions sulfate et hydrogénosulfure. La dissolution des minéraux soufrés ( $\text{FeS}$  et  $\text{FeS}_2$ ) libère  $\text{Fe}^{2+}$  qui s'accumule près de la surface de l'anode. Par oxydation, le fer peut précipiter sous forme d'hydroxyde ferrique et former une couche mince à la surface de l'anode.



**Figure I.12** : Cycle biogéochimique proposé pour le fonctionnement d'une PCM en milieu sédimentaire marin :  $\longrightarrow$  réaction électrochimique,  $\dashrightarrow$  Bactéries sulfatoréductrices,  $\dashrightarrow$  Réaction de dismutation de  $S(0)$   $\dashrightarrow$  Réaction géochimique [213]

En conditions anoxiques, le fonctionnement de l'anode de PCM en milieu sédimentaire marin fait intervenir à la fois la chimie du soufre et du fer. L'association de ces deux éléments - soufre et fer- se retrouve également dans le cas de la biocorrosion des aciers. Le développement d'un biofilm contenant des bactéries sulfato-réductrices au niveau de la couche de corrosion d'acier (rouille), engendre la formation de sulfures de fer [214-217]. Les bactéries sulfato-réductrices (et/ou thiosulfato-réductrices) réduisent le sulfate présent dans l'eau de mer en ions hydrosulfures  $S(-II)$  qui vont ensuite précipiter avec les ions ferreux pour former le sulfure de fer. La rouille verte sulfatée  $RV(SO_4^{2-})$  a été aussi identifiée en tant que produit de corrosion du fer et des aciers en présence de sulfate et des bactéries ferriréductrices [216, 218, 219].

Les composés du fer avec leurs multiples degrés d'oxydation  $+II$ ,  $+II/+III$  et  $+III$  sont susceptibles également d'être impliqués ou utilisés au niveau des processus d'électrodes dans une PCM. Les variétés d'oxydes/hydroxydes ferreux ou ferriques sont nombreuses :  $FeO$ ,  $Fe_3O_4$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $Fe(OH)_2$ ,  $Fe(OH)_3$ ,  $FeOOH$ . Le fer joue également un rôle important dans l'activité respiratoire de certaines bactéries. Dans le cas d'une respiration anaérobie (absence d'oxygène), les bactéries ferriréductrices BFR utilisent le  $Fe^{III}$  comme accepteur final d'électrons pour oxyder la matière organique ; il en résulte la formation de composés de degré  $+II$  tels la sidérite, la chukanovite ( $Fe_2(OH)_2CO_3$ ) et la vivianite ( $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ , ou de degré  $+II/+III$  tels que les rouilles vertes ou la magnétite. Les exemples de bioréduction de composés ferriques, souvent sous forme

d'oxyhydroxydes FeOOH sont nombreux dans la littérature [220-222]. On mentionnera également la possibilité d'utiliser la rouille verte sulfatée comme une source de sulfate par les bactéries sulfato-réductrices (BSR). Plusieurs études sur des interactions rouille verte sulfatée/BSR ont montré que l'activité métabolique des BSR conduit à la transformation totale de la rouille verte en mackinawite FeS partiellement oxydée et en sidérite FeCO<sub>3</sub> en présence de dioxyde de carbone et de sulfates dissous [220, 223].

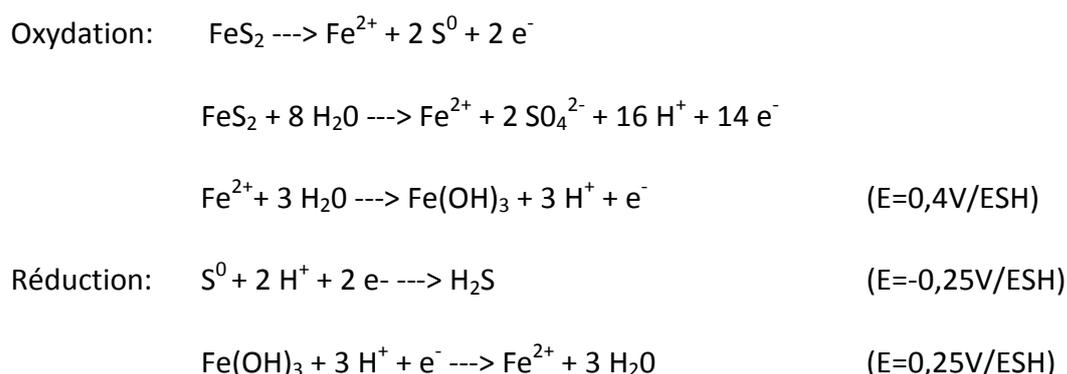
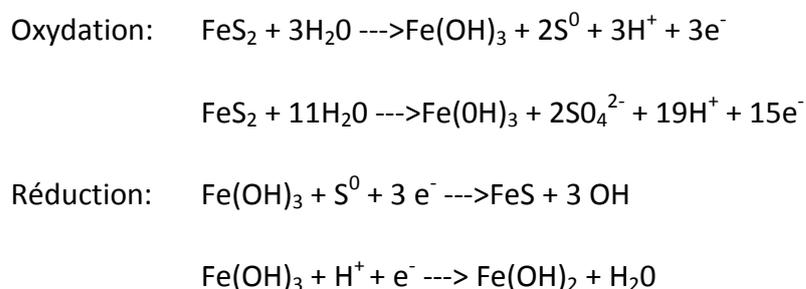
Le **tableau I.6** présente les potentiels d'oxydoréduction apparents de couples rédox de type ferreux-ferrique. Les valeurs de potentiel redox sont basses et elles seraient donc *a priori* adaptées pour un fonctionnement anodique dans une PCM.

Couple	E'° à pH 7,5 (V / ESH)	E'° à pH 7,5 (V / AgCl/Ag)	Références bibliographiques
Fe(III)/RV(SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	-0,055	-0,300	[224]
γ FeOOH/RV(SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	-0,130	-0,375	[225]
αFeOOH/RV(SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	-0,340	-0,585	[226]
RV(SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )/Fe(OH) <sub>2</sub>	-0,500	-0,745	[226]

**Tableau I.6** : Potentiels d'oxydoréduction apparents de couples ferreux-ferriques

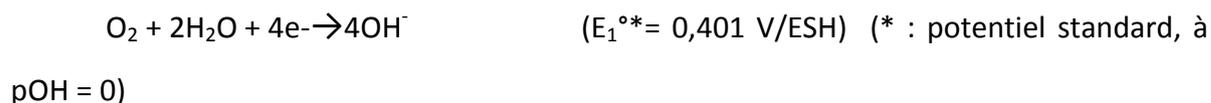
Nous avons choisi de synthétiser des matériaux anodiques à base de soufre en présence d'ions phosphate et d'ions ferreux par précipitation chimique sur la poudre de graphite. Le sulfure dissous peut réagir avec le fer pour former une variété de minéraux fer-sulfure, y compris FeS amorphe, mackinawite FeS<sub>(1-x)</sub> pyrrhotite Fe<sub>(1-x)</sub>S avec 0<x<0,4, greigite Fe<sub>3</sub>S<sub>4</sub> et pyrite FeS<sub>2</sub> [213]. Dans la littérature, il est reporté que la réaction entre les ions ferreux et les ions sulfures conduit initialement à la précipitation de mackinawite (FeS) nanocristalline ; la cristallinité dépend de différents paramètres tels que le pH, le rapport de concentration Fe(II)/S(II-), la température et les conditions de vieillissement [212, 227, 228]. La mackinawite est très sensible à l'oxygène : elle est dissociée pour donner le produit d'oxydation de l'ion sulfure, le soufre élémentaire α-S<sub>8</sub>. Les ions Fe<sup>2+</sup> libérés peuvent à leur tour réagir avec l'oxygène pour donner des oxyhydroxydes ferriques tels que la lépidocrocite γ-FeOOH et la goéthite α-FeOOH [228]. La pyrite est un composé plus stable que la mackinawite ; elle est issue de la réaction entre FeS et S<sup>0</sup> (oxydation de la mackinawite), ou de la réaction entre Fe<sup>2+</sup> ou Fe<sup>3+</sup> et le polysulfure S<sub>n</sub><sup>2-</sup> [212, 229]. La nature des produits d'oxydation de la pyrite en milieu aqueux dépend du pH du milieu [230]. En milieu

basique, la pyrite est couverte d'une couche d'oxyhydroxyde de fer (goethite FeOOH), contenant des hydroxydes Fe(OH)<sub>2</sub> et Fe(OH)<sub>3</sub> et du soufre élémentaire S<sup>0</sup>. En milieu acide, la pyrite semble exempte de toute trace d'oxydation superficielle [231]. Hamilton et Woods ont étudié la réponse électrochimique de la pyrite en milieu acide et basique [232] et ils ont proposé les réactions d'oxydoréduction suivantes:

**pH =4,6:****pH = 9,2:**

Au niveau de la cathode des PCM, même si de nombreux oxydants sont des candidats potentiellement intéressants comme accepteurs d'électrons, l'oxygène est le meilleur car il est disponible à volonté dans l'environnement et a un potentiel rédox élevé (autour de 0,8 V à pH 7). Nous avons donc choisi de l'utiliser dans cette étude. L'électroréduction de l'oxygène fait intervenir :

- soit une réduction directe engageant quatre électrons
  - \* avec formation du produit final OH<sup>-</sup> en milieu alcalin [233, 234]:



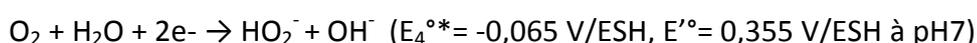
\*avec formation du produit final  $\text{H}_2\text{O}$  en milieu acide :



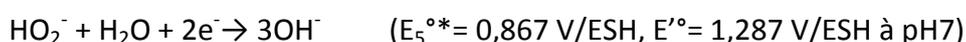
Avec  $E_3^{\circ} = 0,810 \text{ V/ESH}$  à  $\text{pH}=7$

- soit une réduction indirecte à deux électrons

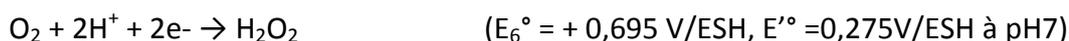
\*avec formation du produit intermédiaire  $\text{HO}_2^-$  en milieu alcalin:



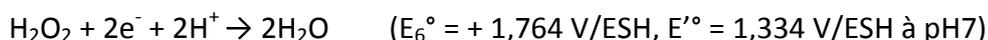
suivie de



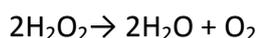
\* avec formation du produit intermédiaire  $\text{H}_2\text{O}_2$  en milieu acide:



suivie de :



En outre, les espèces  $\text{H}_2\text{O}_2$  et  $\text{HO}_2^-$  sont susceptibles de se dismuter :



L'électroréduction de l'oxygène est un processus avec une cinétique lente et une forte énergie d'activation si bien qu'elle nécessite pour se produire la présence de catalyseurs métalliques. Cette présence suppose un mécanisme réactionnel mettant en jeu une adsorption dissociative de l'oxygène via une interaction forte entre l'oxygène et le métal et une réaction redox sur un site catalytique. Les métaux de transition et leurs oxydes sont susceptibles de former des liaisons chimiques via leurs orbitales d avec l'oxygène si bien qu'ils constituent des candidats potentiellement intéressants pour catalyser la réduction de l'oxygène.

Parmi ces candidats, les oxydes de manganèse sont très intéressants car ils sont répandus dans l'environnement, ils sont peu chers et faiblement toxiques ; par ailleurs, ils ont une chimie très riche liée aux degrés d'oxydation différents que peut prendre le manganèse et aux différentes formes cristallographiques susceptibles de se former. Enfin, ils offrent la possibilité de travailler en

tant que cathodes abiotiques ou en tant que biocathodes (en présence de bactéries manganooxydantes. L'électrodéposition des oxydes de manganèse sur un substrat conducteur est très facile à réaliser à partir d'une solution d'ions  $Mn^{2+}$ . Cette voie présente les avantages suivants : maîtrise du degré d'oxydation du composé synthétisé et de sa structure, contrôle de la quantité et donc de l'épaisseur du film formé, adhésion sur un support conducteur sans nécessité de mettre un liant polymère qui peut diminuer la conductivité du matériel, procédé simple à mettre en œuvre notamment à grande échelle. Le laboratoire a déjà un savoir-faire dans l'électrodépôt des oxydes/hydroxydes de fer et d'oxydes de manganèse et c'est cette voie que nous avons retenue.

# **Chapitre II : Elaboration et caractérisations de matériaux anodiques et cathodiques**

Ce chapitre relate les travaux relatifs à l'élaboration de matériaux anodiques et cathodiques pour des piles à combustible microbiennes et à leurs caractérisations physico-chimiques et électrochimiques. Il s'agit de sélectionner les meilleurs d'entre eux pour les tester, dans le chapitre suivant, dans des prototypes de piles à combustible microbiennes.

## II.1 Matériaux anodiques

Le choix d'utiliser une anode avec un biofilm en milieu anaérobie nous conduit à nous orienter vers des matériaux anodiques basés sur des mélanges de solides électroactifs et de graphite. Ces matériaux anodiques doivent non seulement permettre l'adhésion du biofilm sur le conducteur métallique mais aussi faciliter les transferts d'électrons entre les substrats organiques et le conducteur métallique, transferts dans lesquels sont impliqués les micro-organismes. Le matériau anodique peut être ainsi assimilé à un catalyseur en charge de faciliter les transferts électroniques. Il doit appartenir à un couple rédox qui fonctionne à des potentiels relativement bas car le fonctionnement dans les piles à combustible microbiennes se fera en milieu réducteur et la différence de potentiel sera dans ces conditions la plus grande possible.

Nous avons choisi de sélectionner des matériaux anodiques dont la composition chimique est basée sur des éléments chimiques présents dans des minéraux que les bactéries utilisent comme sources d'énergie pour satisfaire leurs besoins nutritionnels [235]:

- Le soufre car la plupart des bactéries réduisent les ions sulfates  $\text{SO}_4^{2-}$  et utilisent les composés formés comme source de soufre,
- Le phosphore car presque toutes les bactéries utilisent directement le phosphate inorganique sous forme d'ions monohydrogénophosphate  $\text{HPO}_4^{2-}$  ou d'ions dihydrogénophosphate  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  comme source de phosphate,
- Le fer car il est utilisé sous forme réduite ou oxydée par les bactéries pour produire à la fois de l'énergie et comme sources d'électrons.

Ces éléments ont été aussi choisis car ils sont retrouvés lors des processus de biocorrosion du fer en milieu anaérobie.

Les objectifs de ce travail sont la synthèse de matériaux anodiques à base de phosphate, fer et soufre sur graphite, les caractérisations physicochimiques et électrochimiques des solides formés.

### II.1.1 Synthèse

Trois types de matériaux anodiques ont été préparés via une réaction de précipitation réalisée sous argon et à température ambiante à partir des mélanges suivants :

- poudre de graphite + solution de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  à 0,005 mol/L dans  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  0,1mol/L
- poudre de graphite + solution de  $\text{Na}_2\text{S} \cdot x\text{H}_2\text{O}$  à 0,01 mol/L dans  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  0,1mol/L
- poudre de graphite + solution de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  à 0,005 mol/L, dans  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  0,1mol/L, + solution de  $\text{Na}_2\text{S} \cdot x\text{H}_2\text{O}$  à 0,01 mol/L dans  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  0,1mol/L.

La provenance commerciale et la pureté des réactifs utilisés sont précisées dans l'**annexe 1**. Le **tableau II.1** précise les poids ou les volumes de réactifs utilisés dans chaque synthèse de solide.

<i>Solide</i>	<i>Composition du mélange initial</i>	<i>Etapas de synthèse</i>
<i>A (FeP/G)</i>	70 mg de graphite + 50 mL de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0,005 mol/L dans $\text{NaH}_2\text{PO}_4$	-Ajustement du pH de la solution à 7,5 avec $\text{NaOH}$ 0,1 mol/L.
<i>B (SP/G)</i>	65 mg de graphite + 50 mL de $\text{Na}_2\text{S} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 0,01 mol/L dans $\text{NaH}_2\text{PO}_4$	
<i>C (FePS /G 0,25-0,5)</i>	70 mg de graphite + 50 mL de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0,005 mol/L dans $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  +  65 mg de graphite + 50 mL de $\text{Na}_2\text{S} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 0,01 mol/L dans $\text{NaH}_2\text{PO}_4$	-Agitation pendant 15 minutes sous bullage d'argon  - Filtration et récupération du précipité  - Séchage pendant 2 heures à température ambiante

**Tableau II.1** : Conditions expérimentales de synthèse des solides

Nous avons choisi de nommer les solides formés de sorte à rappeler les éléments chimiques présents au cours de la synthèse (Fe, P et S) et le graphite (G). Dans le solide noté C (FePS/G; 0,25-0,5) la notation 0,25-0,5 signifie que nous avons mis 0,25 millimoles de fer et 0,5 millimoles de soufre c'est-à-dire deux fois plus de soufre que de fer en nombre de moles dans le mélange initial. Cette notation sera respectée dans la suite de ce document.

Nous avons souhaité valider si la précipitation des réactifs est une réaction totale ou partielle pour chaque synthèse réalisée en procédant au dosage des ions  $\text{Fe}^{2+}$  ou/et des ions  $\text{HS}^-$  dans les solutions de filtration. Le dosage des ions  $\text{Fe}^{2+}$  est faite par réaction rédox à l'aide du permanganate de potassium; celui des ions  $\text{HS}^-$  est effectué par dosage potentiométrique avec une électrode indicatrice d'argent. La présence des sulfures a aussi été validée en ajoutant des ions  $\text{Pb}^{2+}$  dans les solutions de filtration. Le sulfure de plomb a une solubilité très faible ( $K_s = 9,3 \cdot 10^{-28}$ ) et est de couleur noire. Les conditions expérimentales de ces dosages sont détaillées dans l'**Annexe 2**.

Avant de réaliser les dosages de solutions de filtration des synthèses, nous avons effectué des dosages de solutions de référence afin de nous assurer que le protocole expérimental choisi permette bien de doser les ions  $\text{Fe}^{2+}$  et sulfures en solution. Les trois solutions de référence sont les suivantes :

- Solution 1 : 50 mL de  $\text{FeSO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$  0,005 mol/L dans  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$
- Solution 2 : 50 mL de  $\text{Na}_2\text{S}, x\text{H}_2\text{O}$  0,01 mol/L dans  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$
- Solution 3 : 50 mL de  $\text{FeSO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$  0,005 mol/L dans  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  + 50 mL de  $\text{Na}_2\text{S}, x\text{H}_2\text{O}$  0,01 mol/L dans  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ .

Le pH de ces trois solutions est ajusté à 7,5. Les solutions sont maintenues sous bullage d'argon pendant 15 minutes avant filtration. Les dosages montrent bien la présence des ions  $\text{Fe}^{2+}$  dans le filtrat de la solution 1, l'absence de sulfures dans le filtrat de la solution 2 et l'absence d'ions  $\text{Fe}^{2+}$  et de sulfures dans le filtrat de la solution 3. Si on peut envisager la formation d'un précipité dans la solution 3 qui consomme tous les ions  $\text{Fe}^{2+}$  et sulfures, cette formation ne peut pas être avancée pour la solution 2. Nous avons donc refait l'expérience avec la solution 2 mais en faisant passer le gaz évacué par le bullage d'argon dans une solution contenant des ions  $\text{Pb}^{2+}$ . Un précipité noir est formé indiquant la présence de sulfures. Le dégazage de la solution par l'argon sert donc à éliminer l'oxygène mais aussi les sulfures sous forme de  $\text{H}_2\text{S}$ . L'existence de cette espèce est liée au pH de la solution (7,5) qui est proche du pKa du couple  $\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-$ . Lorsqu'on dégaze, on perturbe l'équilibre entre  $\text{H}_2\text{S}$  gaz et  $\text{H}_2\text{S}$  solution et on déplace l'équilibre vers la formation de  $\text{H}_2\text{S}$  solution au détriment de l'espèce  $\text{HS}^-$  en solution.

Le dégazage de la solution de  $\text{Na}_2\text{S}$  avant qu'elle ne soit mélangée avec la solution de  $\text{FeSO}_4$  n'est donc pas possible. Nous avons donc fait le choix que les solutions de  $\text{Na}_2\text{S}$  et  $\text{FeSO}_4$  ne soient pas dégazées lorsqu'on les forme. Par contre, lorsque le mélange de ces deux solutions est réalisé, on effectue un bullage d'argon afin de limiter les processus d'oxydation par l'oxygène des précipités formés.

Le choix de ce protocole expérimental fait qu'il peut y avoir une oxydation des espèces du fer et du soufre c'est-à-dire la présence de  $\text{Fe}(+\text{III})$  et de  $\text{S}$  à un degré d'oxydation supérieur à (-II) dans les solutions avant mélange. Il convient de souligner que cette oxydation partielle peut être non seulement induite par la présence de l'oxygène mais aussi par certains groupements présents à la surface du graphite.

Les dosages réalisés sur les filtrats provenant des synthèses des solides A ( $\text{FeP/G}$ ) et C ( $\text{FePS/G}$ , 0,25-0,5) ne montrent pas la présence des ions  $\text{Fe}^{2+}$  et sulfures dans ces solutions. On peut donc conclure que le fer et le soufre initialement présents en solution sont totalement intégrés dans les solides formés.

Dans le cas du solide B ( $\text{SP/G}$ ), les dosages par potentiométrie ou par ajout de  $\text{Pb}^{2+}$  ne permettent pas de mettre en évidence la présence de sulfures dans la solution de filtration. A ce stade, on peut envisager une consommation des sulfures dans la formation de  $\text{H}_2\text{S}$  qui est évacué par le bullage d'argon comme dans le cas de la solution de référence 2, soit une adsorption des sulfures ou d'une autre espèce soufrée sur le graphite.

### ***II.1.2 Caractérisations physicochimiques***

Nous avons analysé par MEB, DRX, IRTF et Raman les solides formés afin de les identifier. Les conditions expérimentales des analyses et les appareillages utilisés sont précisés dans l'Annexe 2.

La Figure II.1 présente le cliché MEB et le spectre EDS du solide A ( $\text{FeP/G}$ ).

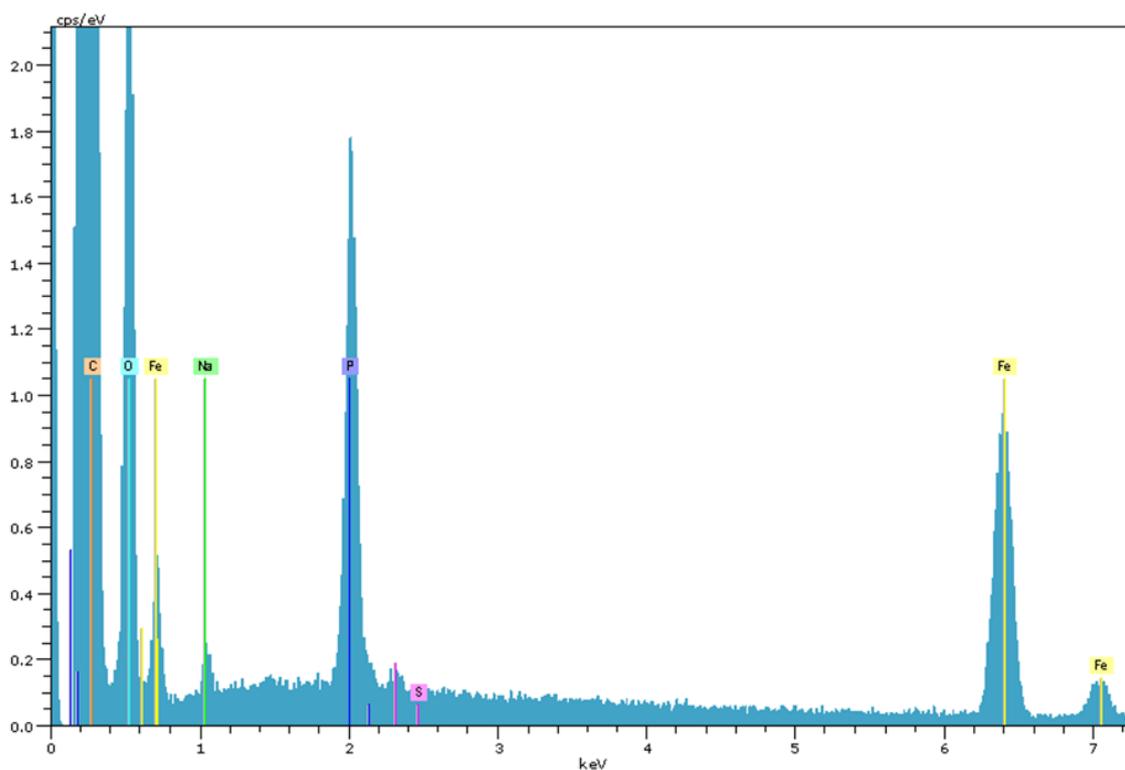
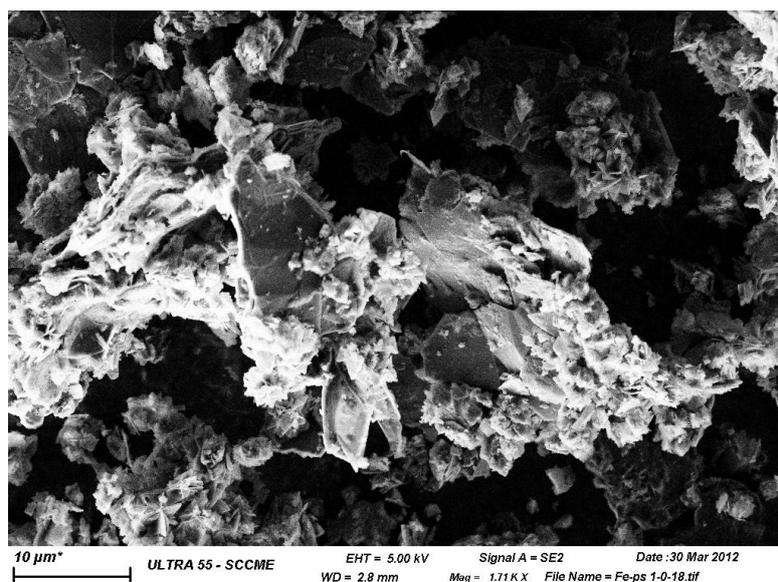


Figure II.1 : Cliché MEB et spectre EDS du solide A ( $FeP/G$ )

Le cliché MEB met en évidence la présence de particules sur le graphite. Le spectre EDS du solide en focalisant sur ces particules montre la présence de C, Fe, P, O et Na. Le graphite est à l'origine du pic de carbone ; le sodium peut provenir de  $NaH_2PO_4$  ou de NaOH utilisée pour ajuster le pH.

La figure II.2 présente le cliché MEB et le spectre EDS du solide B (SP/G).

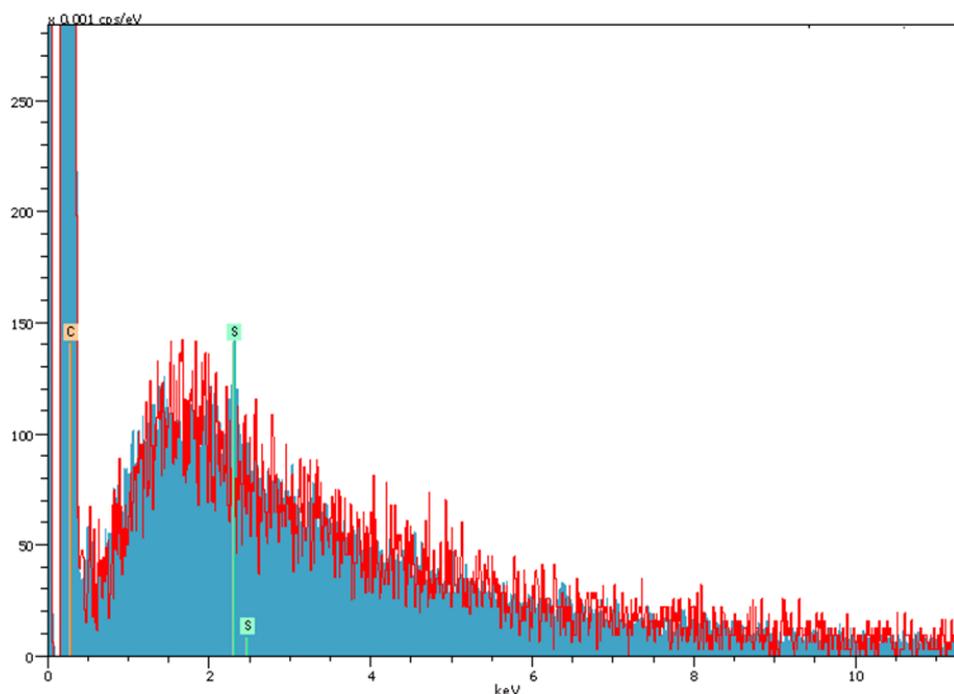
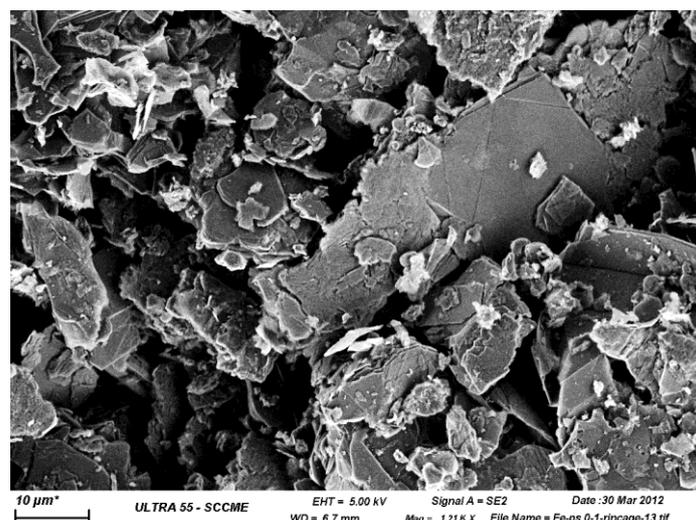
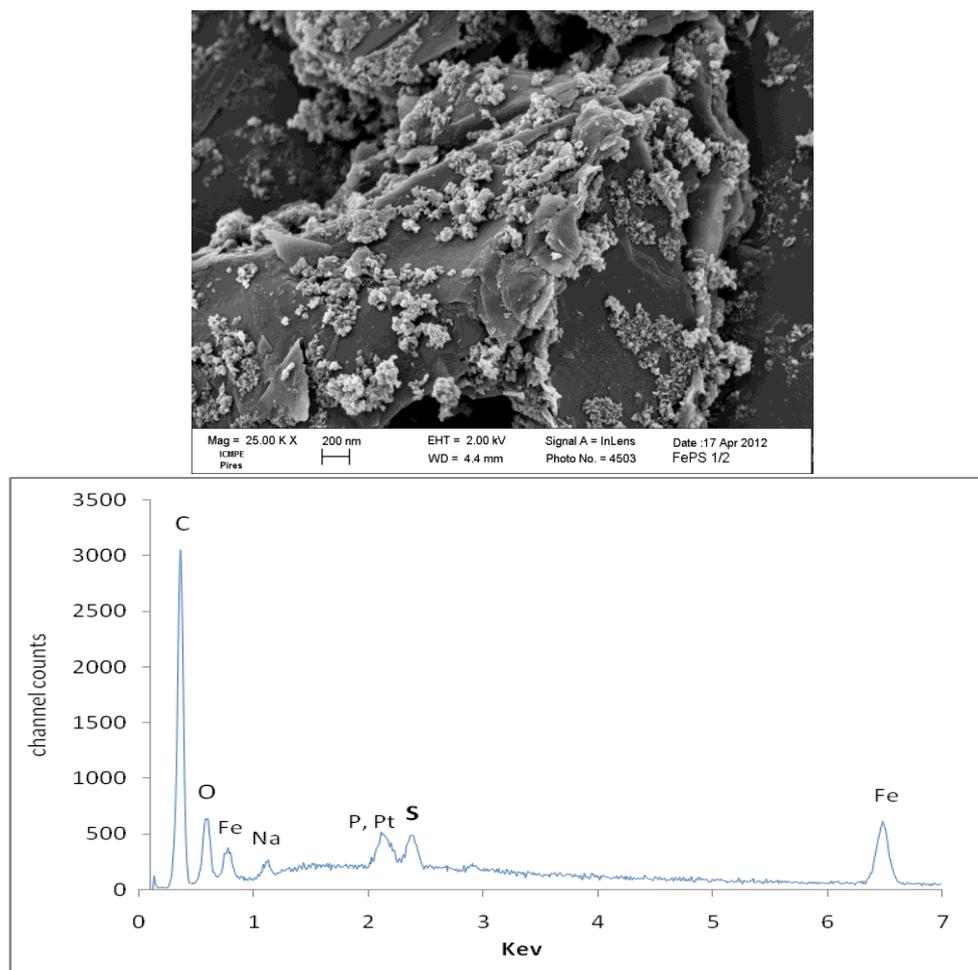


Figure II.2 : Cliché MEB et spectre EDS du solide B (SP/G)

L'examen du cliché MEB démontre l'absence de particules à la surface du graphite et le spectre EDS montre une présence très faible de S. Ces données expérimentales nous permettent donc de trancher en faveur d'une consommation des sulfures liée au bullage d'argon. On démontre aussi que la présence de graphite ne permet pas de retenir les sulfures.

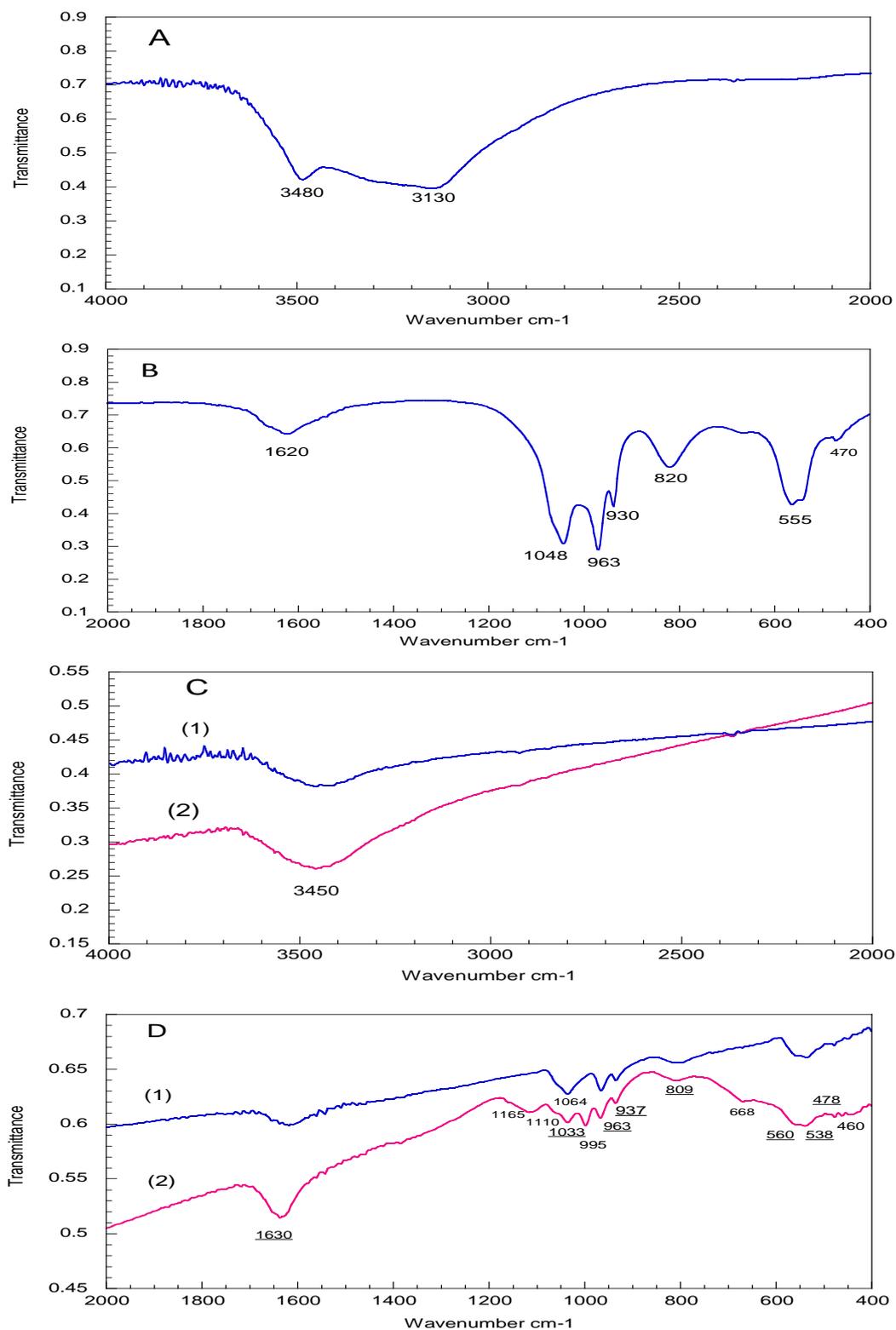
La Figure II.3 présente le cliché MEB et le spectre EDS du solide C ( $FePS/G, 0,25-0,5$ ).



**Figure II.3** : Cliché MEB et spectre EDS du solide C ( $FePS/G, 0,25-0,5$ )

Le cliché MEB montre la présence de particules de taille nanométrique à la surface du graphite. Le spectre EDS montre la présence des éléments chimiques suivants : C, O, Fe, S, P et Na. On montre donc que le soufre est présent dans le solide formé à condition que le mélange initial contienne aussi du fer. Le pic du phosphore est faible et confondu en partie avec celui du platine utilisé pour la métallisation de l'échantillon.

Nous ne pouvons pas réaliser les caractérisations IRTF des deux solides A ( $FeP/G$ ) et C ( $FePS/G, 0,25-0,5$ ) car le graphite a un pouvoir absorbant trop élevé qui conduit à une faible résolution sur les bandes des autres composés. Nous avons donc réalisé les synthèses en absence de graphite. Les conditions de synthèse sont détaillées dans l'**annexe 5**. Les solides synthétisés sont notés par la suite A'(FeP) et C'(FePS,0,25-0,5) afin d'indiquer l'absence du graphite. Les spectres infrarouges de ces deux solides sont présentés sur la **Figure II.4**.



**Figure II.4** : Spectres IRTF du solide A'(FeP) (A et B) et du solide C'(FePS, 0,25-0,5) (C et D, après synthèse (1) et après trois jours de stockage à l'air(2)) dans des pastilles de KBr.

Les spectres IRTF du solide A'(FeP) (**Figures II.4 A et B**) présentent les bandes suivantes :

- des bandes de forte intensité à 1048, 963 et 930  $\text{cm}^{-1}$  attribuables à des groupements  $\text{PO}_4$
- deux bandes à 3480 et 3130  $\text{cm}^{-1}$  associées à des groupements OH et deux bandes à 1620 et 820  $\text{cm}^{-1}$  attribuables à  $\text{H}_2\text{O}$
- deux bandes liées à la liaison Fe-O : une de forte intensité à 555  $\text{cm}^{-1}$  et une de faible intensité à 470  $\text{cm}^{-1}$ .

Le spectre IRTF du solide A'(FeP) présente en fait toutes les bandes principales de la vivianite ( $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8(\text{H}_2\text{O})$ ) répertoriées dans les références [236, 237]. Nous proposons donc que le solide A'(FeP) est la vivianite.

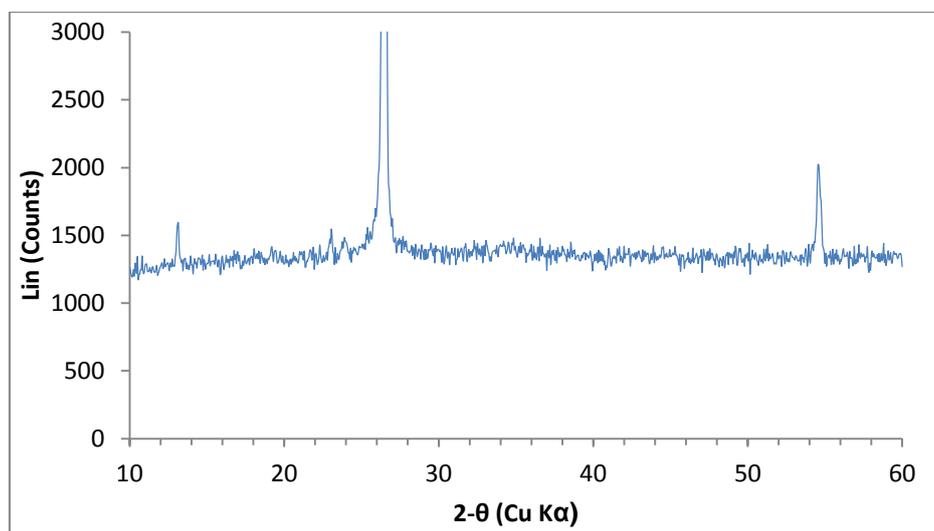
Les spectres IRTF du solide C' (FePS, 0,25-0,5) enregistré juste après la synthèse (**Figures II.4 C et D (1)**) présente les bandes suivantes :

- des bandes de faible intensité à 937, 963 et 1064  $\text{cm}^{-1}$  que nous avons attribuées comme ci-dessus à la vivianite,
- des bandes de très faible intensité situées dans la zone de longueur d'onde 400-500  $\text{cm}^{-1}$  attribuées à une liaison S-S dans un polysulfure dans la référence [238].

On peut donc conclure à la présence de composés soufrés mais aussi de vivianite, en quantité beaucoup plus faible que dans le solide A' (FeP).

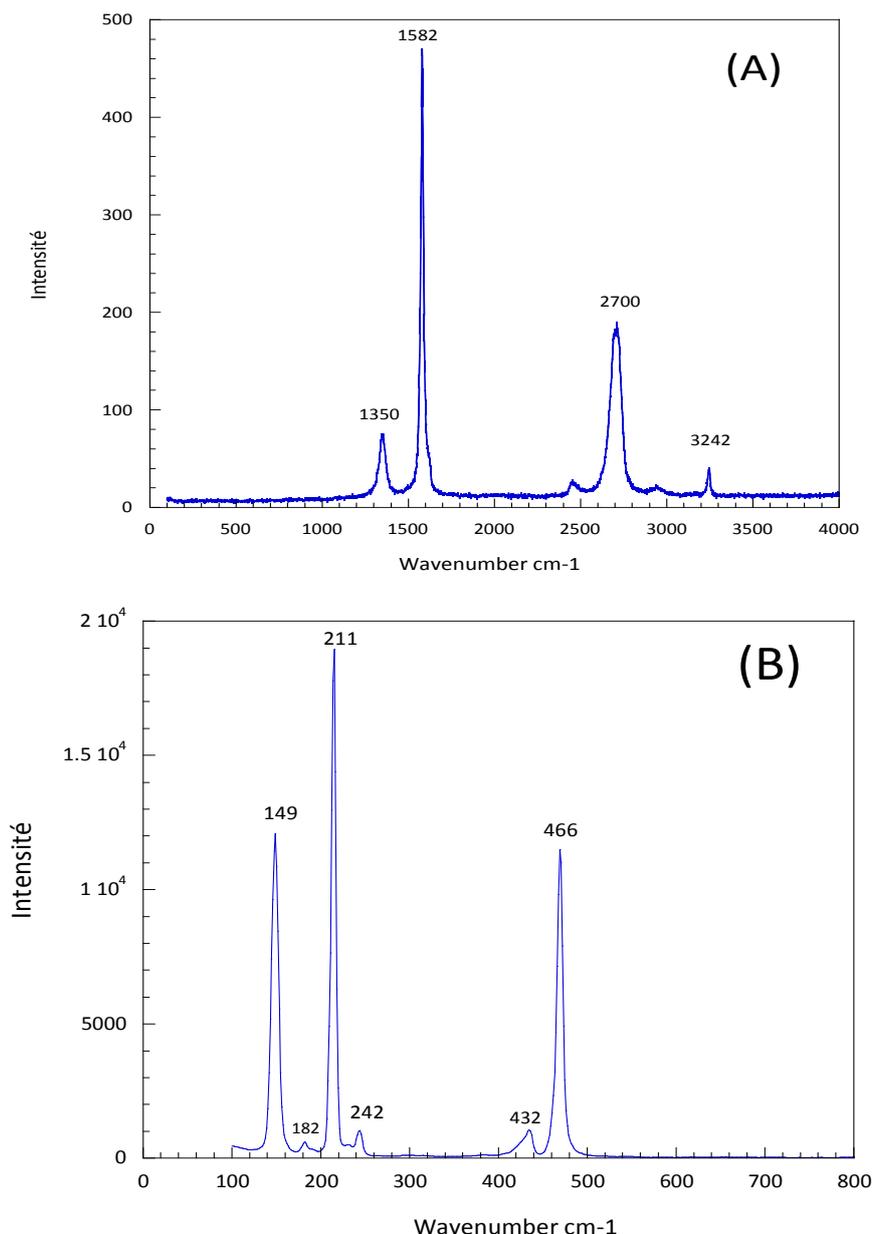
Afin de confirmer l'existence de groupements de type sulfure et/ou polysulfure, nous avons laissé le solide C'(FePS, 0,25-0,5) au contact de l'air pendant trois jours afin de provoquer son oxydation et nous avons enregistré à nouveau son spectre IRTF (**Figure II.4 C et D (2)**). Le spectre présente des bandes supplémentaires à 668, 995, 1110 et 1165  $\text{cm}^{-1}$ . Ces bandes sont caractéristiques de liaisons S-O dans le sulfate  $\text{SO}_4^{2-}$  et le thiosulfate  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  selon la référence [239]. L'apparition de ces bandes après une période d'oxydation à l'air confirme que le solide C' (FePS, 0,25-0,5) devait contenir du soufre dans un état d'oxydation inférieur juste après sa synthèse. Ceci est compatible avec des composés de type sulfure/polysulfure/soufre/sulfate/thiosulfate.

Nous avons ensuite réalisé une caractérisation DRX du solide C (*FePS/G, 0,25-0,5*) afin d'accéder à une identification des phases solides présentes, ou à défaut, de déterminer si les structures sont cristallines ou amorphes. Le diffractogramme obtenu (**Figure II.5**) présente deux raies situées à 26,5 et 54,6° liées au graphite [240] et deux raies de très faible intensité à 13,1° et à 23,0°, compatibles avec la présence de la vivianite (raie 100%, Carte JCPDS 30-0662) et de soufre  $\alpha$ -S<sub>8</sub> (raie à 100%, Carte JCPDS 08-0247). Les fiches JCPDS de ces deux composés sont données dans l'**annexe 3**. La formation de  $\alpha$ -S<sub>8</sub> résulte d'un processus d'oxydation des sulfures intervenant pendant la synthèse ou au cours de l'exposition à l'air de l'échantillon. Les raies de diffraction ont des intensités très faibles, ce qui indique qu'il y a très peu de ces deux phases cristallines et, par conséquent, que la majeure partie du composé a un caractère plutôt amorphe. Nous n'avons pas été en mesure d'attribuer la raie à 24° présente sur le spectre.



**Figure II.5:** Diffractogramme de rayons X du solide C (*FePS/G, 0,25-0,5*) après 3 jours au contact de l'air

Nous avons enfin réalisé une analyse par spectroscopie Raman du composé C (*FePS/G, 0,25-0,5*) après 5 jours d'exposition à l'air (**Figure II.6**). La comparaison des spectres Raman du graphite seul (spectre A) et du solide C (*FePS/G, 0,25-0,5*) (spectre B), montre l'apparition de bandes en-dessous de 900 cm<sup>-1</sup>. Les bandes à 466, 432, 242, 211 et 149 cm<sup>-1</sup> correspondent à celles données pour  $\alpha$ -S<sub>8</sub> dans la littérature [228]. Notons tout de même que les bandes à 242, 432 cm<sup>-1</sup> peuvent être aussi attribuées à la lépidocrocite  $\gamma$ -FeOOH et la goethite  $\alpha$ -FeOOH [241].



**Figure II.6:** Spectres Raman du graphite seul (spectre A) et du solide C (FePS/G, 0,25-0,5) (spectre B) après 5 jours à l'air

Lorsque nous avons réalisé la synthèse du solide C' (FePS, 0,25-0,5) sans graphite pour les caractérisations IRTF, nous avons obtenu instantanément un précipité de couleur noire qui pourrait être un sulfure de fer amorphe (FeS) de type mackinawite [228, 242]. Cependant, la précipitation d'autres composés soufrés n'est pas à exclure car Na<sub>2</sub>S est en proportion plus importante que FeSO<sub>4</sub> dans le mélange initial.

Pour avancer dans l'identification des composés formés, nous avons recommencé la synthèse du solide C (FePS/G, 0,25-0,5) en suivant le même protocole expérimental. Les analyses des filtrats montrent l'absence des ions  $Fe^{2+}$  et  $HS^-$ . Le solide est pesé et a une masse de 167,7 mg. En admettant que la totalité du graphite est incluse dans le solide car il n'est pas détecté visuellement dans le filtrat, on obtient une masse de 32,7 mg pour le(s) composé(s) formé(s) hors graphite.

Dans le tableau II.2, nous avons listé les composés susceptibles d'exister en lien avec l'analyse bibliographique du chapitre I et nous avons calculé la masse de solide attendue pour chacun d'entre eux. Ces calculs ont été faits en ne prenant pas en compte la formation de vivianite que nous considérons comme minoritaire en se basant sur les caractérisations physicochimiques.

Parmi les composés proposés, les remarques suivantes peuvent être faites :

- dans  $FeS$  et  $Na_2FeS_2$ , le fer et le soufre gardent le même degré d'oxydation que dans les réactifs de départ ( $FeSO_4$  et  $Na_2S$ ), c'est-à-dire +II et -II respectivement,

- dans  $FeS/Na_2S_2$ ,  $FeS_2$  et  $FeS/Na_2S_5$ , le fer et une partie du soufre gardent le même degré d'oxydation que dans les réactifs de départ ( $FeSO_4$  et  $Na_2S$ ) ; une autre partie du soufre est oxydé en polysulfures : un soufre sur trois passe au degré 0 dans  $FeS/Na_2S_2$ , un sur deux dans  $FeS_2$  et quatre sur six dans  $FeS/Na_2S_5$ .

D'autres possibilités pourraient être aussi envisagées dont une catalyse de l'oxydation des ions sulfures par  $Fe(+III)$  conduisant à la formation du soufre  $S^0$  et  $Fe^{2+}$  [228, 243].

Composés envisagés	Masse théorique de solide formé
$FeS$	22,0 mg
$Na_2FeS_2$ (fer/sulfure de sodium)	41,5 mg
$FeS/Na_2S_2$ (fer/ sulfure de sodium/ polysulfure)	$22,0+13,8 = 35,8$ mg
$FeS_2$	30 mg
$FeS/Na_2S_5$ (fer/ sulfure de sodium/ polysulfure)	$22,0+10,3= 32,3$ mg

**Tableau II.2** : Composés envisagés, masse attendue pour le solide formé

La formation de FeS seul est a priori à exclure car la masse théorique attendue est inférieure à la masse expérimentale et les analyses IRTF ont montré la présence de sulfures/polysulfures. Par contre, les quatre autres possibilités envisagées sont compatibles avec la masse expérimentale obtenue. Il est aussi vraisemblable qu'au cours de la synthèse, il y ait une combinaison de ces quatre possibilités.

En résumé, nos données expérimentales montrent la formation initiale d'un solide noir en absence de graphite qui doit être vraisemblablement de la mackinawite (FeS). Ce composé peut ensuite évoluer au contact des autres constituants du mélange (excès de sulfures par rapport au fer dans le mélange initial), du graphite ou de l'oxygène résiduel. Les analyses MEB et DRX montrent la présence de nanoparticules déposées sur le graphite avec une structure amorphe. Les données IRTF et Raman confirment toutes les deux l'oxydation du solide formé lorsqu'il est mis au contact de l'air avec formation de soufre élémentaire  $\alpha$ -S<sub>8</sub>, de polysulfures S<sub>n</sub><sup>2-</sup>, de liaisons S-O et de composés ferriques comme la lépidocrocite (FeOOH).

Ces données expérimentales sont en cohérence avec les données de la littérature relatives à la mackinawite. Trois voies de synthèse sont données dans la littérature pour ce composé : une première basée sur une réaction entre les ions sulfures et le fer métal [244], une seconde mettant en jeu les ions sulfures et les ions ferreux [245] et une troisième basée sur le métabolisme des bactéries sulfatoréductrices [246]. La première voie conduit généralement à un composé FeS un peu plus cristallisé [247] que les deux autres [227, 248, 249]. Il n'est donc pas surprenant que le solide formé ici ait un caractère amorphe. La mackinawite FeS est aussi bien connue pour être très sensible à l'oxygène : elle peut être transformée en greigite Fe<sub>3</sub>S<sub>4</sub>(Fe<sup>II</sup>Fe<sup>III</sup><sub>2</sub>S<sub>4</sub>) [212, 250], ou en soufre élémentaire et Fe(+III) et/ou magnétite Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> à température ambiante [250, 251]. Nous retrouvons cette sensibilité à l'oxydation avec le solide formé car nous montrons une évolution du solide C (FePS/G, 0,25-0,5) avec le temps de contact avec l'air.

La **Figure II.7** résume les voies de synthèses et de transformations des divers composés susceptibles de se former lorsqu'on mélange deux solutions de tampon phosphate, l'une contenant Fe<sup>2+</sup> et l'autre HS<sup>-</sup>.

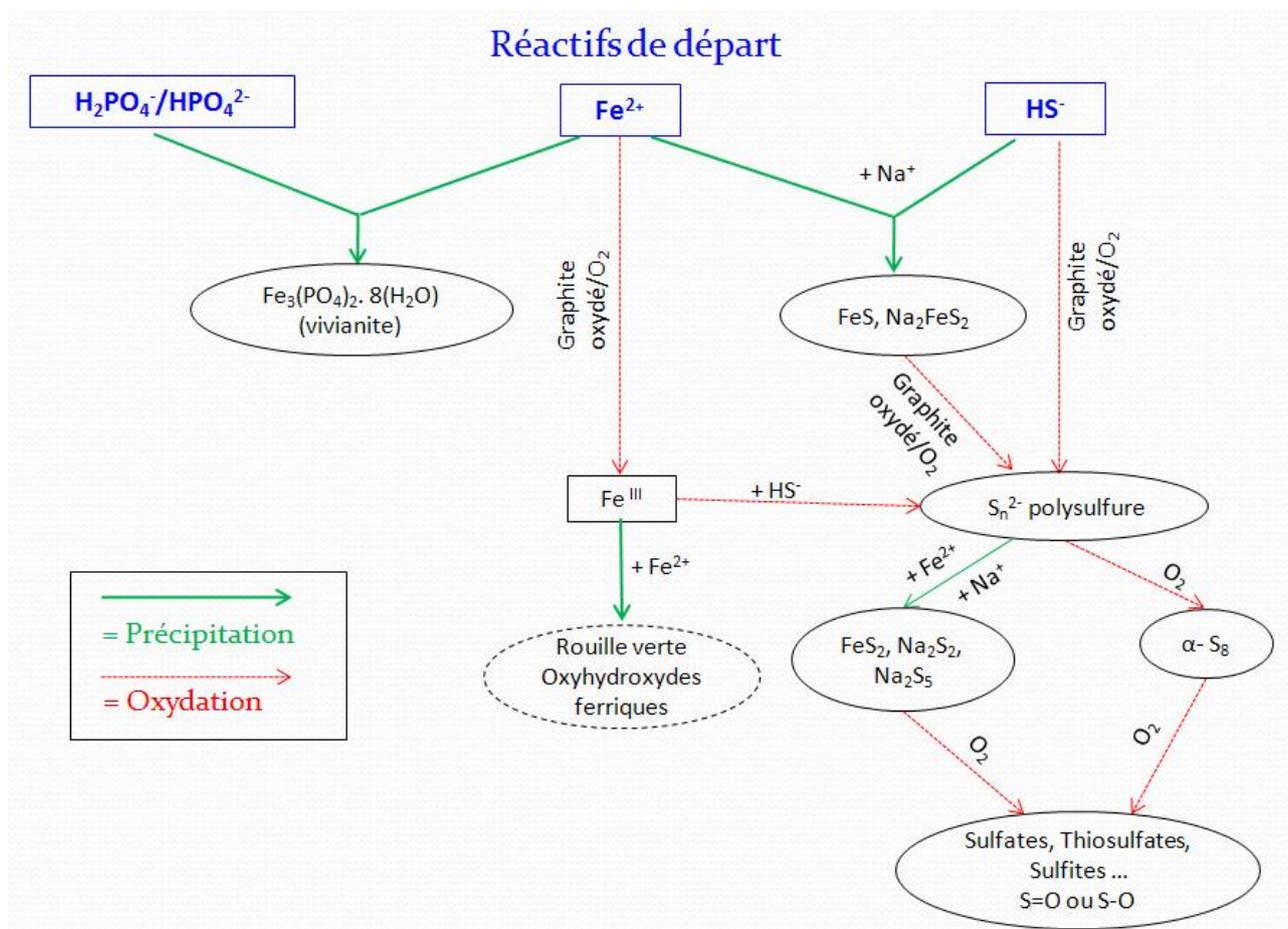


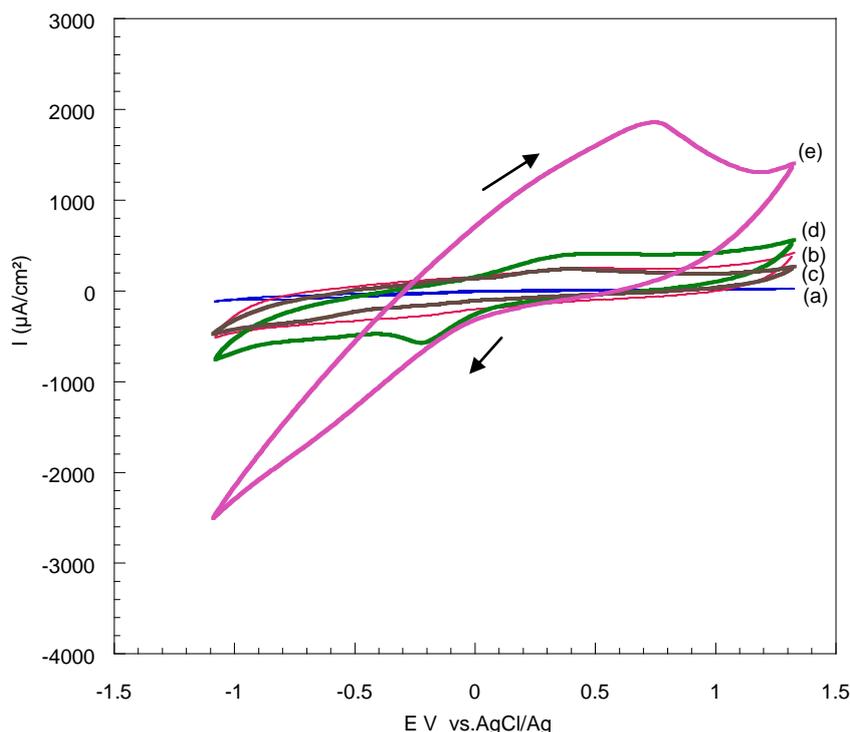
Figure II.7 : Schéma de formation et de transformation des solides fer/soufre/phosphate

### II.1.3 Caractérisations électrochimiques

Nous avons ensuite étudié le comportement électrochimique des trois solides  $A(\text{FeP}/G)$ ,  $B(\text{SP}/G)$ , et  $C(\text{FePS}/G, 0,25-0,5)$  en milieu phosphate ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ , 0,1 mol/L, pH7,5) sur deux supports, l'acier inoxydable et l'or.

Pour élaborer les électrodes, nous avons été amenés à appliquer une couche d'encre très fine (Electrodage PF-407A) sur le disque d'acier inoxydable ou sur le disque d'or afin d'améliorer l'adhésion des matériaux anodiques lors du compactage. Les conditions d'élaboration de ces électrodes et le matériel électrochimique utilisés sont détaillés dans les **annexes 1 et 2**.

Les réponses électrochimiques obtenues sur disque d'acier inoxydable sont présentées sur la **Figure II.8**.



**Figure II.8 :** Voltampérogrammes obtenus dans  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  0,1mol/L - pH=7,5 à la vitesse de balayage des potentiels de 50mV/s, sous argon : (a) support acier inoxydable + encre, (b) support acier inoxydable + encre + graphite, (c) support acier inoxydable + encre + solide B (*SP/G*), (d) support acier inoxydable + encre + solide A (*FeP/G*) et (e) support acier inoxydable + encre + solide C (*FePS/G*, 0,25-0,5). Les flèches précisent le sens de balayage des potentiels

Les réponses électrochimiques obtenues sont quasi identiques avec le graphite seul (courbe b) et le solide B (*SP/G*) (courbe c). Ce résultat n'est pas surprenant car nous avons montré l'absence notable de précipité sur le graphite lorsque  $\text{Na}_2\text{S}$  est seul présent dans le mélange initial.

La réponse électrochimique reste encore faible avec le solide A (*FeP/G*) (courbe d) même si on note la présence d'un système redox autour de 0,05 V (0,3 V/ENH). Les processus électrochimiques observés sont vraisemblablement liés à la vivianite que nous avons identifiée par les caractérisations physicochimiques ; la faible réponse obtenue suggère que le transfert électronique à partir du Fe(+II) de la vivianite qui est un composé stable et cristallisé est difficile.

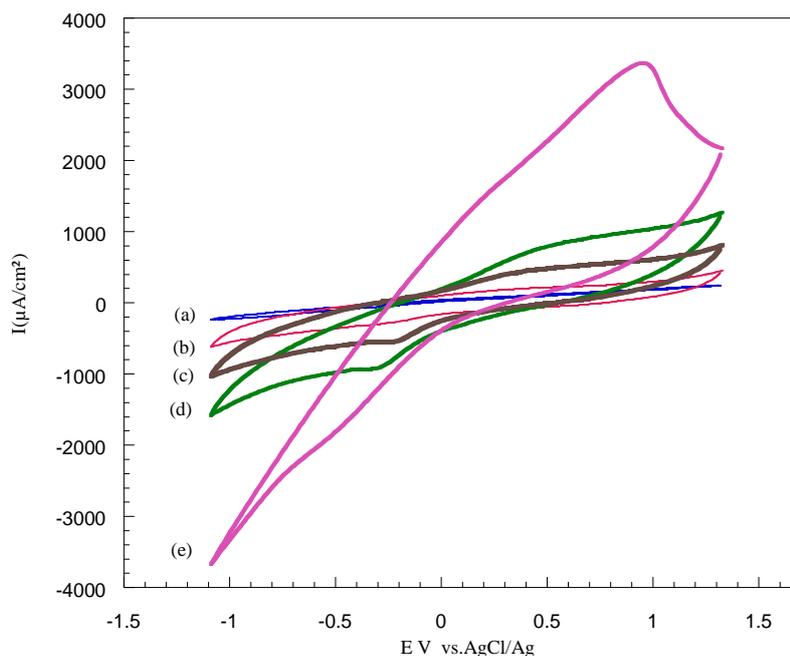
A l'inverse, on obtient une réponse électrochimique importante avec le solide C (*FePS/G*, 0,25-0,5) (courbe e), réponse que nous relierons aux composés soufrés présents, sur la base de nos caractérisations physicochimiques. Les densités de courant sont élevées, autour de 2 mA/cm<sup>2</sup> en oxydation et de 2,5 mA/cm<sup>2</sup> en réduction. On note également que ce solide répond au cahier des

charges que nous avons fixé pour le matériau anodique (fonctionnement en dessous de -0,2 V pour garder une différence de potentiel suffisante dans la pile à combustible microbienne).

L'analyse de la littérature (Chapitre I) a montré que le comportement électrochimique des composés contenant du soufre est complexe car plusieurs systèmes redox sont susceptibles d'intervenir dans des zones de potentiels voisines. Peu d'études électrochimiques sont disponibles dans la littérature sur la mackinawite en raison de son instabilité. Des études sont par contre disponibles sur la pyrite dont celle de E. Sorrenti [252] conduite sur des grains de pyrite fixés sur un disque de platine à l'aide de graphite et d'huile de silicone en milieu KCl 0,5 mol/L- pH autour de 6. Cette étude démontre que le comportement électrochimique a pour origine à la fois les phases superficielles et la pyrite elle-même. Les processus en oxydation ont été ainsi attribués à l'oxydation du Fe(II) en Fe(III) et à celle du soufre  $S^0$  en  $SO_4^{2-}$  selon le niveau de potentiel. La pyrite est réductible en mackinawite ou en  $H_2S$ . Notons enfin que les études d'Almeida et coll. [253] ont démontré que l'oxydation de Fe(+II) en Fe(+III) de type sulfates ou oxy-hydroxydes intervient autour de 0,7 V (vs. AgCl/Ag) [253].

Dans notre cas, il est difficile d'attribuer les processus électrochimiques de la figure II.7 car l'allure des voltampérogrammes suggère plutôt la présence de plusieurs systèmes électrochimiques mal séparés. Compte tenu du domaine de potentiel, on peut avancer l'hypothèse que le soufre et le fer sont concernés par les transferts électroniques. Cette superposition des processus électrochimiques constitue un atout pour un fonctionnement des piles à combustible microbiennes.

Même si les supports en or ne présentent pas d'intérêt pour des applications grand public à cause du coût élevé de ce métal, nous avons voulu valider dans cette étude que les réponses électrochimiques n'étaient pas impactées par la présence d'une couche passivante sur l'acier inoxydable. Cette couche est en effet connue pour avoir des propriétés semi-conductrices [254]. Les voltampérogrammes de la **Figure II.8** montrent un comportement électrochimique des trois solides sur disque d'or similaire à celui observé sur disque d'acier inoxydable.



**Figure II.8 :** Voltampérogrammes obtenus dans  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  0,1mol/L - pH=7,5 à la vitesse de balayage des potentiels de 50mV/s, sous argon : (a) support or + encre, (b) support or + encre + graphite, (c) support or + encre + solide B ( $\text{SP/G}$ ), (d) support or + encre + solide A ( $\text{FeP/G}$ ) et (e) support acier inoxydable + encre + solide C ( $\text{FePS/G}$ , 0,25-0,5)

### **II.1.4 Optimisation du comportement électrochimique du solide $\text{FePS/G}$**

Les résultats présentés dans le paragraphe précédent montrent que seul le solide C ( $\text{FePS/G}$ , 0,25-0,5) a un comportement électrochimique satisfaisant pour une utilisation dans des piles à combustible microbiennes. Nous avons souhaité dans un second temps valider si une amélioration du comportement électrochimique n'était pas possible en modifiant la composition du mélange initial à partir duquel se fait la réaction de précipitation. La modification de la composition du mélange initial devrait en effet induire une modification de la nature du solide formé.

Les mélanges suivants ont été utilisés dans ces nouvelles synthèses :

- poudre de graphite + solution de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  à 0,01 mol/L dans  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  0,1mol/L+ solution de  $\text{Na}_2\text{S} \cdot x\text{H}_2\text{O}$  à 0,01 mol/L dans  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  0,1 mol/L

- poudre de graphite + solution de  $\text{FeSO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$  à 0,02 mol/L dans  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  0,1 mol/L + solution de  $\text{Na}_2\text{S}, x\text{H}_2\text{O}$  à 0,01 mol/L dans  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  0,1 mol/L.

Les compositions choisies dans les mélanges initiaux font que les nombres de moles du fer et du soufre sont respectivement de 0,5 millimoles-0,5 millimoles, 1millimole-0,5 millimole et 0,25 millimoles-0,5 millimoles.

Le **tableau II.3** précise les poids et les volumes de réactifs utilisés dans chaque synthèse de solide, réalisée sous argon et à température ambiante.

<i>Solide</i>	<i>Composition du mélange initial</i>	<i>Etapas de synthèse</i>
<i>D (FePS/G, 0,5-0,5)</i>	139 mg de graphite + 50 mL de $\text{FeSO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$ 0,01 mol/L dans $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ + 65 mg de graphite + 50 mL de $\text{Na}_2\text{S}, x\text{H}_2\text{O}$ 0,01 mol/L dans $\text{NaH}_2\text{PO}_4$	Ajustement du pH de la solution à 7,5  Agitation pendant 15 minutes
<i>E(FePS/G, 1-0,5)</i>	278 mg de graphite + 50 mL de $\text{FeSO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$ 0,02 mol/L dans $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ + 65 mg de graphite + 50 mL de $\text{Na}_2\text{S}, x\text{H}_2\text{O}$ 0,01 mol/L dans $\text{NaH}_2\text{PO}_4$	Filtration et récupération du précipité
<i>C*(FePS/G, 0,25-0,5)</i>	70 mg de graphite + 50 mL de $\text{FeSO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$ 0,01 mol/L dans $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ + 65 mg de graphite + 50 mL de $\text{Na}_2\text{S}, x\text{H}_2\text{O}$ 0,02 mol/L dans $\text{NaH}_2\text{PO}_4$	Séchage pendant 2 heures à température ambiante

**Tableau II.3** : Conditions expérimentales de synthèse des solides *D (FePS/G, 0,5-0,5)*, *E (FePS/G, 1-0,5)* et *C\*(FePS/G, 0,25-0,5)*

Les masses de graphite ont fait l'objet d'un ajustement au cours des expériences effectuées afin que le pourcentage massique de ce composé dans le solide final soit toujours autour de 30%.

Après synthèse, nous procédons aux dosages des ions  $\text{Fe}^{2+}$  et sulfures dans les filtrats et nous pesons les solides. Les analyses des filtrats montrent l'absence des ions  $\text{Fe}^{2+}$  et sulfures, quel que soit le rapport molaire entre le fer et le soufre dans les mélanges initiaux. Si on admet que le graphite initialement présent dans les solutions est totalement intégré dans les solides formés, on

obtient respectivement des masses de 78,8 mg pour le solide D (FePS/G, 0,5-0,5) et 145,7 mg pour le solide E (FePS/G, 1-0,5) et 67,0 mg pour le solide C\*(FPS/G, 0,25 et 0,5).

La Figure II.9 présente le cliché MEB et le spectre EDS du solide D (FePS/G, 0,5-0,5).

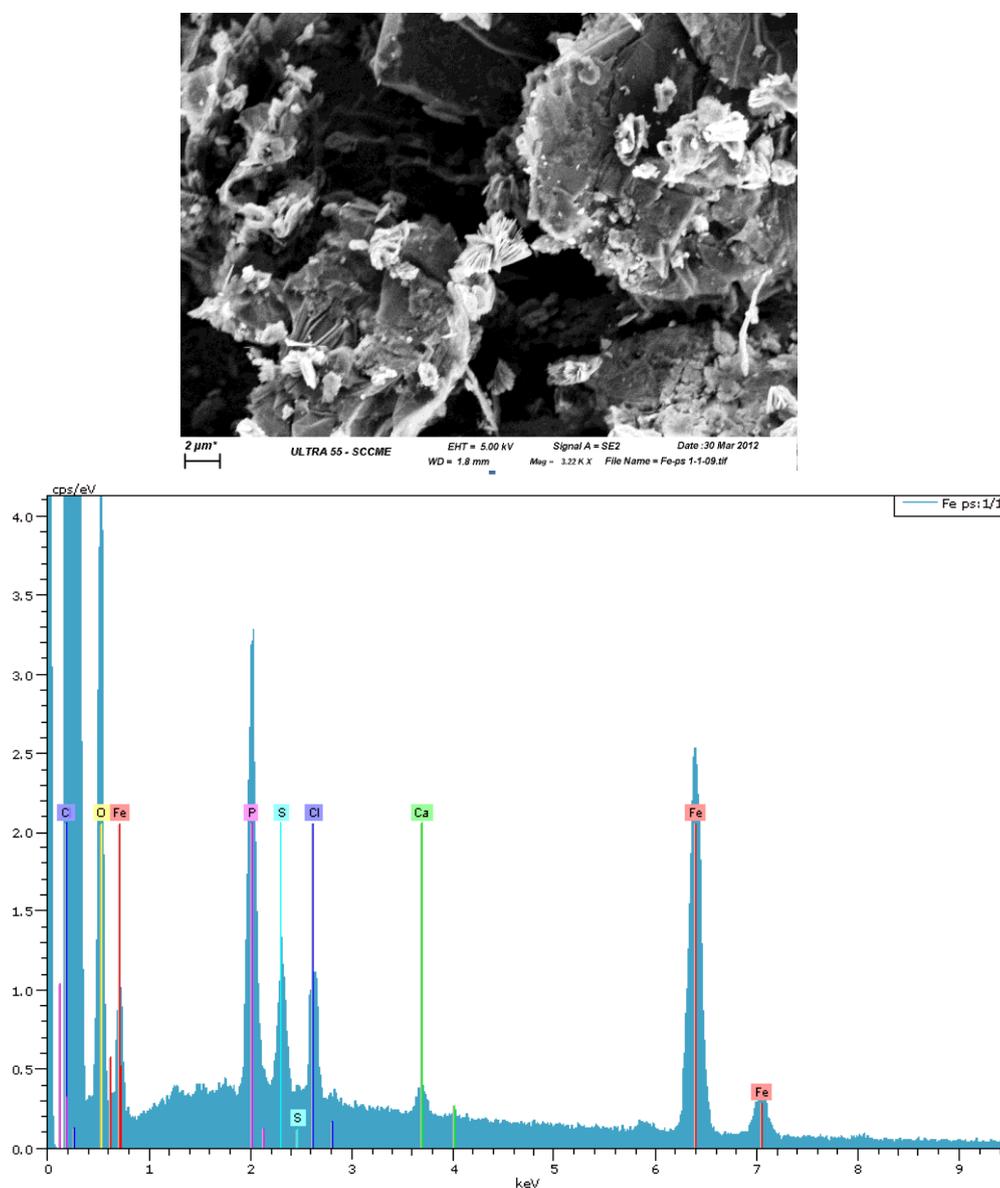


Figure II.9 : Cliché MEB et spectre EDS du solide (FePS/G, 0,5-0,5)

Le cliché MEB montre la présence sur le graphite de cristallites de taille nanométrique et d'agrégats avec une structure en feuillets dont la taille est de l'ordre de quelques micromètres. Le spectre EDS présente notamment des pics assez intenses, relatifs au Fe, P et S.

La Figure II.10 présente le cliché MEB et le spectre EDS du solide E(FePS/G, 1-0,5).

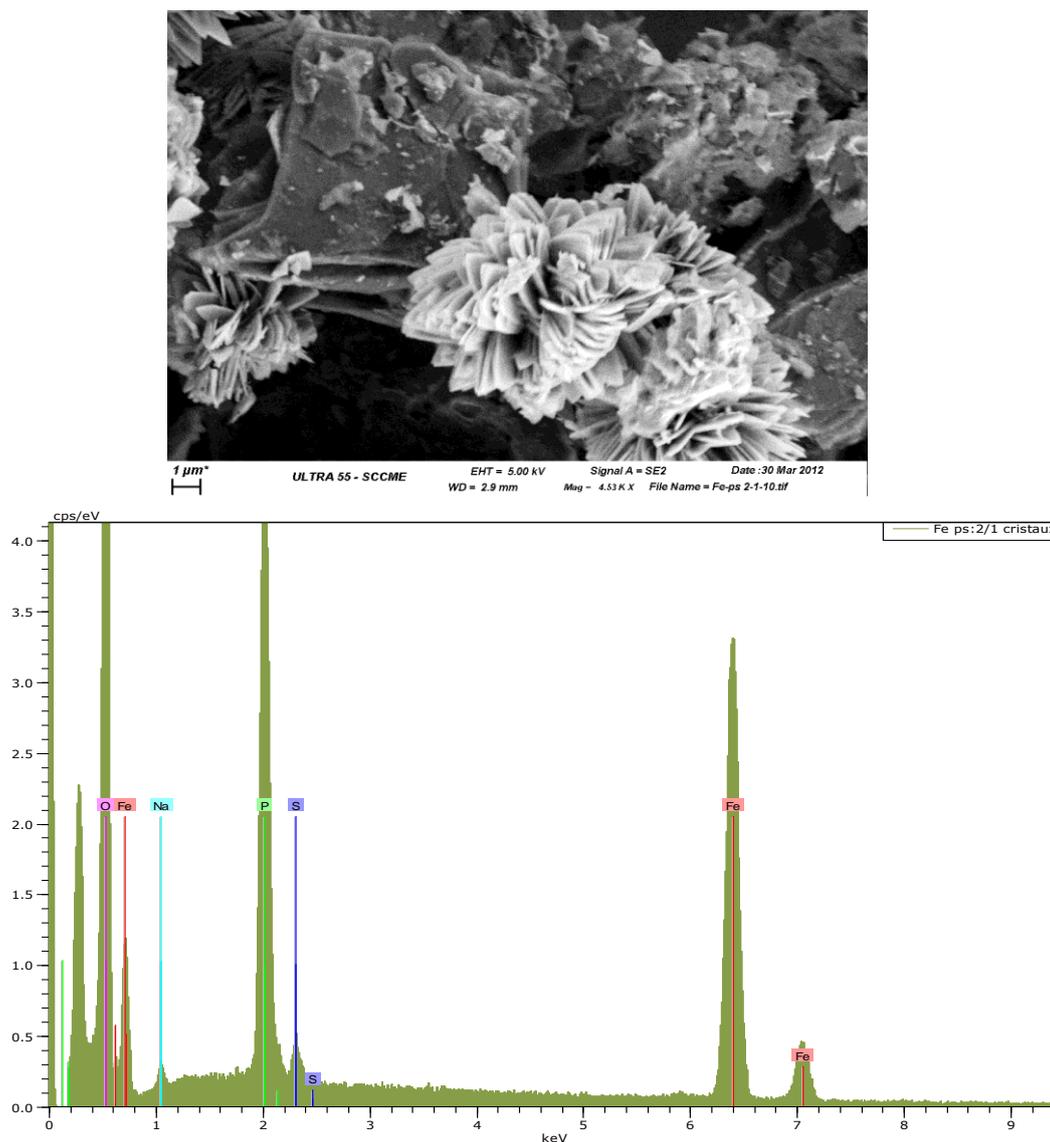
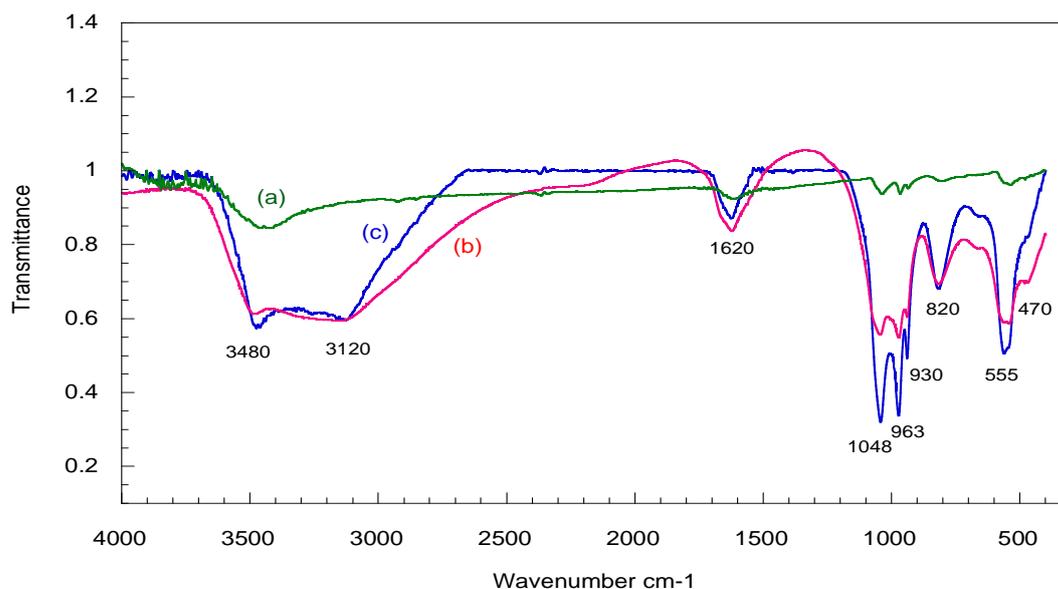


Figure II.10 : Cliché MEB et spectre EDS du solide E(FePS/G, 1-0,5)

L'examen du cliché MEB montre également la présence d'agrégats avec une structure en feuillets sur le graphite mais leur taille est considérablement plus importante que celle dans le solide D (FePS/G, 0,5-0,5). On note enfin que le pic relatif au soufre a une intensité très faible et celui relatif à P une intensité élevée dans le spectre EDS, indiquant la présence importante de vivianite.

Les analyses MEB et DRX sur le solide C\* (FePS/G, 0,25 et 0,5) ne sont pas présentées car elles sont identiques à celles du composé C (FePS/G, 0,25 et 0,5) ce qui n'est pas surprenant car seul le taux de graphite a été modifié.

Afin de confirmer la formation importante de vivianite, nous avons réalisé des analyses IRTF des solides synthétisés (**Figure II.11**).



**Figure II.11** : Spectres IRTF : (a) C\* (FePS/G, 0,25 et 0,5), (b) D (FePS/G, 0,5-0,5) et (c) E(FePS/G, 1-0,5), dans des pastilles de KBr

Sur tous les spectres IRTF, on note la présence des bandes suivantes :

- des bandes à 1048, 963 et 930  $\text{cm}^{-1}$  attribuables aux groupements  $\text{PO}_4$
- deux bandes à 3480 et 3130  $\text{cm}^{-1}$  associées à des groupements OH et deux bandes à 1620 et 820  $\text{cm}^{-1}$  attribuables à  $\text{H}_2\text{O}$
- deux bandes liées à la liaison Fe-OH<sub>2</sub> : une de forte intensité à 555  $\text{cm}^{-1}$  et une de faible intensité à 470  $\text{cm}^{-1}$ .

Les intensités de ces bandes caractéristiques de la vivianite sont d'autant plus élevées que le rapport molaire entre Fe et S est élevé dans les mélanges initiaux (les quantités de poudre et de KBr utilisées pour faire les pastilles sont à peu près similaires pour les différents échantillons).

Nous pouvons donc conclure que la formation de la vivianite est d'autant plus importante que la quantité de fer dans le mélange initial est grande par rapport à celle du soufre.

Dans le **tableau II.4**, nous avons pris en compte la formation des composés que nous avons déjà envisagés dans le **tableau II.2**. Pour chacun de ces composés, nous avons calculé la masse correspondante attendue en supposant que le soufre présent dans les mélanges initiaux était totalement intégré dans les précipités formés. Lorsque le fer est en excès par rapport au soufre dans le mélange initial, nous avons admis qu'il était intégré sous forme de vivianite dans le solide comme le montrent les caractérisations physico-chimiques.

Solide	Masse expérimentale obtenue du solide	Composés envisagés et masse théorique de solide formé				
		FeS	Na <sub>2</sub> FeS <sub>2</sub> (fer/sulfure de sodium) + vivianite	FeS/Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> (fer/sulfure de sodium/polysulfure) + vivianite	FeS <sub>2</sub> + vivianite	FeS/Na <sub>2</sub> S <sub>5</sub> (fer/sulfure de sodium/polysulfure) + vivianite
D (FePS/G, 0,5-0,5)	78,8 mg	44,0 mg	41,5+41,8 = 83,3 mg	14,7+18,3+55,7 = 88,7 mg	30,0+41,8 = 71,8 mg	7,3+17,2+69,7 = 94,2 mg
E(FePS/G, 1-0,5)	145,7 mg	44 mg de FeS +83,7mg de vivianite = 127,7 mg	41,5+125,5 = 167 mg	14,7+18,3+139,4 = 172,4 mg	30,0+125,5 = 155,5 mg	7,3+17,2+153,4 = 177,9 mg

**Tableau II.4** : Masses attendues en fonction des composés envisagés

Toutes les possibilités envisagées conduisent à des masses théoriques compatibles avec les masses expérimentales.

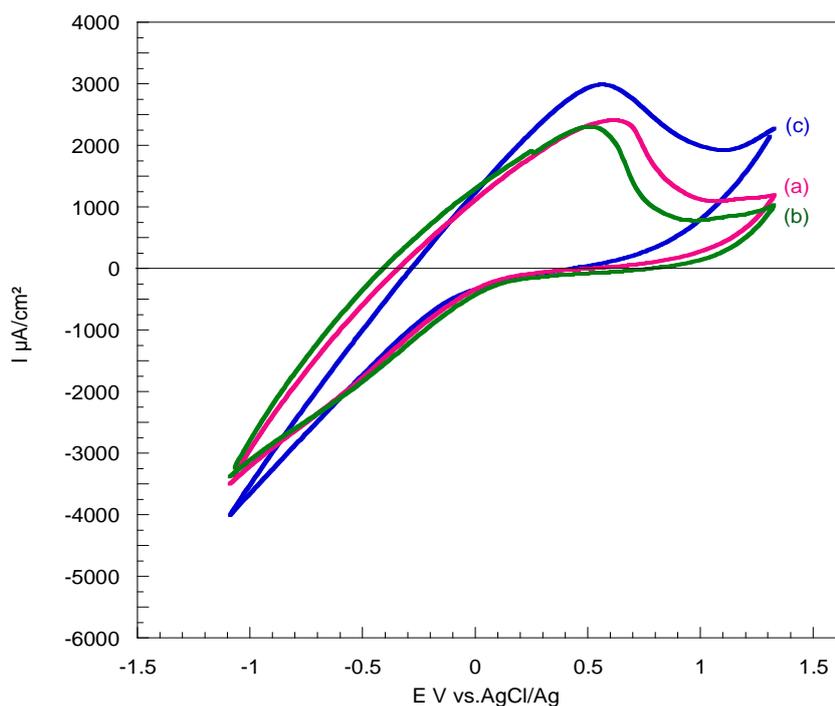
Nous avons ensuite étudié le comportement électrochimique des solides synthétisés. Le **tableau II.5** précise les nombres de moles de réactifs utilisés pour la synthèse de chaque solide, la masse et le pourcentage massique de FePS et de graphite dans les solides formés. Enfin la dernière colonne précise le nombre théorique de moles de fer et de soufre présentes dans les 18 mg de solide compactés sur le disque d'acier inoxydable de surface 1,3 cm<sup>2</sup> pour les analyses électrochimiques.

Solide	$n(\text{Fe}^{2+})$ mol	$n(\text{HS}^-)$ mol	$m_1(\text{graphite})$ dans la solution contenant $\text{Fe}^{2+}$  +  $m_2(\text{graphite})$ dans la solution contenant $\text{HS}^-$	$m(\text{FePS})+m(\text{graphite})$ et $\%(\text{FePS})+\%(\text{graphite})$	$n(\text{Fe})$ et $n(\text{S})$ dans 18 mg de solide et $S=1,3\text{cm}^2$  mol
D (FePS/G, 0,5-0,5)	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	139 mg + 65 mg	79 mg + 204 mg  28 % + 72 %	$n(\text{Fe})= 3,2 \cdot 10^{-5}$  $n(\text{S})= 3,2 \cdot 10^{-5}$
E(FePS/G, 1-0,5)	$10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-4}$	278 mg + 65 mg	146 mg + 343 mg  29,8 % + 70,2 %	$n(\text{Fe})= 3,7 \cdot 10^{-5}$  $n(\text{S})= 1,8 \cdot 10^{-5}$
C*(FePS/G, 0,25-0,5)	$5 \cdot 10^{-4}$	$10^{-3}$	70 mg + 65 mg	67 mg + 135 mg  33 % + 67 %	$n(\text{Fe})= 4,5 \cdot 10^{-5}$  $n(\text{S})= 8,9 \cdot 10^{-5}$

**Tableau II.5** : Composition des solutions de synthèse (colonnes 2 à 4), masses et pourcentages massiques dans les solides formés (colonne 5) et nombre de moles de fer et soufre dans le solide compacté sur le support d'électrode (colonne 6)

Les variations touchent essentiellement le soufre car le nombre de moles de cet élément dans l'électrode varie de l'ordre d'un facteur 5 entre les trois solides.

La **Figure II.12** présente les voltampérogrammes obtenus avec les trois solides. L'examen de cette figure montre que les voltampérogrammes sont quasi identiques, quel que soit le rapport entre Fe et S dans le solide FePS. Ce résultat est a priori surprenant par rapport à l'hypothèse que nous avons faite plus haut selon laquelle nous avons admis que les processus électrochimiques étaient liés aux composés soufrés.



**Figure II.12** : Voltampérogrammes obtenus dans  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  0,1mol/L - pH=7,5 à la vitesse de balayage des potentiels de 50 mV/s, sous argon : (a) solide D (FePS/G, 0,5-0,5), (b) E (FePS/G, 1-0,5) et (c) C\*(FePS/G, 0,25-0,5)

Afin de pouvoir justifier ce résultat, nous avons calculé les quantités d'électricité mises en jeu en oxydation et en réduction et à partir des valeurs obtenues, nous en avons déduit le nombre d'électrons mis en jeu (**Tableau II.6**).

Solide	$Q^-_{\text{réduction}} (\text{C})$	$Q^+_{\text{oxydation}} (\text{C})$
D(FePS/G,0,5-0,5)	-0,1064 C $\rightarrow n(e^-) = 1,10 \cdot 10^{-6}$ mol	0,08569 C $\rightarrow n(e^-) = 0,89 \cdot 10^{-6}$ mol
E(FePS/G,1-0,5)	-0,1042 C $\rightarrow n(e^-) = 1,08 \cdot 10^{-6}$ mol	0,0761 C $\rightarrow n(e^-) = 0,79 \cdot 10^{-6}$ mol
C*(FePS/G, 0,25-0,5)	-0,1217 C $\rightarrow n(e^-) = 1,26 \cdot 10^{-6}$ mol	0,1247 C $\rightarrow n(e^-) = 1,29 \cdot 10^{-6}$ mol

**Tableau II.6** : Quantités d'électricité mises en jeu lors des processus d'oxydation et de réduction (Figure II.12) et nombre d'électrons correspondants

Le nombre de moles d'électrons mis en jeu dans les processus électrochimiques est beaucoup plus faible que celui attendu si on considère les nombres de moles de soufre et de fer

déposés initialement sur l'électrode via les 18 mg de solide (**Tableau II.5**). Ceci suggère que seule une faible quantité du solide sur l'électrode est impliqué dans les transferts électroniques. Dans ces conditions, les variations de compositions chimiques entre les solides D (FePS/G, 0,5-0,5), E (FePS/G, 1-0,5), C\*(FePS/G, 0,25-0,5) ne doivent pas conduire à des modifications notables de comportement électrochimique.

Compte tenu de l'épaisseur de la couche d'encre sur le support d'acier inoxydable, on peut supposer que les transferts électroniques à travers celle-ci se font sans limitation ; il en est de même pour les échanges électroniques avec les particules de graphite. En revanche, concernant le solide, on peut craindre la présence de composés peu conducteurs et dans ces conditions, seules les parties proches du graphite et en contact avec la solution, seront à même de donner une réponse électrochimique.

## II.2 Matériaux cathodiques

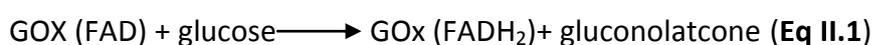
Après la synthèse de matériaux anodiques, nous nous intéressons dans cette seconde partie du chapitre II, aux matériaux cathodiques. L'objectif de cette étude est de développer de nouvelles interfaces utilisables comme cathodes avec un domaine de fonctionnement en potentiel au-dessus de 0,1V (Ag/AgCl).

Comme l'a montré l'analyse bibliographique du chapitre I, les cathodes se différencient par le type de catalyseurs mis en œuvre - chimique ou biologique- et par l'accepteur final d'électrons - oxygène ou autre. Nous avons fait le choix de l'oxygène comme accepteur final d'électrons ce qui nous a conduit à tester deux catalyseurs : un catalyseur biologique « la glucose oxydase » et un catalyseur chimique « l'oxyde de manganèse ».

### II.2.1 Substrats de graphite - acier inoxydable - or et glucose oxydase

La glucose oxydase (GOx) est l'enzyme qui a été la plus étudiée et la plus utilisée pour des applications mettant en jeu l'oxydation biocatalytique du glucose, notamment dans des biocapteurs [255, 256] et dans des piles à combustible enzymatiques [14, 257]. La GOx est une enzyme formée de deux sous-unités polypeptidiques identiques. Chacune de ces sous-unités possède un site actif dans lequel se trouve un centre rédox (cofacteur) indispensable à l'activité enzymatique : la flavine adénine dinucléotique (FAD). Les transferts d'électrons sont réalisés par le biais de ce centre rédox. Le potentiel standard apparent ( $E'^{\circ}$ ) du couple FAD/FADH<sub>2</sub> immobilisé dans la GOx est d'environ -0,32 V vs. Ag/AgCl à pH 7,2 [258].

En captant deux électrons via la flavine adénine dinucléotique, la GOx oxyde le glucose en gluconolactone (qui s'hydrolyse ensuite en acide gluconique) d'après l'équation II.1 :



Le FADH<sub>2</sub> de la GOx est ensuite réoxydé par l'oxygène, son accepteur naturel d'électrons d'après l'équation II.2 :



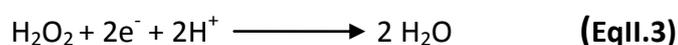
Le biocatalyseur est alors à nouveau disponible pour un nouveau cycle catalytique.

L'influence de la GOx a été étudiée dans les processus de corrosion de l'acier inoxydable dans l'eau de mer synthétique [259]. En suivant l'évolution du potentiel de corrosion de l'acier inoxydable en présence de GOx et de glucose, il a été montré que l'acide gluconique et le peroxyde d'hydrogène produits par l'oxydation du glucose modifient la nature de la couche passive sur l'acier inoxydable et induisent une augmentation de l'intensité des courants cathodiques. Cette augmentation des courants cathodiques est intéressante pour une utilisation de la GOx au niveau de la cathode avec un substrat conducteur.

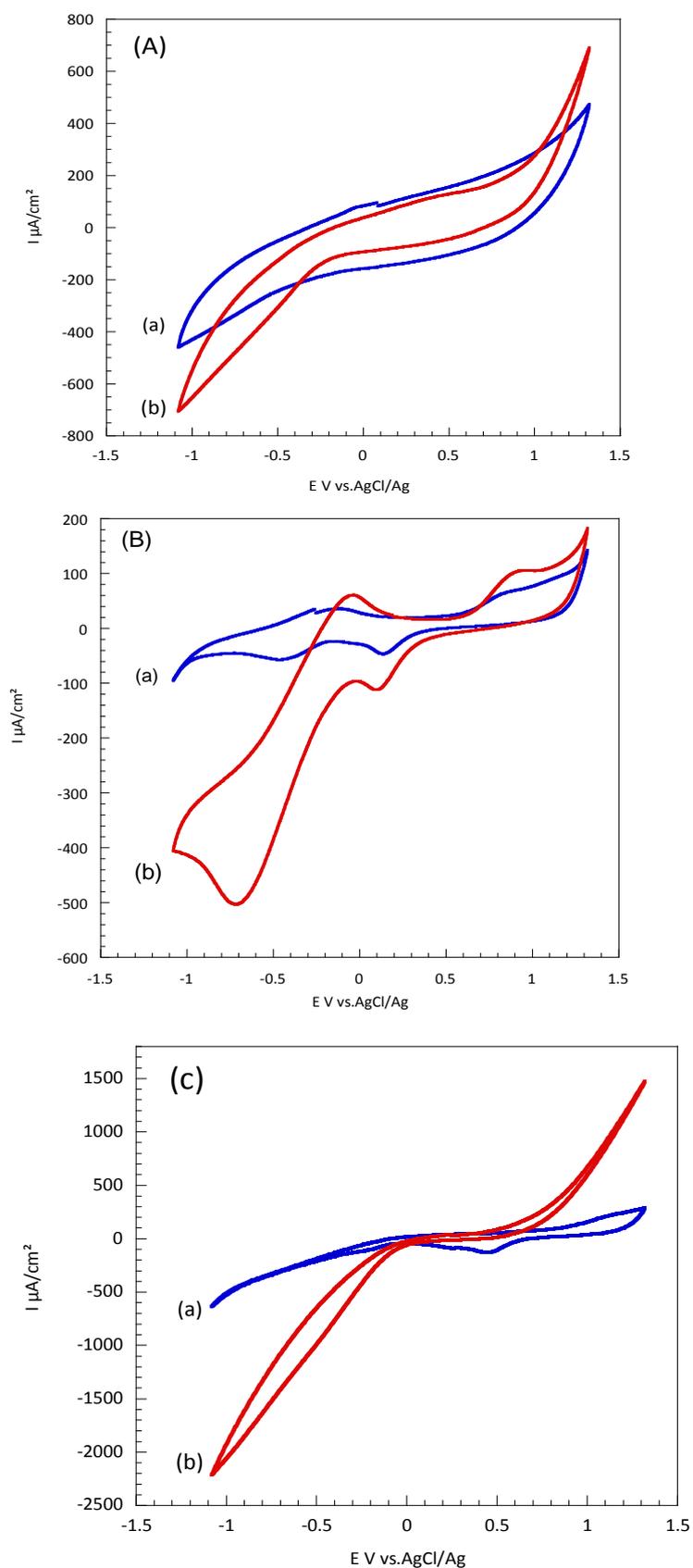
Dans cette partie, nous nous intéressons au comportement électrochimique de trois substrats - feutre de graphite, acier inoxydable et or - en présence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, de glucose et de GOx, afin de déterminer leurs domaines de fonctionnement cathodique. La méthode de préparation des électrodes et des solutions, la cellule et les conditions de mesures électrochimiques sont présentées dans l'annexe N°1 et 3.

### II.2.1.1 Comportement électrochimique du graphite- or - acier inoxydable sans glucose oxydase

Le peroxyde d'hydrogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) produit lors de l'oxydation du glucose peut être réduit en eau  
**équation II.3 :**



Afin de déterminer l'influence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sur la réponse électrochimique des trois matériaux testés (feutre de graphite, acier inoxydable 304 et or), des voltampérogrammes ont été tracés dans NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 0,1 mol/L à pH 7 sans H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (a) et avec H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (b) (**Figure II.13**).



**Figure II.13 :** Voltampérogrammes obtenus sur feutre de graphite (A), acier inoxydable (B) et or (C) dans  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  0.1 mol/L à pH7 sans  $\text{H}_2\text{O}_2$  (a) et avec  $\text{H}_2\text{O}_2$  0,01 mol/L (b). Vitesse de balayage du potentiel de 50 mV/s

Sur acier inoxydable et or, la présence de  $H_2O_2$  dans la solution conduit à une augmentation du courant de réduction sans déplacement notable des potentiels où se situent les processus électrochimiques. Nous avons attribué cette augmentation de courant à la réduction de  $H_2O_2$  en  $H_2O$ . Par contre, l'augmentation du courant de réduction est moins significative avec le feutre de graphite ce qui tend à limiter l'intérêt de ce support pour cette étude.

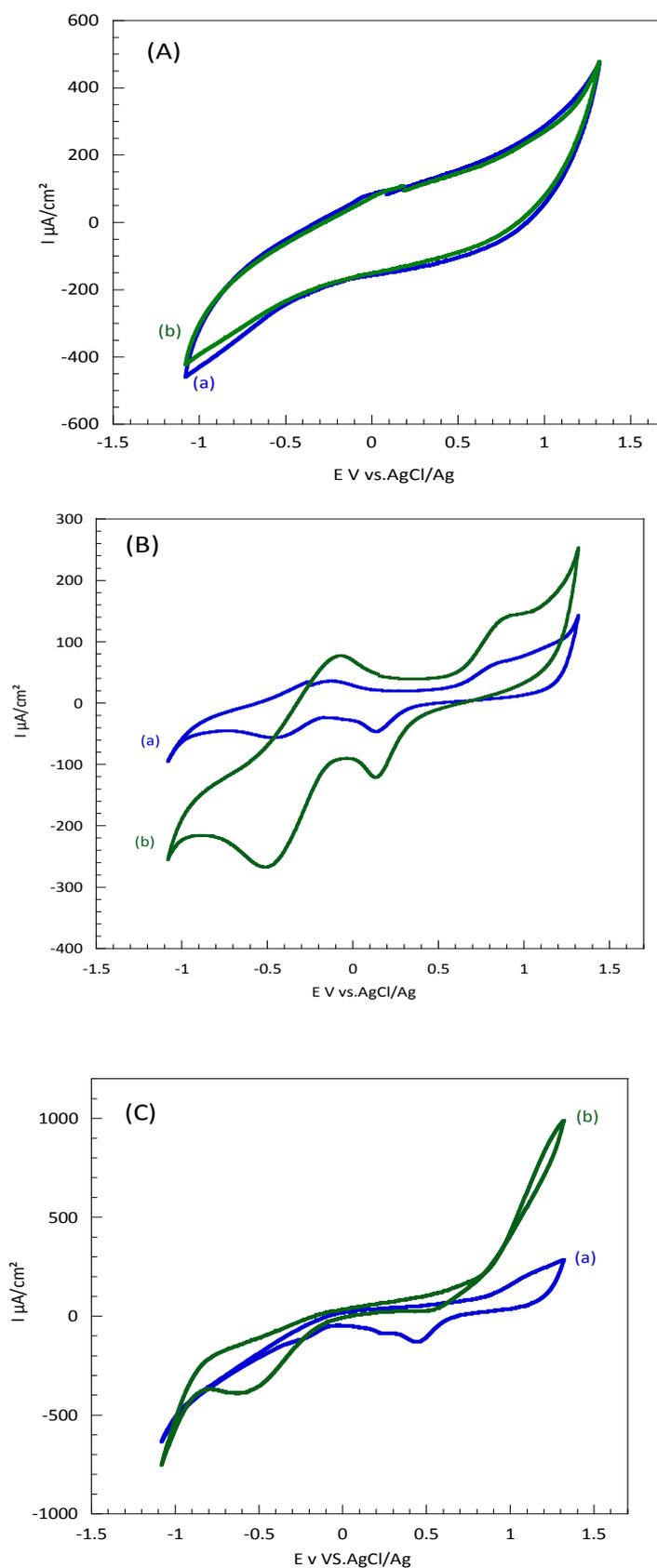
### **II.2.1.2 Comportement électrochimique du graphite - or - acier inoxydable avec glucose oxydase**

Les études ont été refaites sur les mêmes supports dans des solutions contenant à la fois la glucose oxydase et le glucose sans ajout de  $H_2O_2$ . La provenance de l'enzyme et les conditions de préparation des solutions sont détaillées dans **l'annexe 3**.

Les voltampérogrammes obtenus sont présentés dans la **Figure II.14**.

Les voltampérogrammes sont quasi-identiques sur électrode de feutre de graphite, que la solution contienne ou non du glucose et de la glucose oxydase ; ces résultats confirment donc que le feutre de graphite ne présente pas d'intérêt comme substrat pour nos études.

Sur électrodes d'acier inoxydable et d'or,  $H_2O_2$  formée par la glucose oxydase se réduit, ce qui conduit à une augmentation des courants de réduction à des potentiels autour de  $-0,5$  V (AgCl/Ag). Mais les valeurs de courant sont trop faibles et le potentiel de réduction de  $H_2O_2$  trop bas pour une application de ces systèmes dans des piles à combustible microbiennes. Nous avons donc renoncé à utiliser ce catalyseur biologique « la glucose oxydase » pour nous tourner vers un catalyseur chimique « l'oxyde de manganèse ».



**Figure II.14 :** Voltampérogrammes obtenus sur électrodes de feutre de graphite (A), acier inoxydable (B) et or (C) dans  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  0,1 mol/L à pH7 seul (a) ou avec du glucose 0,05mol/L +GOx 1 g/L (b). Vitesse de balayage du potentiel de 50 mV/s

## **II.2.2 Oxyde de manganèse**

L'oxyde de manganèse  $MnO_x$  trouve de nombreuses applications du fait de son pouvoir oxydant élevé lié à la présence de manganèse au degré d'oxydation (+IV) et à sa capacité d'insérer des ions dans sa structure. Il est ainsi utilisé comme catalyseur [260, 261], matériau d'électrodes dans des supercondensateurs [262, 263] ou dans des batteries, matériau pour la dégradation de polluants organiques [264]. Les composés du manganèse sont relativement répandus dans l'environnement, ce qui fait que l'oxyde de manganèse est peu cher et il est également peu toxique [265, 266]. Certaines études de la littérature ont également suggéré d'utiliser les oxydes de manganèse pour catalyser la réduction de l'oxygène [261, 267].

Les objectifs de cette étude sont de :

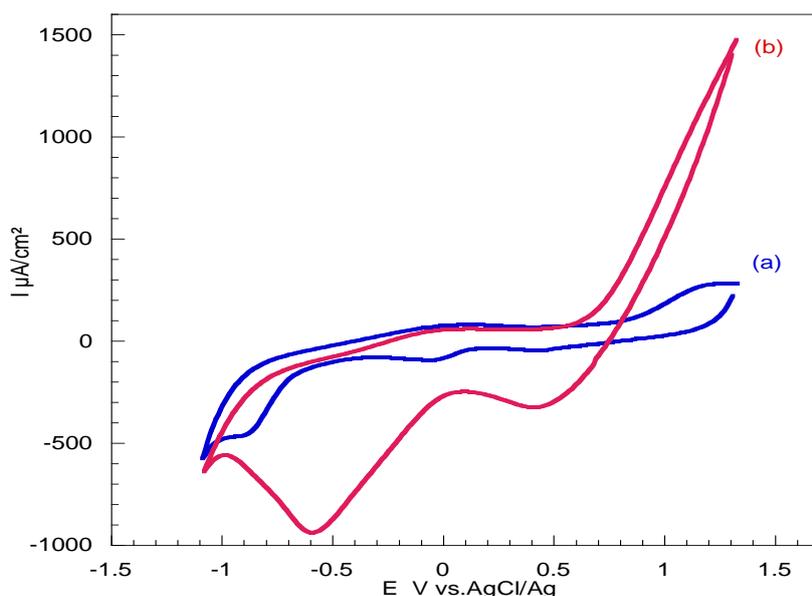
- définir les conditions expérimentales pour synthétiser par voie électrochimique  $MnO_x$  sous forme de film sur un substrat d'acier inoxydable,
- tester le comportement électrochimique du film électrodéposé et ses propriétés catalytiques vis-à-vis de l'oxygène pour valider si son incorporation dans une pile à combustible microbienne est intéressante.

### **II.2.2.1 Synthèse électrochimique**

L'oxyde de manganèse sous-stoechiométrique  $MnO_x$  peut être synthétisé sous forme de poudre selon quatre grandes voies : oxydation d'un sel de  $Mn(+II)$  par un oxydant ( $KMnO_4$ ,  $H_2O_2$  ou  $O_2$ ), réduction de  $KMnO_4$  par un réducteur tel que  $Mn(+II)$ , procédé sol-gel ou décomposition thermique d'un sel de  $Mn(+VII)$ . Ces synthèses sont généralement lentes ; elles nécessitent l'emploi de solvants organiques ou de hautes températures et le composé final doit subir une ou plusieurs étapes de préparation (rinçage, séchage...) avant utilisation [170, 171, 260, 262, 268]. La voie électrochimique offre de nombreux avantages à savoir la possibilité de former des couches homogènes d'épaisseur et de composition contrôlées dans des conditions chimiques douces et l'absence de post-traitement après synthèse. La possibilité de synthèse de  $MnO_x$  en une seule étape a déjà été démontrée [182, 269].

Une étude préalable a été réalisée sur substrat d'acier inoxydable pour définir les conditions de formation de  $MnO_x$ , c'est-à-dire la zone de potentiels où se produit l'oxydation de  $Mn(+II)$  en  $Mn(+IV)$ .

La **Figure II.15** présente les voltampérogrammes obtenus à la vitesse de balayage des potentiels de 50 mV/s sur électrode d'acier inoxydable en absence et en présence de  $Mn(+II)$  dans le milieu.

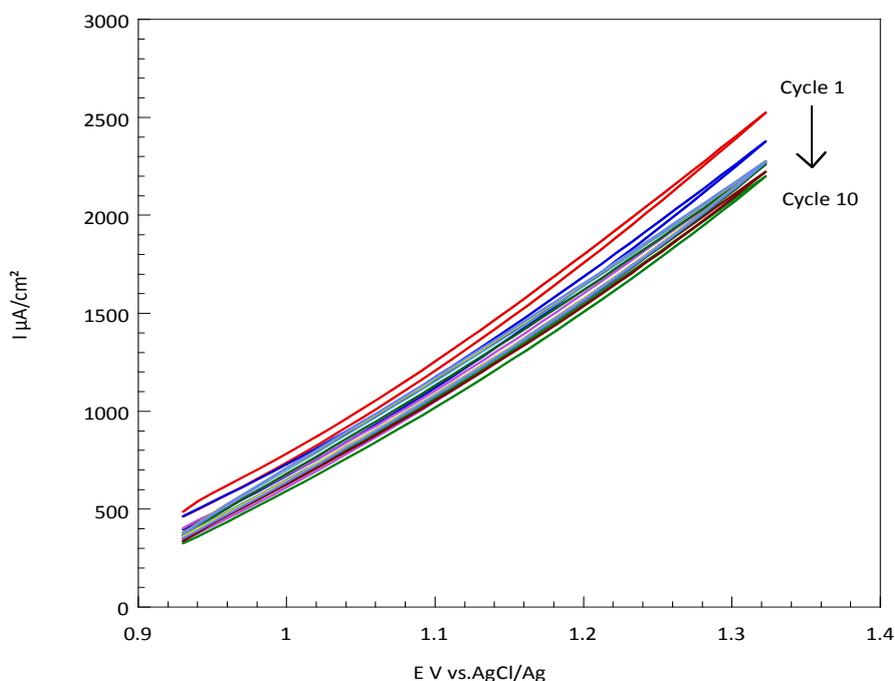


**Figure II.15** : Voltampérogrammes obtenus sur électrode d'acier inoxydable dans  $Na_2SO_4$  0,1 mol/L et  $CH_3COONa$  0,1mol/L, pH 6 (a),  $MnSO_4$  0,1 mol/L et  $CH_3COONa$  0,1mol/L, pH 6 (b) à la vitesse de balayage des potentiel de 50 mV/s, sous air

La présence de  $Mn(+II)$  en solution conduit à l'apparition d'un processus d'oxydation d'intensité élevée dans la zone de potentiels supérieure à 0,60 V correspondant à l'oxydation de  $Mn(+II)$  en  $Mn(+IV)$ . Deux processus de réduction, un vers 0,40 V et le deuxième vers -0,60 V sont observés lors du balayage retour ; ils sont liés à la réduction du composé formé en oxydation [270].

Nous avons donc choisi de nous positionner dans la zone de potentiels comprise entre 0,92 à 1,32V pour électrodéposer  $MnO_x$ . La synthèse a été réalisée par voltampérométrie cyclique en effectuant dix cycles dans la zone de potentiels choisie, à la vitesse de balayage des potentiels de 50mV/s en se basant sur des travaux antérieurs de la littérature [182].

La **Figure II.16** présente les dix cycles successifs réalisés dans une solution contenant  $\text{MnSO}_4$  0,1 mol/L. Les courants d'oxydation gardent une intensité relativement constante au cours des cycles ce qui suggère que le dépôt est suffisamment conducteur pour permettre la poursuite des transferts électroniques.



**Figure II.16** : Voltampérogrammes sur électrode d'acier inoxydable dans  $\text{MnSO}_4$  0,1 mol/L +  $\text{CH}_3\text{COOH}$  0,1mol/L, pH 6, vitesse de balayage des potentiels de 50 mV/s

La quantité d'électricité mise en jeu dans le processus global d'oxydation est de l'ordre de 0,3 C. L'apparition d'une couche de couleur marron foncé visible à l'œil nu sur le substrat d'acier inoxydable est en accord avec la formation de  $\text{MnO}_x$ . Pour estimer l'épaisseur du film de  $\text{MnO}_x$  formé, nous avons considéré la birnessite ( $\text{Mn}_7\text{O}_{13}$ ,  $5\text{H}_2\text{O}$ ) qui est le composé dont la formation est généralement proposée dans la littérature (**Equation II.4**) :



A partir de la quantité d'électricité mise en jeu ( $Q= 0,3 \text{ C}$ ), nous pouvons calculer la masse déposée, en utilisant la loi de Faraday :

$$m = M \cdot i \cdot t / n \quad F = M \cdot Q / n \quad F = \rho \cdot S \cdot e$$

$$e = M \cdot Q / n \cdot \rho \cdot F$$

Avec

$e$  : épaisseur du film déposé (cm)

$M$  : masse molaire de la birnessite,  $Mn_7O_{13}, 5H_2O$  (683 g/mol)

$n$  : nombre d'électrons impliqués dans le processus électrochimique (12 en considérant la réaction II.4)

$F$  : Faraday (96500 C/mol)

$S$  : surface géométrique de l'électrode (1,54 cm<sup>2</sup>)

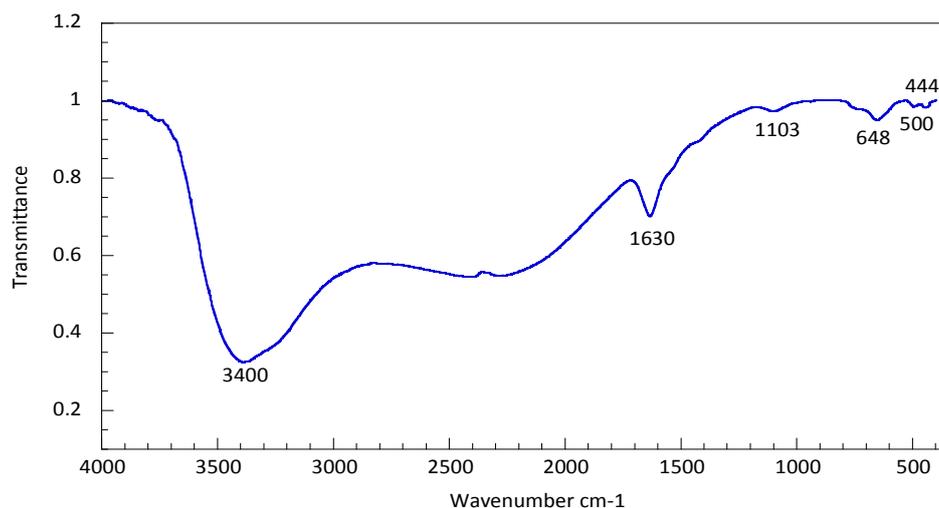
$\rho$  : densité du composé formé (3 g/cm<sup>3</sup>)

La masse théorique calculée est égale à 0,2 mg et l'épaisseur théorique formée à 0,4  $\mu\text{m}$ . En réalité, les valeurs expérimentales peuvent être un peu différentes si on considère une hydratation de la birnessite formée ou l'insertion de cations hydratés dans le solide. Un écart à la stœchiométrie existe en effet dans la birnessite, lié à la coexistence de degrés d'oxydation différents du manganèse et/ou de lacunes foliaires qui engendrent un excès de charges négatives. Cet excès de charges négatives est compensé par des cations hydratés présents dans l'espace interfoliaire.

### II.2.2.2. Caractérisations physicochimiques

Afin de valider qu'il y a bien formation de  $MnO_x$ , nous avons effectué des caractérisations structurales et morphologiques du dépôt électrodéposé sur disque d'acier inoxydable, après les dix cycles voltampérométriques. Avant de procéder aux caractérisations par MEB et IRTF, nous avons rincé les dépôts synthétisés avec de l'eau milli-Q puis nous les avons séchés rapidement à l'air comprimé et à température ambiante. Les conditions expérimentales des mesures et les appareillages utilisés sont précisés dans **l'annexe 1**.

La **Figure II.17** présente le spectre IRTF du film de  $MnO_x$  électrodéposé sur disque d'acier inoxydable.



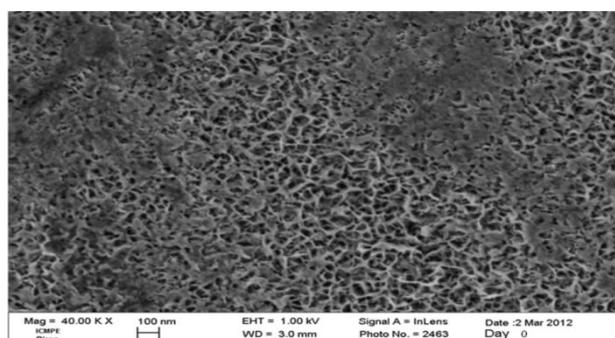
**Figure II.17** : Spectre IRTF du film de  $MnO_x$  électrodéposé

Ce spectre présente :

- des bandes situées à 648 et 500  $cm^{-1}$  attribuées à la liaison Mn-O [271, 272].
- des bandes à 1630 et 1103  $cm^{-1}$  associées au mode de vibration de OH combiné avec le manganèse [271, 272]. La bande à 3400  $cm^{-1}$  est attribuée au mode de vibration –OH.

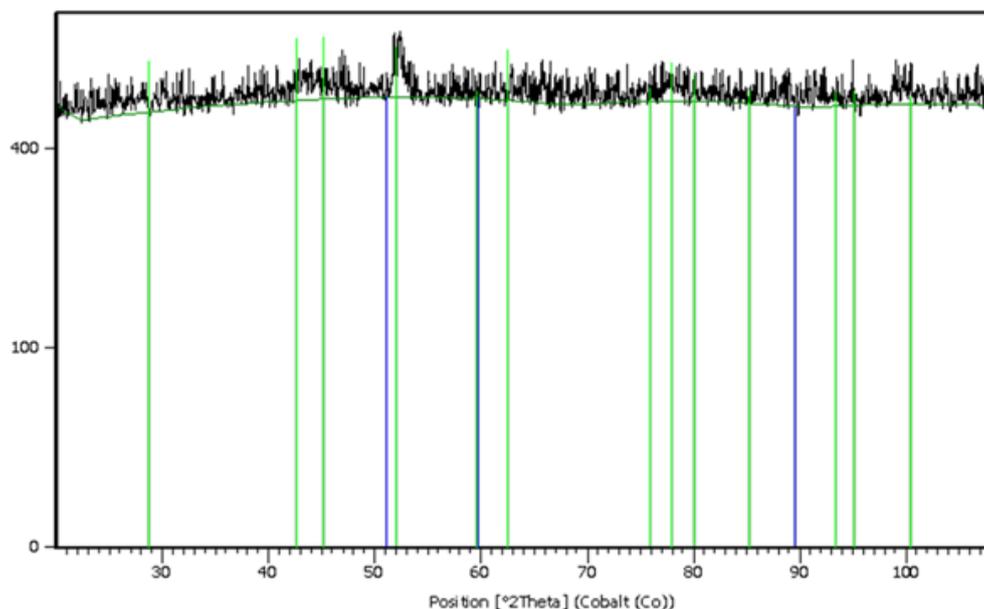
Les bandes présentes sur le spectre de la **Figure II.17** confirment bien la formation de  $MnO_x$  dans les conditions expérimentales choisies.

Le cliché MEB de la **Figure II.18** montre que le film de  $MnO_x$  est constitué de particules fines réparties de manière homogène sur la surface du substrat. Ce type de dépôt est caractéristique de la structure morphologique des oxydes de manganèse [182].



**Figure II.18** : Cliché MEB du film de  $MnO_x$  électrodéposé

Le spectre DRX du film de  $MnO_x$  électrodéposé sur disque d'acier inoxydable est présenté dans la **Figure II.19**.



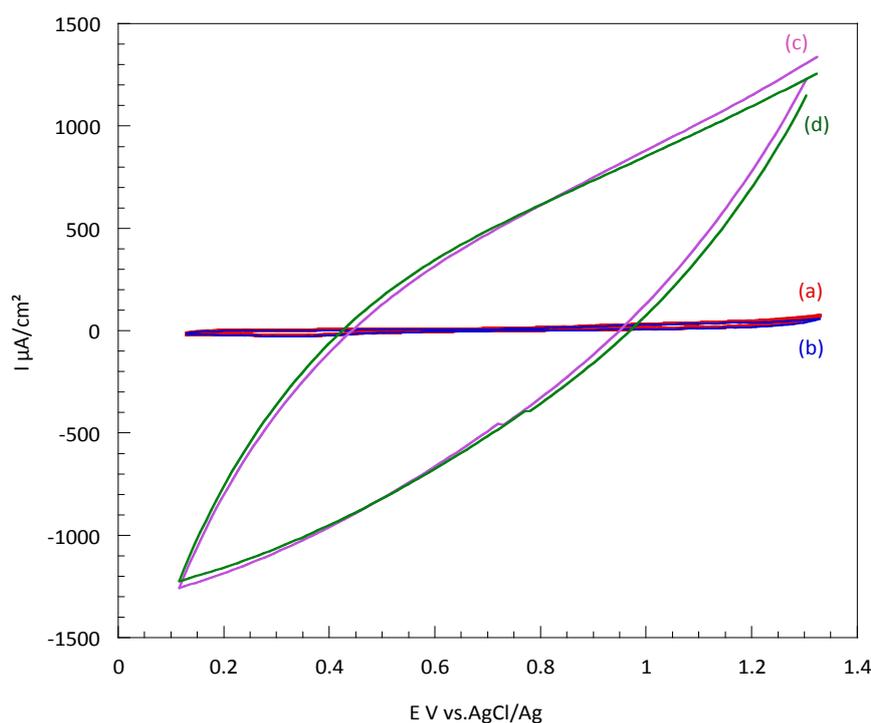
**Figure II.19** : Spectre DRX du film de  $MnO_x$  électrodéposé

Le spectre présente une raie d'intensité faible située à  $2\theta=52,014^\circ$ . Elle pourrait correspondre à la raie (128) à 80% de la birnessite  $Mn_7O_{13}\cdot 5H_2O$  (Carte JCPDS 23-1239). La fiche JCPDS de la birnessite  $Mn_7O_{13}\cdot 5H_2O$  mentionne également des raies d'intensités comparables :  $28,692^\circ$  (221) à 80%,  $42,644^\circ$  (060) à 100%,  $45,151^\circ$  (252) à 100% et  $62,550^\circ$  (183) à 80%. L'absence de ces raies dans le spectre expérimental que nous avons attribué à la birnessite pourrait être reliée à un effet d'orientation du dépôt selon l'axe c dans la direction perpendiculaire à la surface de l'électrode d'acier inoxydable. Cette croissance selon une direction privilégiée est liée au mode d'élaboration des films [273]. Enfin, il convient également de souligner que les oxydes de manganèse et plus particulièrement la birnessite sont réputés dans la littérature pour être faiblement cristallisés [273].

### II.2.2.3 Comportement électrochimique

#### - Etude voltampérométrique

La **Figure II.20** présente les voltampérogrammes obtenus sur électrodes d'acier inoxydable sous forme de disque avec et sans film de  $MnO_x$  dans  $NaH_2PO_4$  (0,1mol/L, pH7) en présence et en absence d'air.



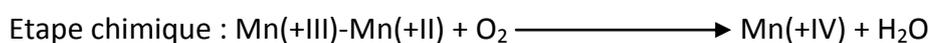
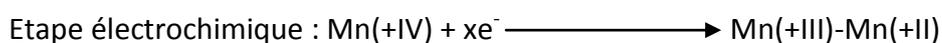
**Figure II.20** : Voltampérogrammes obtenus sur des électrodes d'acier inoxydable nues en présence d'air (a) et sans air (b) ou recouvertes d'un film de  $MnO_x$  en présence d'air (c) et sans air (d) dans  $NaH_2PO_4$  0,1 mol/L, pH7, vitesse de balayage des potentiels de 50 mV/s

La présence de  $MnO_x$  sur acier inoxydable induit l'apparition de processus électrochimiques en oxydation et en réduction dont les intensités sont environ 100 fois plus élevées que celles obtenues avec les supports seuls. Ces processus électrochimiques sont liés au couple rédox  $Mn(+IV)/Mn(+III)-Mn(+II)$ . On dispose ainsi d'un système électrochimique dont le potentiel de fonctionnement se situe autour de 0,4 V.

L'examen de la **Figure II.20** montre également que la présence d'air dans le milieu ne provoque pas de modification notable de l'allure du voltampérogramme lié aux systèmes

électrochimiques du manganèse. Le processus de réduction de l'oxygène sur acier inoxydable se situe quant à lui dans une zone de potentiel inférieure à celle explorée ici, autour de -0,4 V selon des études de la littérature réalisées avec des composés du manganèse préparés par oxydation chimique [261] ou par voie électrochimique [182, 274].

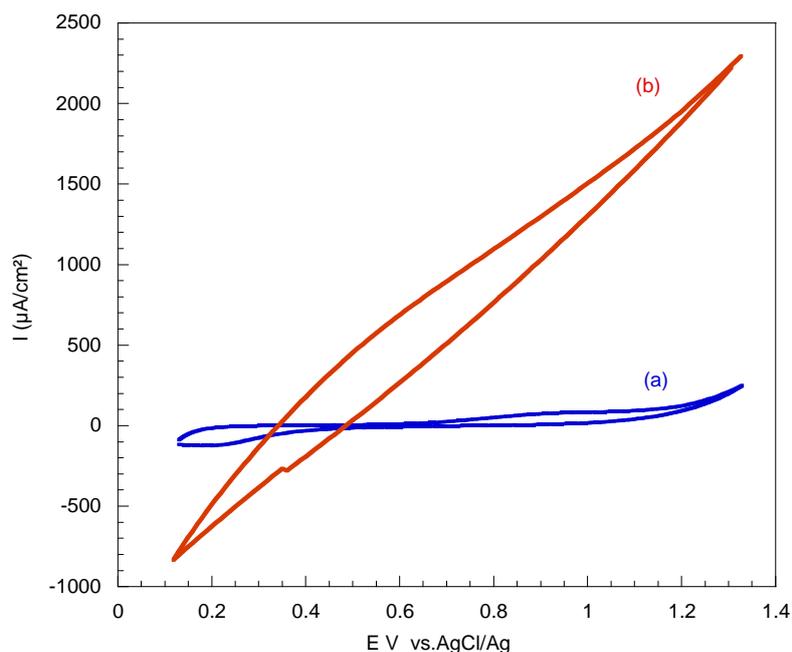
Nous avons envisagé dans ce travail d'utiliser l'oxyde de manganèse en tant que catalyseur ou médiateur d'électrons au niveau de la cathode entre l'oxygène et le biofilm. Dans ce cas, le mécanisme réactionnel mis en jeu pourrait être schématisé globalement par les deux réactions suivantes (non équilibrées) :



Le fait qu'aucune modification ne soit observée en présence d'air suggère que l'étape chimique est trop lente pour intervenir dans les conditions de nos balayages qui se font sur des durées très courtes (environ 48 secondes par cycle de réduction/oxydation). D'autres hypothèses sont également possibles comme une irréversibilité des transferts électroniques au sein du solide.

Compte tenu que nous envisageons d'utiliser le film de  $\text{MnO}_x$  en présence de biofilms, nous devons valider sa stabilité en présence de composés générés par le métabolisme bactérien en particulier en présence de ceux qui ont des propriétés rédox ; nous avons choisi comme composé modèle  $\text{H}_2\text{O}_2$  [275].

La **Figure II.21** présente les voltampérogrammes obtenus sur électrodes d'acier inoxydable nue ou recouverte d'un film de  $\text{MnO}_x$  dans une solution contenant  $\text{H}_2\text{O}_2$  0,1 mol/L, en présence d'air.



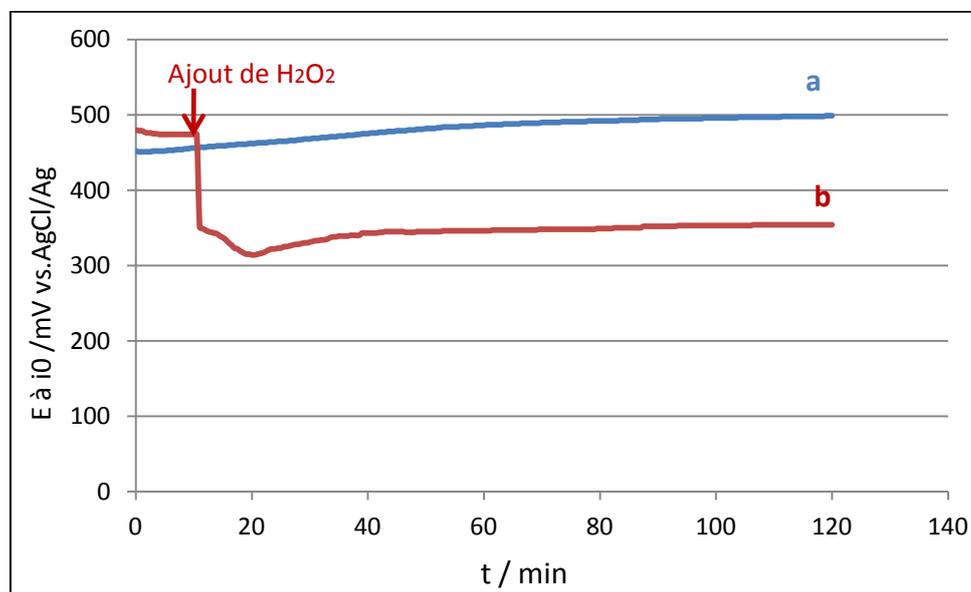
**Figure II.21** : Voltampérogrammes obtenus sur électrodes d'acier inoxydable nue (a) ou recouverte d'un film de  $\text{MnO}_x$  (b), dans  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  0,1 mol/L +  $\text{H}_2\text{O}_2$  0,1 mol/L, pH 7 en présence d'air, à la vitesse de balayage des potentiels de 50 mV/s

La comparaison des **Figures II.20** et **II.21** montre que l'intensité des processus électrochimiques en oxydation est plus élevée en présence de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Cette intensité plus importante peut se justifier par les deux hypothèses suivantes :

- soit l'oxydation de  $\text{Mn}(+\text{III})$ - $\text{Mn}(+\text{II})$  et celle de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en  $\text{O}_2$  se produisent dans les mêmes zones de potentiels.
- soit une réaction rédox existe entre  $\text{Mn}(+\text{IV})$  et  $\text{H}_2\text{O}_2$  qui conduit à une quantité plus importante de  $\text{Mn}(+\text{III})$ - $\text{Mn}(+\text{II})$  formé ; cette réaction s'accompagne de la libération de  $\text{O}_2$ .

Lorsqu'on réalise plusieurs cycles de balayage successifs avec une électrode d'acier inoxydable recouverte d'un film de  $\text{MnO}_x$  en présence de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , on observe la formation de bulles sur l'électrode et à terme la disparition de la coloration noire sur l'acier inoxydable. Pour justifier ces données expérimentales, on peut prendre en compte l'hypothèse 2 proposée ci-dessus qui suppose les formations de  $\text{O}_2$  et de  $\text{Mn}(+\text{III})$ - $\text{Mn}(+\text{II})$ . Les espèces du manganèse avec des degrés d'oxydation plus faibles que le degré (+IV) ont une solubilité plus importante et tendent à se dissoudre dans l'électrolyte.

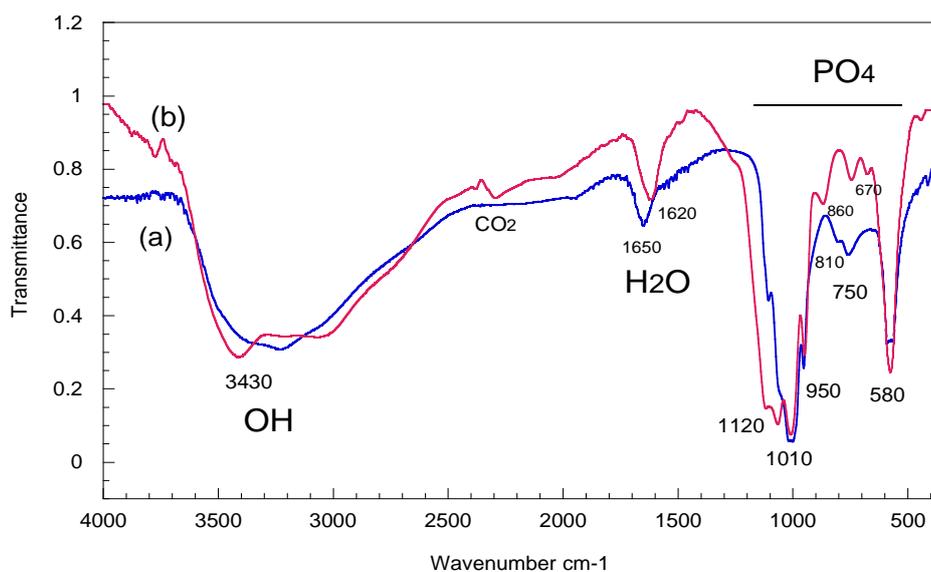
Afin de vérifier que la réaction rédox entre Mn(+IV) et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se produit bien, nous avons suivi l'évolution au cours du temps du potentiel libre d'électrodes d'acier inoxydable recouvertes du film de MnO<sub>x</sub> en présence et en absence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (**Figure II.22**).



**Figure II.22** : Evolutions du potentiel libre d'électrodes d'acier inoxydable recouvertes d'un film de MnO<sub>x</sub>, en fonction du temps, en absence (a) ou en présence (b) de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 0,1 mol/L dans NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 0,1 mol/L, pH7

En absence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (courbe a), le potentiel libre de l'électrode d'acier inoxydable recouverte d'un film MnO<sub>x</sub> reste constant autour de 0,48 V. Par contre, en présence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (courbe b), le potentiel libre diminue jusqu'à 0,32 V pour se stabiliser ensuite autour de 0,35 V. Ces données expérimentales sont cohérentes avec l'existence d'une réaction rédox entre le film de MnO<sub>x</sub> et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Le spectre IRTF de l'électrode d'acier inoxydable après disparition du film noir de MnOx montre clairement la présence d'un composé inerte électrochimiquement provenant de la réaction entre H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et Mn(+IV) (**Figure II.23 spectre (a)**).



**Figure II.23** : Spectres IRTF d'une électrode d'acier inoxydable recouverte d'un film de  $MnO_x$  après stockage en présence de  $H_2O_2$  0,1 mol/L dans  $NaH_2PO_4$  0,1 mol/L, pH 7 (a) et d'un composé préparé à partir de  $Mn^{2+}$  et  $H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$  à pH 7 (b)

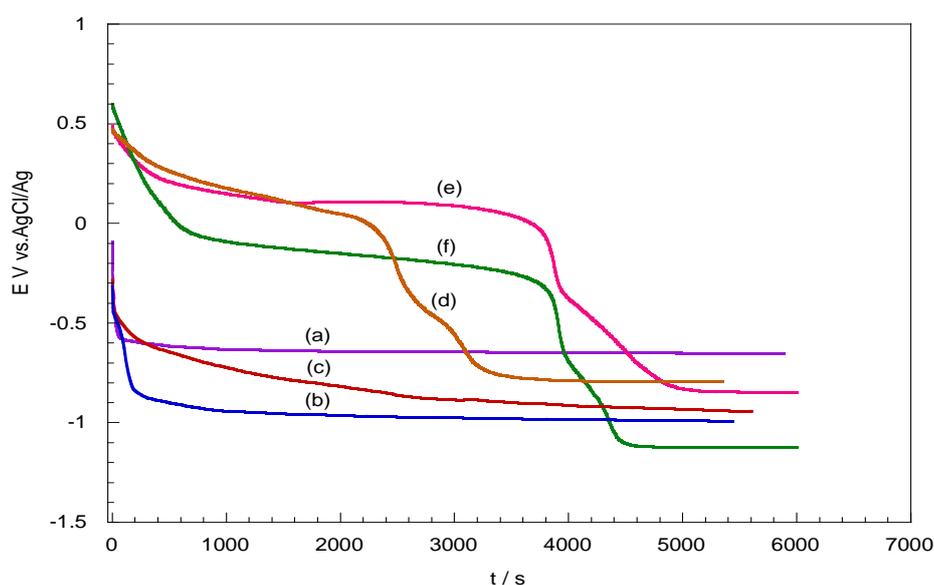
Les bandes d'absorption présentes sur ce spectre sont attribuables d'après les données de la littérature à des groupements phosphates dans un phosphate de manganèse [276, 277]. Nous avons validé que la formation d'un tel composé est possible en réalisant une synthèse à partir de  $Mn^{2+}$  et  $H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$  à pH 7. La suspension formée est de couleur blanche et son spectre IRTF est comparable à celui du précipité formé sur l'électrode (**Figure II.23 spectre (b)**). La formation de ce phosphate de manganèse(II) est liée vraisemblablement au passage en solution du  $Mn(+II)$  produit lors de la réaction de  $MnO_x$  avec  $H_2O_2$  et de sa reprécipitation avec les ions phosphate de la solution, sur l'électrode.

#### - Etude potentiométrique

L'utilisation des films de  $MnO_x$  dans les piles à combustible microbiennes suppose que le comportement électrochimique de l'oxyde soit au moins partiellement réversible pour que sa régénération au contact de l'oxygène soit possible et que l'on puisse donc le considérer comme un catalyseur.

Afin de valider ce point, nous avons réalisé une étude potentiométrique dans trois électrolytes  $NaH_2PO_4$ ,  $Na_2SO_4$  et  $NaHCO_3$  sur des films  $MnO_x$  préparés en milieu  $NaH_2PO_4$  selon le protocole habituel. Ces électrolytes ont été choisis car ils renferment des anions présents dans les eaux naturelles ou sont utilisés pour fixer le pH du milieu autour de 7.

La **Figure II.24** présente les courbes  $E = f(t)$  obtenues dans les trois électrolytes étudiés avec des électrodes d'acier inoxydable nues et des électrodes d'acier inoxydables sur lesquelles est électrodéposé un film de  $MnO_x$ . Les quantités d'électricité mises en jeu dans la formation du film de  $MnO_x$  sont respectivement égales à 222 mC pour celui étudié dans  $NaH_2PO_4$ , 280 mC pour celui étudié dans  $Na_2SO_4$  et 240 mC pour celui étudié en milieu  $NaHCO_3$ . Si le courant de réduction imposé à ces films de  $MnO_x$  est fixé à  $-50 \mu A$ , un rendement en réduction de 100% serait atteint pour des temps de réduction de 4440 secondes dans  $NaH_2PO_4$ , 5600 secondes dans  $Na_2SO_4$  et 4800 secondes dans  $NaHCO_3$ .



**Figure II.24** : Courbes  $E = f(t)$  obtenues à  $I_{imp} = -50 \mu A$ , sous air :

- sur électrodes d'acier inoxydable dans : (a)  $NaH_2PO_4$  0,1 mol/L, (b)  $NaHCO_3$  0,1 mol/L, (c)  $Na_2SO_4$  0,1 mol/L
- sur électrodes d'acier inoxydable recouvertes d'un film de  $MnO_x$  dans : (d)  $NaH_2PO_4$  0,1 mol/L, (e)  $NaHCO_3$  0,1 mol/L, et (f)  $Na_2SO_4$  0,1 mol/L

L'examen de la **Figure II.24** montre que la réduction de  $MnO_x$  se fait en deux voire trois étapes. En milieu  $NaH_2PO_4$ , les quantités mises en jeu jusqu'aux potentiels de -0,300 et -0,700 V sont respectivement égales à 56 % et 14 % de celle mise en jeu dans la formation du film de  $MnO_x$ . En milieu  $Na_2SO_4$ , les quantités mises en jeu jusqu'aux potentiels de -0,600 et -1,06 V sont respectivement égales à 70 % et 8 % de celle mise en jeu dans la formation du film de  $MnO_x$ . Enfin en milieu  $NaHCO_3$ , les quantités mises en jeu jusqu'aux potentiels de -0,300 et -0,780 V sont respectivement égales à 81 % et 18 % de celle mise en jeu dans la formation du film de  $MnO_x$ . Dans le dernier milieu, on peut donc envisager une réduction totale en  $Mn(+II)$  alors que dans les

deux autres milieux, la réduction n'est que partielle et conduirait à la fois à du Mn(+III) et du Mn(+II).

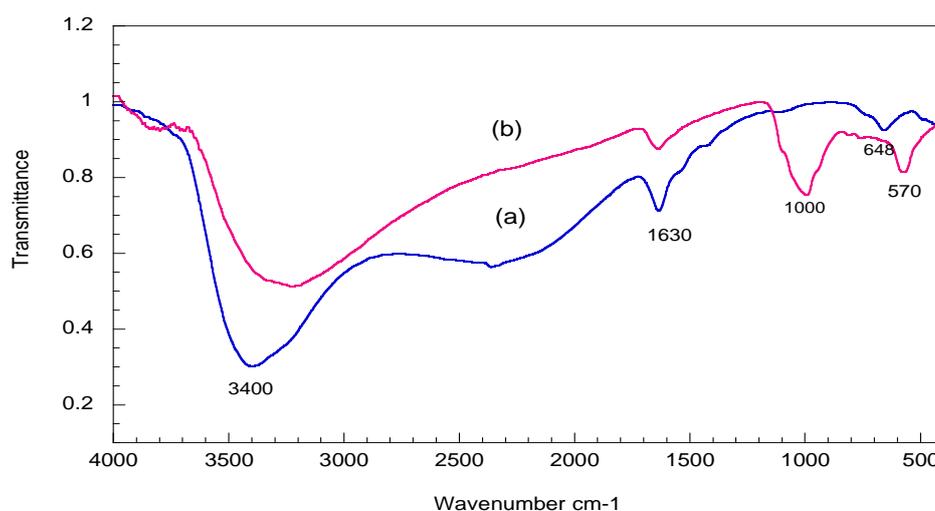
Le mécanisme de réduction suivant peut être envisagé :

$Mn(+IV)_{solide} \xrightarrow{} Mn(+III)_{solide} \xrightarrow{} Mn(+III)_{solide} \xrightarrow{} Mn(+II) \xrightarrow{} Mn(+II) \text{ précipité avec l'anion de l'électrolyte.}$

Par contre, on constate qu'il n'y a pas une réoxydation efficace du Mn(+III) ou Mn(+II) par l'air car les quantités d'électricité mises en jeu ne dépassent pas les 100 %.

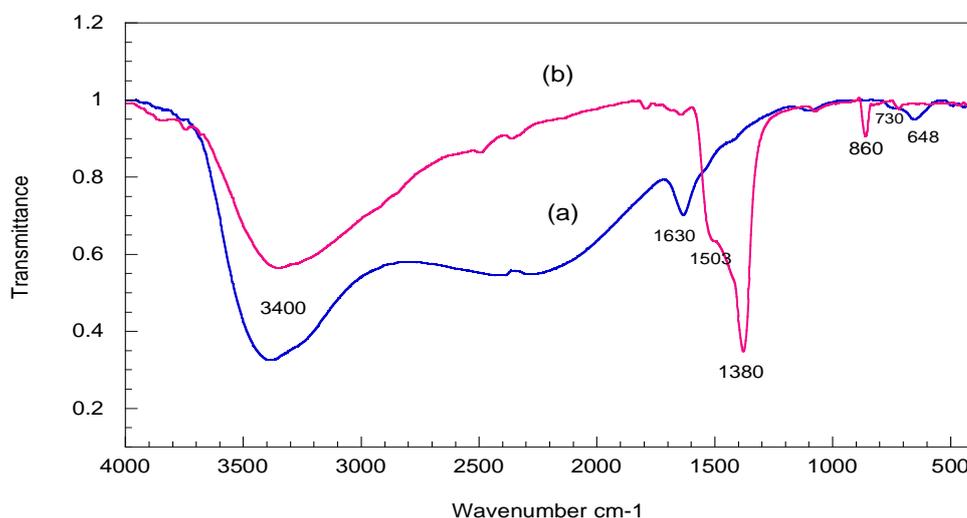
Il faut signaler qu'avec les trois supports, nous observons une modification du film de  $MnO_x$  par rapport à l'état initial (après synthèse). La couleur du film formé après réduction dans le milieu  $NaH_2PO_4$  est blanc et marron clair pour les films formés après réduction dans les milieux  $Na_2SO_4$  et  $NaHCO_3$ .

Nous avons analysé par FTIR les solides présents sur le support d'acier inoxydable après réduction. Les **Figures II.25 à II.27** donnent le spectre IRTF du film  $MnO_x$  et celui du solide présent après réduction. Le spectre infrarouge du solide présent sur le support d'acier inoxydable en fin de réduction lorsqu'elle est effectuée en milieu  $NaH_2PO_4$  présente les bandes caractéristiques des groupements phosphate et est en accord avec celui du composé présenté sur la **Figure II.23**.



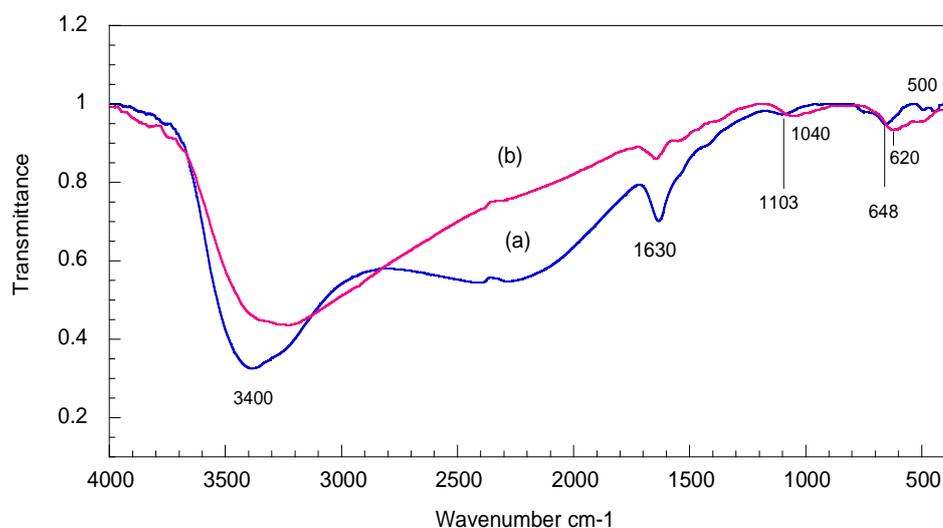
**Figure II.25** : Spectres IRTF d'électrodes d'acier inoxydable : (a) après dépôt du film de  $MnO_x$ , (b) après réduction du film de  $MnO_x$  dans  $NaH_2PO_4$

Le spectre infrarouge du solide présent sur le support d'acier inoxydable en fin de réduction lorsqu'elle est effectuée en milieu  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  présente les bandes caractéristiques des groupements carbonate ( $730, 860, 1380$  et  $1503 \text{ cm}^{-1}$ ) et est en accord avec celui donné dans la littérature pour la rhodochrosite  $\text{MnCO}_3$  [278].



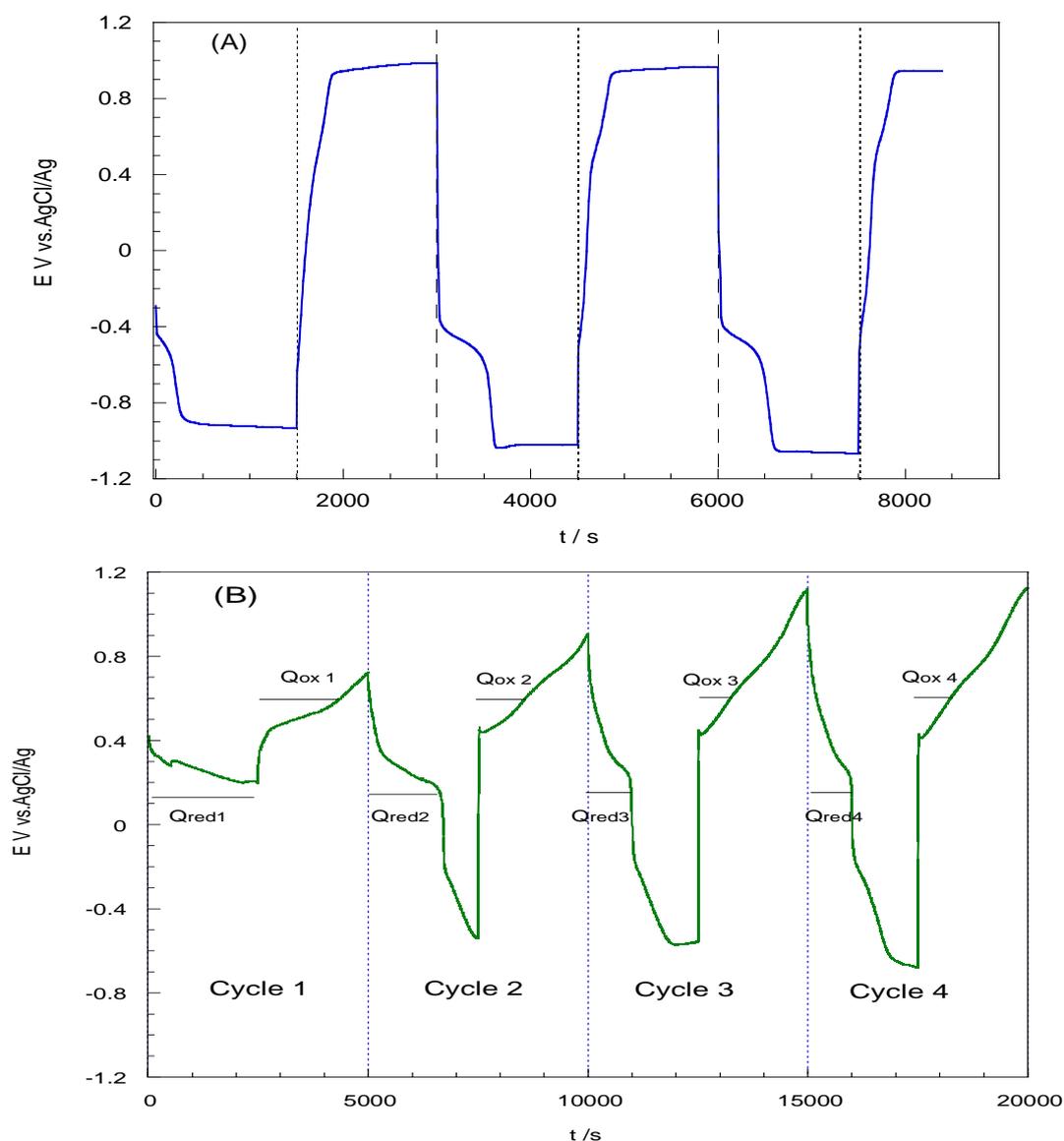
**Figure II.26:** Spectres IRTF d'électrodes d'acier inoxydable : (a) après dépôt du film de  $\text{MnO}_x$ , (b) après réduction du film de  $\text{MnO}_x$  dans  $\text{NaHCO}_3$

Le spectre infrarouge du solide présent sur le support d'acier inoxydable en fin de réduction lorsqu'elle est effectuée en milieu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  présente des bandes larges autour de  $620$  et  $1040 \text{ cm}^{-1}$ , caractéristiques de liaisons S-O dans le sulfate [239]. La précipitation d'un hydroxysulfate de Mn(+II) pourrait être envisagée.



**Figure II.27 :** Spectres IRTF d'électrodes d'acier inoxydable : (a) après dépôt du film de  $\text{MnO}_x$ , (b) après réduction du film de  $\text{MnO}_x$  dans  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

Le comportement en cyclage d'un film de  $\text{MnO}_x$  déposé sur acier inoxydable ( $Q=273 \text{ mC}$ ) a été testé en milieu  $\text{NaHCO}_3$  en combinant dans un cycle, une phase de réduction à  $I_{\text{imp}}=-50 \mu\text{A}$  pendant 2500 s et une phase d'oxydation à  $I_{\text{imp}}= 50 \mu\text{A}$  pendant 2500 s (**Figure II.28 (B)**). La **Figure II.28 (A)** présente la même étude sur une électrode d'acier inoxydable nue sauf que le courant n'a été imposé que durant 1500 s durant les phases d'oxydation et de réduction. Le milieu  $\text{NaHCO}_3$  a été choisi car il conduit à une plus grande réduction de  $\text{MnO}_x$ .



**Figure II.28 :** Courbes  $E = f(t)$  obtenues au cours de cycles successifs réalisés à  $I_{\text{imp}}=-$  ou  $+ 50\mu\text{A}$  (A) sur une électrode d'acier inoxydable nue (imposition de  $I$  pendant 1500 s) et (B) sur une électrode d'acier inoxydable recouverte d'un film de  $\text{MnO}_x$  (imposition de  $I$  pendant 2500 s) sous air dans  $\text{NaHCO}_3$  0,1 mol/L, pH7

Sur électrode d'acier inoxydable nue, on obtient en réduction deux processus électrochimiques autour de -0,4 V et -1V. La valeur -0,4 V est en accord avec le potentiel de réduction de l'oxygène sur l'acier inoxydable 304 donné dans la littérature [279] ; le second processus est la réduction de l'eau. Le domaine d'électroactivité sur électrode d'acier inoxydable nue est limité en oxydation vers +1V où doit se produire l'oxydation de l'eau.

Sur électrode d'acier inoxydable recouverte d'un film de  $MnO_x$ , on obtient un processus électrochimique en réduction et le processus électrochimique associé en oxydation autour de 0,4 V, liés au couple rédox  $Mn(+IV)/Mn(+III)-Mn(+II)$ . La quantité d'électricité mise en jeu dans ces processus diminue rapidement dès le second cycle et on voit apparaître sur la courbe  $E=f(t)$  les processus électrochimiques correspondant au domaine d'électroactivité. Ce phénomène s'amplifie avec le nombre de cycles effectués.

Dans le tableau II.6, sont données les quantités d'électricité mises en jeu au cours des cycles en réduction et en réoxydation avec l'électrode d'acier inoxydable recouverte du film de  $MnO_x$ . Ces quantités ont été estimées en fixant un potentiel limite en réduction de 0 V et un potentiel limite en réoxydation de 0,6 V.

	Quantité d'électricité engagée en réduction (mC)	Quantité d'électricité engagée en réoxydation (mC)
Cycle 1	-125	92
Cycle 2	-83	54
Cycle 3	-48	38,9
Cycle 4	-49	38

**Tableau II.6** : Quantités d'électricité mises en jeu lors du cyclage d'une électrode d'acier inoxydable recouverte d'un film de  $MnO_x$ , dans les conditions de la **Figure II.28**

On constate que la quantité d'électricité mise en jeu dans le cyclage pour les processus électrochimiques du manganèse chute rapidement avec le nombre de cycles, même en présence d'air. Ce phénomène intervient même si la quantité d'électricité mise en jeu dans la première réduction ne concerne que 46 % de la quantité d'électricité mise en jeu dans la synthèse du film (273 mC). Ce résultat n'est pas totalement cohérent avec celui obtenu plus haut qui montrait que

l'on était capable de réduire la totalité de  $MnO_x$  déposé dans le même milieu au cours d'une réduction en continu.

Les analyses IRTF effectuées sur les électrodes d'acier inoxydable nue ou recouverte initialement d'un film  $MnO_x$  après les 4 cycles montrent l'absence de composé dans le premier cas et la présence de rhodochrosite  $MnCO_3$  dans le second cas.

Pour un fonctionnement cathodique dans une pile à combustible microbienne, nous avons ciblé un domaine de potentiels supérieur à 0,1 V, alors que la plupart des études réalisées sur ce catalyseur font état d'une activité catalytique de l'oxyde de manganèse dans la réaction de réduction de l'oxygène, mais à des potentiels plus bas ( $\leq -0,3$  V). Cet effet catalytique dépend de la structure cristallographique, de la morphologie, de la composition et de la méthode de préparation du composé [261, 280, 281]. Un classement relatif à un effet croissant sur la catalyse de réduction de l'oxygène a été proposé pour les composés suivants :  $Mn_5O_8 < Mn_3O_4 < Mn_2O_3 < MnOOH$  [261] et pour les différentes formes cristallines de  $MnO_2$  :  $\beta-MnO_2 < \gamma-MnO_2 < \alpha-MnO_2 \approx \delta-MnO_2$  [282]. Comme cela a été rappelé dans le chapitre I, différentes morphologies d'oxydes de manganèse ont été obtenues allant de particules agglomérées à des structures fibreuses, en colonnes, en bâtonnets, en forme de fleurs ... La surface spécifique de certaines de ces structures est plus importante ce qui doit permettre une meilleure accessibilité des sites électrochimiques et des transferts électroniques plus faciles. De même, certaines structures plus ouvertes facilitent la diffusion des espèces au sein du matériau.

L'électrodéposition permet de contrôler, en ajustant les paramètres électrochimiques et les conditions du milieu (nature de l'électrolyte, température, pH), la nucléation et la croissance des grains donc la morphologie du dépôt. C'est aussi une voie d'élaboration dans des conditions chimiques dites douces. Il serait donc possible, même si cela n'a pas fait l'objet du présent travail de modifier les conditions d'électrodéposition pour structurer « à façon » le dioxyde de manganèse.

Cependant, un point-clé est la conservation de ces morphologies initiales *a priori* intéressantes au cours du cyclage (donc au cours du fonctionnement des piles à combustible microbiennes) car les transferts électroniques impliquent des modifications de structure et des formations de nouveaux composés voire des dissolutions en solution.

Le mécanisme invoqué dans la littérature pour la réduction de l'oxygène dans les piles à combustible microbienne suppose une réduction préalable de Mn(+IV) en Mn(+III) et l'adsorption de l'oxygène sur ce composé réduit avant qu'il y ait des transferts électroniques. Ce point est à rapprocher de travaux de la littérature qui mentionnent un meilleur effet catalytique des composés du manganèse lorsqu'ils ont un degré d'oxydation moyen entre 2 et 3. La synthèse par voie électrochimique permet de moduler le degré d'oxydation du solide et ce serait une voie intéressante à explorer.

Dans le cadre de ce travail, les études ont été focalisées sur le matériau anodique, et nous avons choisi de suivre un protocole classique d'électrodéposition de l'oxyde de manganèse [182] afin de passer d'une cellule électrochimique classique à une cellule dans laquelle les conditions expérimentales se rapprochent de celles existantes dans des piles à combustible microbiennes. Il s'agissait pour nous de mettre en évidence l'intérêt des matériaux FePS dans l'objectif d'amélioration des performances de ces piles.

## II.3 Conclusion

Nous avons tout d'abord élaboré des matériaux anodiques « FePS » par simple précipitation chimique sur poudre de graphite à partir de deux solutions, l'une contenant  $\text{FeSO}_4$  et l'autre  $\text{Na}_2\text{S}$  en milieu  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ . Les caractérisations physicochimiques MEB, IRTF et DRX des solides synthétisés montrent la formation de vivianite ( $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8(\text{H}_2\text{O})$ ) et de composés soufrés ( $\text{FeS}$  ou  $\text{Na}_2\text{FeS}_2$  ou  $\text{FeS}/\text{Na}_2\text{S}_2$  ou  $\text{FeS}/\text{Na}_2\text{S}_5$  et  $\text{FeS}_2$ ). La formation de vivianite est d'autant plus importante que le rapport entre le nombre de moles de fer et de soufre dans le mélange initial est élevé. L'étude du comportement électrochimique des solides formés montre la présence de processus électrochimiques réversibles mais mal séparés dans une zone de potentiels où peuvent être impliqués le soufre et le fer dans les transferts électroniques. La zone de potentiels où se situent ces processus électrochimiques est compatible pour une utilisation dans des piles à combustible microbiennes.

Après avoir testé un catalyseur cathodique biologique, la glucose oxydase, nous avons choisi de nous orienter vers un catalyseur cathodique chimique, l'oxyde de manganèse sachant que l'accepteur d'électrons final choisi est l'oxygène dans les piles à combustible bactériennes.

Nous avons synthétisé des films de  $\text{MnO}_x$  par voie électrochimique sur disque d'acier inoxydable. Les clichés MEB de ces films montrent qu'ils ont une structure homogène sous forme de particules fines. L'étude du comportement électrochimique de ces films montre un fonctionnement faradique au-dessus de 0,1V, lié au couple redox  $\text{Mn}(+IV)/\text{Mn}(+III)-\text{Mn}(+II)$ . La quantité d'électricité mise en jeu au cours du cyclage électrochimique de ces films chute rapidement avec le nombre de cycles et nous n'avons pas observé d'effet catalytique significatif en présence d'air, dans nos conditions expérimentales. Ces conditions permettent des analyses électrochimiques de solides mais ne sont pas optimales pour favoriser le contact entre les films  $\text{MnO}_x$  et l'air.

# **Chapitre III : Conception et optimisation de Piles à Combustible Microbiennes**

## **III.1 Introduction**

L'étude voltampérométrique précédente a permis de sélectionner des matériaux d'anode et de cathode potentiellement intéressants ; ceux-ci ont été intégrés dans un prototype de pile à combustible microbienne (notée PCM) que nous avons développé dans le cadre de cette thèse.

Le présent chapitre débute par la description de ce prototype. Nous donnons ensuite les résultats des caractérisations électriques, physico-chimiques et microbiologiques qui ont été obtenus dans une configuration de pile que nous avons choisie comme fixe dans un premier temps. Par la suite, nous sommes repartis de cette configuration et nous nous sommes efforcés de ne faire varier qu'un seul paramètre à la fois, pour étudier son influence sur les performances électriques de la pile. Les paramètres étudiés sont la température de fonctionnement, la surface de l'anode, la composition chimique de l'anode FePS, les effets résistifs dans les électrolytes (conductivité) et à l'anode (sédimentation particules fines en suspension). Finalement, une tentative d'optimisation des conditions de fonctionnement est menée avec un milieu électrolytique rendu plus conducteur par ajout de sels.

## **III.2 Configuration et conditions d'opération**

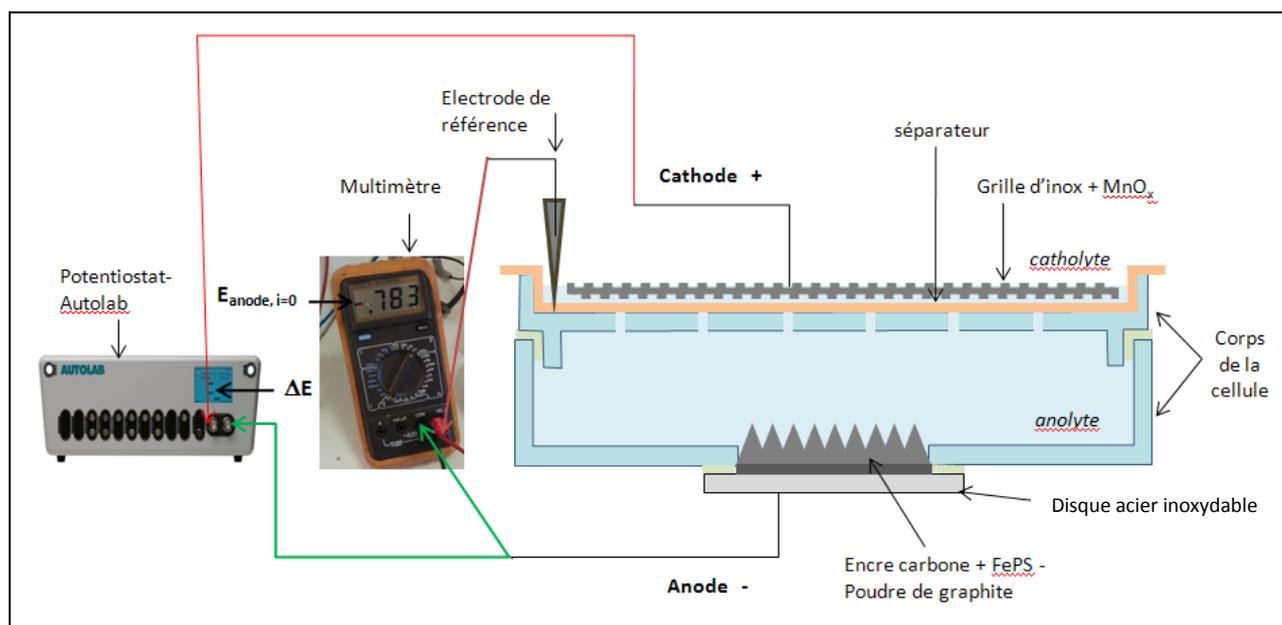
### ***III.2.1 Présentation de la configuration de PCM***

Pour fabriquer notre PCM, nous sommes partis de matériaux peu coûteux et d'une conception relativement simple mais intégrant cependant les deux conditions suivantes :

1. l'anode et l'anolyte environnant doivent être en condition réductrice ou éventuellement anoxique temporairement,
2. la cathode et le compartiment cathodique doivent bénéficier d'un apport favorisé d'oxygène de l'air.

Dans le respect de ces deux contraintes techniques, nous avons choisi une boîte en plexiglass de dimensions 50×50×10 mm, percée en son centre, au fond de laquelle, nous avons collé un disque d'acier inoxydable 304 utilisé comme collecteur de courant anodique, de sorte à ne

laisser qu'une partie de la surface (généralement  $1,3 \text{ cm}^2$ ), exposée à l'anolyte. Le contact électrique extérieur est assuré par un ruban en aluminium. Sur la partie supérieure, la paroi percée de nombreux trous pour permettre la jonction liquide entre les deux compartiments, reçoit une membrane de papier ordinaire sur laquelle sont disposés la grille (50×50mm) constituant la cathode et une fine couche de solution électrolytique. Une électrode de référence AgCl/Ag (0,1M NaCl), de potentiel 0,245V/ENH, complète le système. Le schéma de la PCM est présenté dans la **Figure III.1**.

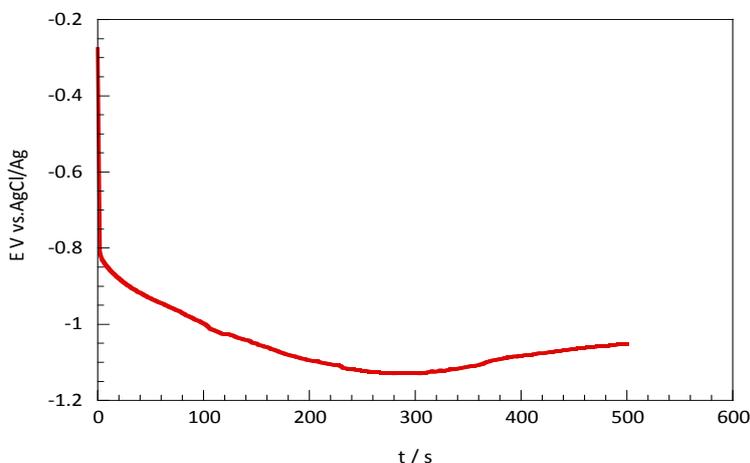


**Figure III- 1** : Schéma de la PCM et des appareils utilisés pour les mesures électrochimiques

### **III.2.2 Protocoles expérimentaux**

Après le montage d'une PCM, une étape préalable d'activation est généralement réalisée, visant essentiellement à reconditionner en partie le matériau anodique FePS-graphite, après son séjour au contact de l'air. Elle se fait en imposant un courant de  $-1 \text{ mA}$  à l'anode (et par conséquent  $+1 \text{ mA}$  à la cathode utilisée comme contre-électrode) pendant  $500 \text{ s}$ . La **Figure III.2** présente l'évolution du potentiel de l'anode au cours du temps pendant l'activation. Dès l'imposition du courant, le potentiel de l'anode chute brutalement de  $-0,27$  à  $-0,80 \text{ V}$ , puis décroît progressivement jusqu'à environ  $-1,10 \text{ V}$  à  $t \approx 300 \text{ s}$ ; dans cette partie, a lieu le processus de réduction  $\text{FePS}_{\text{ox}} \rightarrow \text{FePS}_{\text{red}}$ . Par la suite, une lente remontée de potentiel est observée; cette

allure de courbe indique que la réaction de réduction de l'eau en dihydrogène  $H_2$  devient alors prédominante [283].



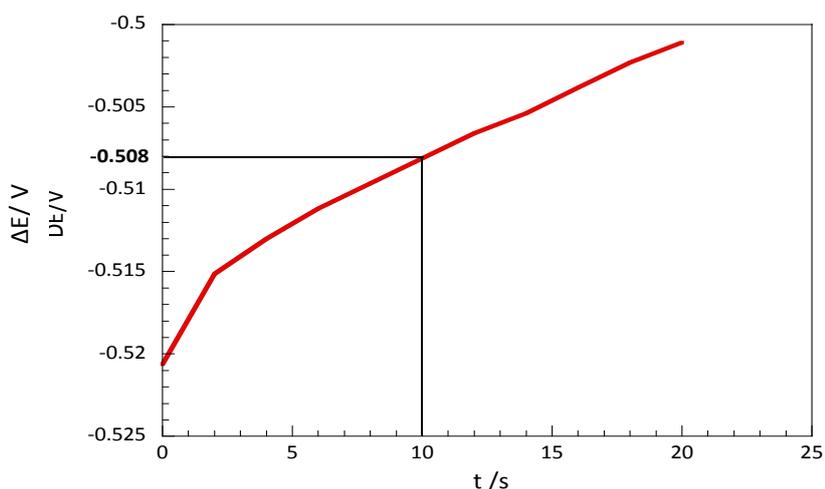
**Figure III- 2** : Courbe chronoampérométrique obtenue sur l'anode à  $I_{imp} = -1\text{mA}$  pendant 500 s

Après l'étape d'activation, nous laissons la pile au repos le temps nécessaire pour que le potentiel libre de l'anode remonte progressivement et se stabilise.

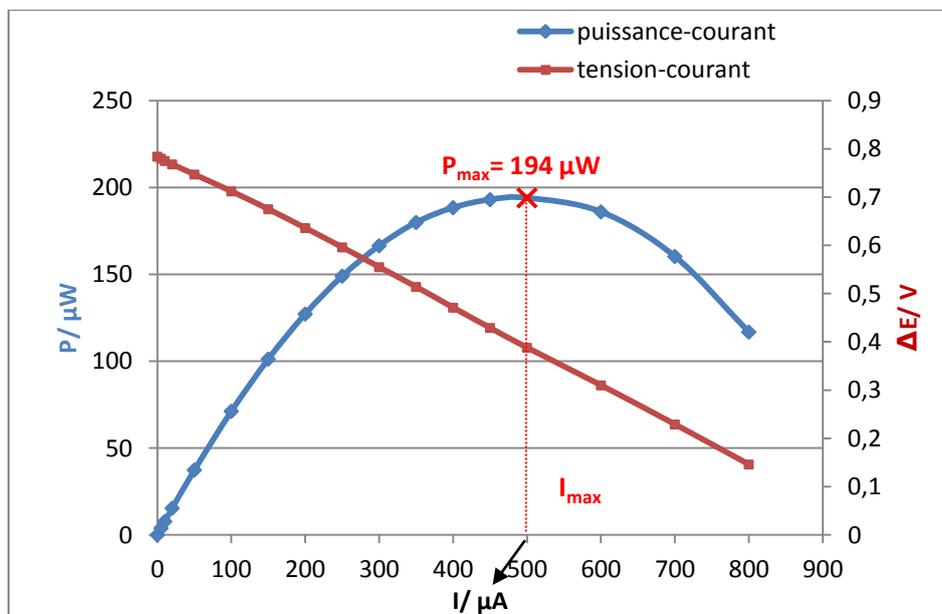
Les PCM sont testées périodiquement, sur une période de 1 mois généralement, afin de déterminer les caractéristiques de potentiels et de puissance, et leurs évolutions au cours du temps. Un test partiel comprend simplement les mesures de tension ou potentiel à courant nul  $\Delta E_{i=0}$ ,  $E_{anode, i=0}$  et  $E_{cathode, i=0}$  pour la pile au repos. Dans le test complet, on poursuit par des mesures sous courant imposé permettant d'accéder aux valeurs  $\Delta E$ ,  $E_{anode}$  et  $E_{cathode}$ , pour calculer les valeurs de puissance, pour la pile en cours de fonctionnement. Pour cela, des courants croissants  $i$  (5, 10, 20, 50...500, 600, 1000  $\mu\text{A}$ ) sont imposés pendant 20 secondes et on prend la valeur de  $\Delta E$  après 10 secondes d'imposition. La valeur du potentiel de l'anode  $E_{anode}$ , par rapport à l'électrode de référence AgCl/Ag, est mesurée pour ce même temps, à l'aide d'un multimètre. La valeur du potentiel de la cathode est obtenue par la formule suivante :  $E_{cathode} = \Delta E + E_{anode}$ . Pour calculer la puissance, la formule  $P = i \times \Delta E$  est appliquée.

La **Figure III.3** montre un exemple de mesure de  $\Delta E$  pour un courant imposé de 100  $\mu\text{A}$  pendant 20 secondes. La valeur de  $\Delta E$  à 10 s est égale à **0,508 V** et d'autre part, on mesure  $E_{anode} = -0,383 \text{ V/AgCl/Ag}$ . On a donc  $P = 0,508 \times 100 = 50,8 \mu\text{W}$  et  $E_{cathode} = 0,508 - 0,383 = 0,125 \text{ V/AgCl/Ag}$ . A partir de ces valeurs calculées pour chacun des courants imposés, nous pouvons tracer les courbes

tension-courant  $\Delta E=f(i)$ , puissance-courant  $P=f(i)$  et reconstruire les courbes intensité-potentiel  $i=f(E)$  pour l'anode et pour la cathode. Ces différentes courbes obtenues pour une pile après activation sont présentées sur les **Figures III.4 et III.5**. La puissance maximale  $P_{max}$  et le courant correspondant sont déduits de la courbe puissance-courant ; ce sont les coordonnées du point situé au maximum de la courbe.



**Figure III- 3:** Courbe chronoampérométrique obtenue pendant une mesure de  $\Delta E$  en imposant un courant de  $100 \mu A$  pendant 20 s



**Figure III- 4:** Exemple de courbes puissance-courant et tension-courant obtenues pour une PCM

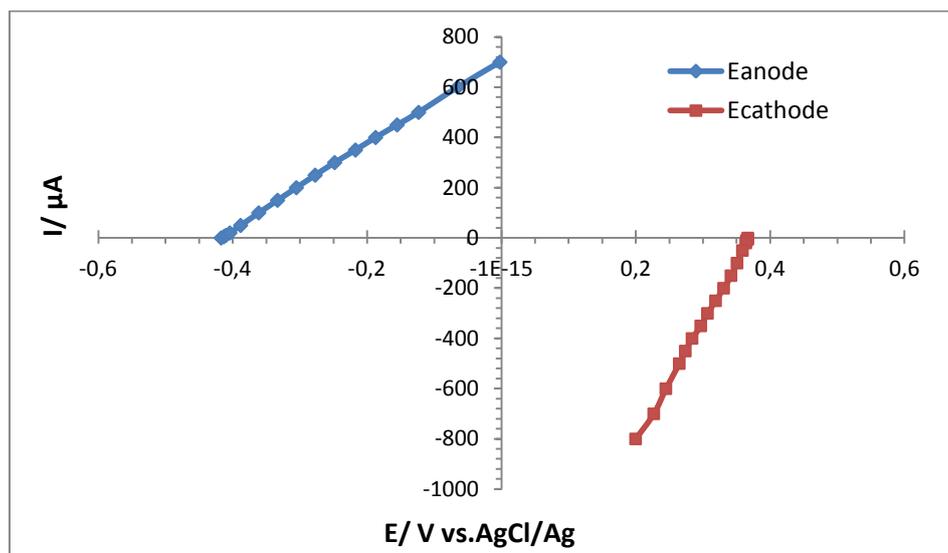


Figure III- 5 : Exemple des courbes intensité-potentiel de l'anode et de la cathode d'une PCM

Le comportement électrique de la pile sur la période de 1 mois est étudié en regardant l'évolution de ces différents paramètres ou de ces différentes courbes au cours du temps.

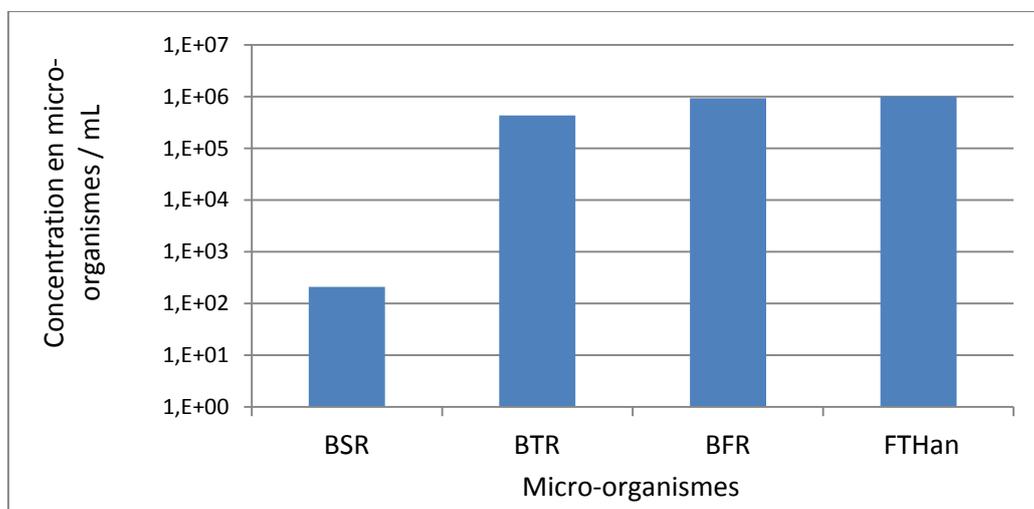
### III.2.3 Electrolyte

#### - Anolyte :

La préparation de la solution de terreau est basée sur la publication de Bibiana Cercado-Quezada et coll. [284]. On prend 0,5 litre de compost de jardin et on y ajoute une solution de NaCl 0,01 mol/L pour obtenir un volume de 1,5 litres. On agite le mélange pendant 24 heures puis on filtre avec un tamis en acier inoxydable (Fisher scientific, diamètre 100 mm, maille 0,224 mm). Enfin, on récupère la solution de terreau et on la stocke dans un flacon fermé à température ambiante pendant 10 jours. Le pH de la solution est environ 7 et sa conductivité ionique est égale à 1,87 mS/cm. Après 10 jours de stockage cette solution peut être utilisée comme électrolyte dans le compartiment anodique.

La caractérisation microbiologique de la solution de terreau (réalisée par la société CORRODYS) après 55 jours de stockage est reportée sur la **Figure III.6**. Elle montre une forte présence en Bactéries Ferro-Réductrices (BFR), Flore Totale Hétérotrophe anaérobie (*FTHan*: bactéries qui peuvent employer une grande variété de sources de carbone comprenant des sucres,

des acides gras, des alcools et diverses autres substances organiques), Bactéries Thiosulfato-Réductrices (BTR) et une présence moins importante de Bactéries Sulfato-Réductrices (BSR).



**Figure III- 6 :** Concentration des bactéries BSR, BTR, BFR et FTHan dans l'anolyte

Ces résultats montrent la diversité de la flore microbienne dans la solution de terreau.

Le sol peut être considéré comme un réservoir de diversité bactérienne, un gramme de sol peut en effet contenir plus de  $10^9$  cellules [285]. La matière organique présente dans le terreau est utilisée comme substrat par les bactéries. Le développement d'un biofilm électroactif (c'est à dire un biofilm capable d'échanger des électrons avec une électrode via différents mécanismes) à la surface d'une anode sous polarisation plongée dans une solution de terreau (10 mM NaCl) a été montré par Parot et coll.[286]. L'évolution du courant est identique quel que soit le potentiel imposé avec trois étapes consécutives : une phase de latence de 5 jours durant laquelle les bactéries adhèrent à la surface de l'électrode, une phase active de croissance du biofilm qui se traduit par une augmentation du courant pendant 3 à 6 jours puis une stabilisation du courant pendant plus de 8 jours lorsque le biofilm est mature. Une analyse réalisée sur des biofilms électroactifs formés à partir de lixiviat de terreau sur une électrode en tissu de carbone polarisée à -0,2 V (ECS) pendant 15 jours a montré une prédominance de trois groupes bactériens : *Anaerophaga*, *Pelobacter* et *Geobacter* [287].

- **Catholyte :**

Après avoir placé la membrane de papier dans le compartiment cathodique, on l'humidifie progressivement avec de l'eau de robinet dont la conductivité est égale à 0,19 mS/cm, tout en s'assurant que la jonction liquide avec le compartiment anodique se fasse sur toute la surface. On installe la cathode et un film d'eau de robinet d'épaisseur 1 à 2 mm constitue alors le catholyte. Pour compenser l'évaporation, un ruban de papier absorbant maintient un apport d'eau à partir d'un cristalliseur rempli d'eau de robinet.

### III.3 Caractérisations électriques, physico-chimiques et microbiologiques des composants de la PCM

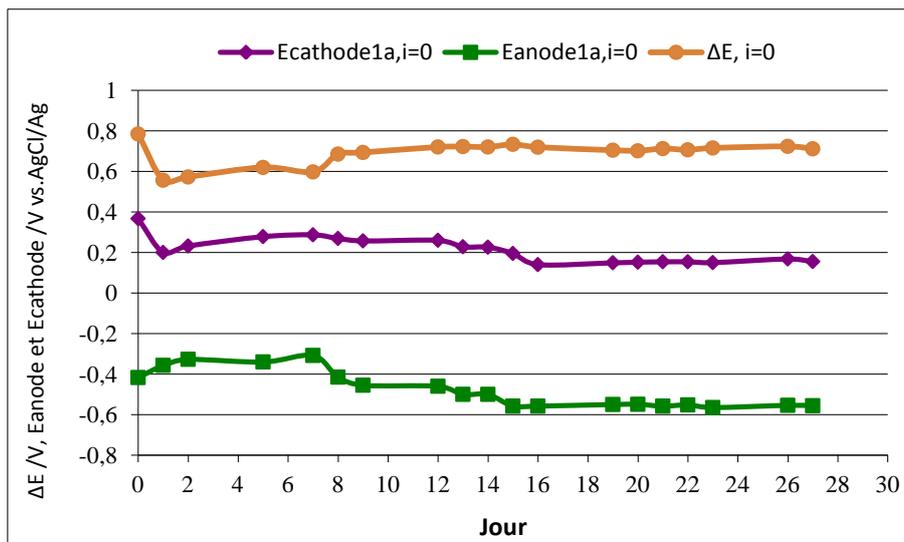
Nous avons choisi une configuration fixe pour les premières PCM présentées dans ce travail ; elles portent toutes la dénomination PCM1 indexée de a à f. Ces piles, préparées de la même façon, présentent des caractéristiques quasi-similaires en ce qui concerne les électrodes (**Tableau III.1**) ; en effet, les quantités de matière anodique ou cathodique sont très proches mais il est tout de même vraisemblable que leurs répartitions sur le substrat diffèrent quelque peu. Le comportement électrique complet a été étudié pour les piles PCM1a et PCM1b. Nous verrons que nous contrôlons suffisamment les différentes étapes de préparation pour obtenir des résultats reproductibles au cours du fonctionnement des PCM, et ceci malgré des variations de température de quelques degrés dans la période d'études des PCM. D'autres piles sont montées pour réaliser les caractérisations microbiologiques et physico-chimiques.

PCM1		Objectif de l'étude
<b>Anode:</b> 18 mg du solide C (FePS/G, 0,25-0,5) S = 1,3 cm <sup>2</sup> <b>Cathode:</b> MnO <sub>x</sub> (Q= 3,4 C) /grille d'acier inoxydable, S = 25 cm <sup>2</sup> <b>Anolyte:</b> 25 mL de solution de terreau	PCM1a PCM1b	Etude des performances électriques des piles et de la reproductibilité
	PCM1c PCM1d PCM1e	Caractérisations microbiologiques des anodes, des cathodes et de l'anolyte (PCM1e)
	PCM1f	Caractérisations MEB et DRX de l'anode

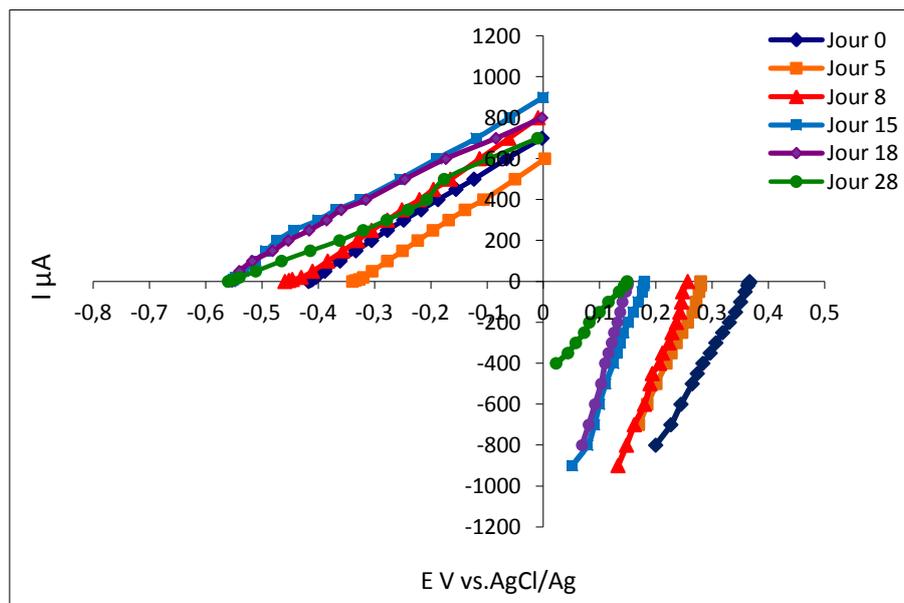
**Tableau III.1 :** Nom, composition et objectif d'étude des PCM fabriquées

### III.3.1 Caractéristiques électriques

La **Figure III.7** reporte les évolutions de  $E_{\text{anode}, i=0}$ ,  $E_{\text{cathode}, i=0}$  et  $\Delta E_{i=0}$  de la pile PCM1a en fonction du temps. La **Figure III.8** présente les courbes intensité-potentiel de l’anode et de la cathode pour les tests complets effectués à différents jours. Pour le duplicata PCM1b, les mêmes courbes sont présentées en **annexe 6**.



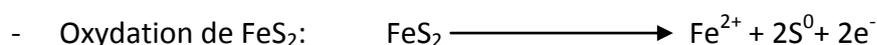
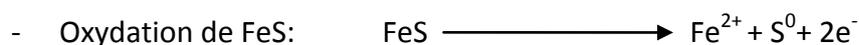
**Figure III- 7** : Evolution de  $\Delta E_{i=0}$ ,  $E_{\text{anode}, i=0}$  et  $E_{\text{cathode}, i=0}$  de PCM1a au cours du temps



**Figure III- 8** : Courbes intensité-potentiel effectuées à différents temps sur la pile PCM1a

Le potentiel libre de l'anode de PCM1a reste entre -0,30 et -0,40 V pendant les 7 premiers jours, puis diminue progressivement et se stabilise autour de -0,55 V à partir du jour 15. En ce qui concerne la cathode de PCM1a, le potentiel libre, initialement à la valeur 0,40 V, diminue au cours des deux premiers jours pour se stabiliser autour de 0,25 V jusqu'au jour 15 et ensuite, autour de 0,15 V jusqu'au jour 28. La tension de la pile PCM1a atteint une valeur stable de 0,70 V à partir du jour 8.

Cette valeur a été trouvée après 13 jours pour une PCM utilisant deux électrodes en graphite de surface 0,542 m<sup>2</sup>, dont la cathode est trempée dans l'eau de mer et l'anode enfouie dans les sédiments marins en présence de sulfures et de bactéries BSR [213]. Dans cette étude, les potentiels libres de la cathode et de l'anode étaient stables après 13 jours, respectivement à 0,30V et -0,45 V (vs. AgCl/Ag). L'analyse de la surface de l'anode durant une période de 7 mois de fonctionnement de la pile, montre un enrichissement en soufre S(0) (20 fois plus élevé que pour une anode non active) et la présence d'une couche de 200-250 µm d'épaisseur d'un biofilm riche en bactéries sulfatoréductrices type *Desulfobulbus/Desulfocapsa*. Ces bactéries sont capables de régénérer les sulfates et les sulfures à partir de la dismutation du soufre [288] (voir **Figure I.9** du chapitre I). Un enrichissement en fer dissous (Fe<sup>2+</sup>) a été aussi observé à la surface de l'anode qui est du probablement à la dissolution des minéraux sulfurés. Il a été aussi constaté qu'une limitation au niveau de la quantité de soufre présente dans l'eau interstitielle induit l'oxydation des minéraux sulfurés de forme réduite comme la mackinawite FeS et la pyrite FeS<sub>2</sub>, afin d'assurer le transfert d'électrons à l'anode. Les réactions proposées sont :



Le dépôt de soufre a été également observé sur une anode d'une pile de laboratoire utilisant le sulfure dissous comme seul donneur d'électrons [213]. Les valeurs de potentiel obtenues avec cette pile purement chimique sont similaires à celles obtenues sur le terrain ; le potentiel de l'anode diminue puis se stabilise vers -0,57 V (vs AgCl/Ag) après 6 jours.

Les courbes intensité-potentiel de l'anode de PCM1a présentées dans la **Figure III.8** montrent des allures assez linéaires qui pourraient suggérer une limitation principale par des

effets résistifs localisés au niveau de la solution électrolytique ou de la surface de l'anode. La valeur moyenne de résistance est égale à  $700 \Omega$ . Au fil du temps, les courbes se décalent vers les bas potentiels, en suivant la même tendance que le potentiel libre  $E_{\text{anode}, i=0}$  sur la figure précédente. La courbe au jour 28, avec des intensités qui commencent à diminuer, pourrait indiquer un début d'appauvrissement dans le compartiment anodique.

Les courbes intensité-potentiel de la cathode 1a présentent des allures différentes, sans composante résistive marquée, mais plutôt reliées aux phénomènes faradiques de réduction du manganèse (+IV) en manganèse (+III) ou (+II). Le déplacement en potentiel des courbes et la polarisation plus importante au jour 28 montrent qu'il y a une perte progressive du manganèse (+IV) puis (+III) au cours du temps pour donner du manganèse (+II) soluble. Cette perte du manganèse de degré d'oxydation élevé provient d'une part du fonctionnement de la pile lors du test complet (réduction électrochimique à la cathode) et d'autre part de la réduction chimique par contact avec des espèces réductrices solubles remontant du compartiment anodique et traversant la membrane de papier. Cette perte n'est pas suffisamment compensée par l'action de l'oxygène de l'air et la réoxydation du manganèse (+II) soluble sur la grille acier inoxydable semble difficile dans nos conditions.

En comparaison avec une cellule montée seulement avec du graphite en anode et une grille acier inoxydable en cathode (**Annexe 6**), les piles PCM1 (et celles qui seront présentées par la suite) présentent des caractéristiques intensité-potentiel très largement améliorées, du fait de l'utilisation du FePS et du  $\text{MnO}_x$ .

La **Figure III.9** présente les courbes tension-courant  $\Delta E=f(i)$  et puissance-courant  $P=f(i)$  de la pile PCM1a. Pour les jours 8 et 15, les caractéristiques sont très similaires, donnant des puissances maximales de  $177 \mu\text{W}$  et  $183 \mu\text{W}$  pour un courant d'environ  $500 \mu\text{A}$ . Au jour 28, la puissance maximale n'est plus que de  $100 \mu\text{W}$  à  $300 \mu\text{A}$ . Cette baisse résulte de la dégradation des performances de la cathode mais aussi de l'anode. Rappelons que la solution électrolytique du compartiment anodique n'est pas renouvelée et qu'un manque de matière facilement biodégradable pourrait être à l'origine d'un ralentissement de l'activité bactérienne.

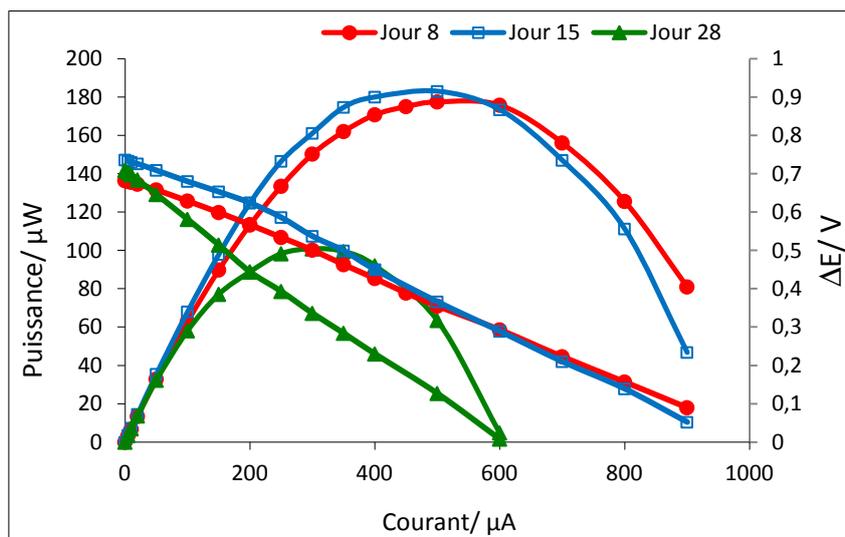


Figure III- 9 : Courbes puissance-courant et tension-courant de PCM1a

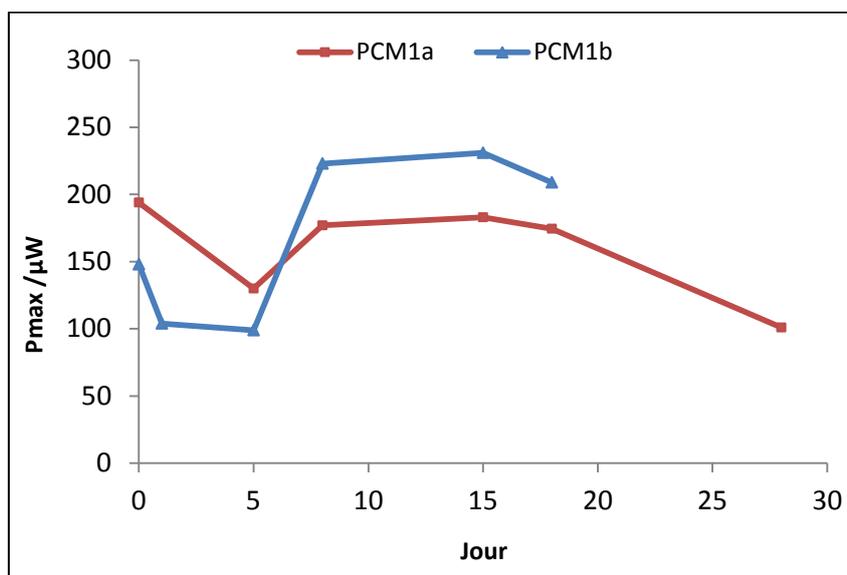


Figure III- 10 : Comparaison des puissances maximales entre PCM1a et PCM1b

Dans la **Figure III.10**, sont reportées les valeurs de  $P_{\text{max}}$  enregistrées à différents temps pour les piles PCM1a et PCM1b. Les valeurs sont assez proches, ce qui confirme la bonne maîtrise des différentes étapes de préparation d'une pile et la stabilité/reproductibilité de son fonctionnement.

La même évolution est observée, avec une diminution de  $P_{\text{max}}$  jusqu'au jour 5 puis une obtention de valeurs élevées entre le jour 7 et le jour 18, et à nouveau une diminution au-delà. La valeur  $P_{\text{max}}$  la plus élevée a été observée pour la pile PCM1b au jour 15, 231  $\mu\text{W}$  pour un courant de 500  $\mu\text{A}$ . Ces valeurs, rapportées à la surface d'anode (1,3  $\text{cm}^2$ ) ou au volume de cellule (20  $\text{cm}^3$ )

conduisent aux valeurs suivantes : densités de puissance maximales de  $\sim 12 \text{ W.m}^{-3}$  et  $1,8 \text{ W.m}^{-2}$ , et densités de courant de  $\sim 25 \text{ A.m}^{-3}$  et  $3,8 \text{ A.m}^{-2}$ .

Ces valeurs sont proches de celles rapportées dans la littérature. Ainsi, une puissance maximale de  $16,7 \text{ W.m}^{-3}$  a été atteinte avec une PCM basée sur des électrodes en feutre de graphite, des boues activées comme anolyte et un tampon phosphate comme catholyte [289].

Fan et coll. [46] ont obtenu une puissance maximale de  $2,7 \text{ W.m}^{-2}$  et une densité de courant de  $9,9 \text{ A.m}^{-2}$  en utilisant une PCM à un seul compartiment fonctionnant avec une culture bactérienne mixte, inoculée avec des eaux usées domestiques et une cathode à air en tissu de carbone avec une charge de  $0,5 \text{ mg cm}^{-2}$  de Pt.

Une puissance de  $6 \text{ W/m}^2$  a été obtenue par Pocznoi et coll. [290] avec une cellule à un seul compartiment, dans laquelle ils ont utilisé une anode en tissu de carbone avec un biofilm électroactif formé à partir de lixiviat de terreau et une cathode en graphite qui contient  $1,5 \text{ mg}$  de catalyseur Pt par  $\text{cm}^2$  et  $60 \%$  de polytétrafluoroéthylène. Les mêmes chercheurs ont développé une PCM constituée de six cellules de ce type. Cette PCM a pu générer une puissance maximale de  $8 \text{ mW}$  et un courant maximal de  $10 \text{ mA}$  avec une tension maximale de  $2,5 \text{ V}$  quand les six cellules sont connectées en série et une puissance maximale de  $10 \text{ mW}$  et un courant maximal de  $70 \text{ mA}$  quand elles sont connectées en parallèle [291].

### ***III.3.2 Caractérisations microbiologiques et physicochimiques***

Le but de ces études est de suivre l'évolution microbiologique au niveau des électrodes et de l'anolyte, et de caractériser la structure et la composition de l'anode et de la cathode par microscopie électronique à balayage et par diffraction des rayons X, après leur utilisation dans la pile.

### III.3.2.1 Caractérisations microbiologiques

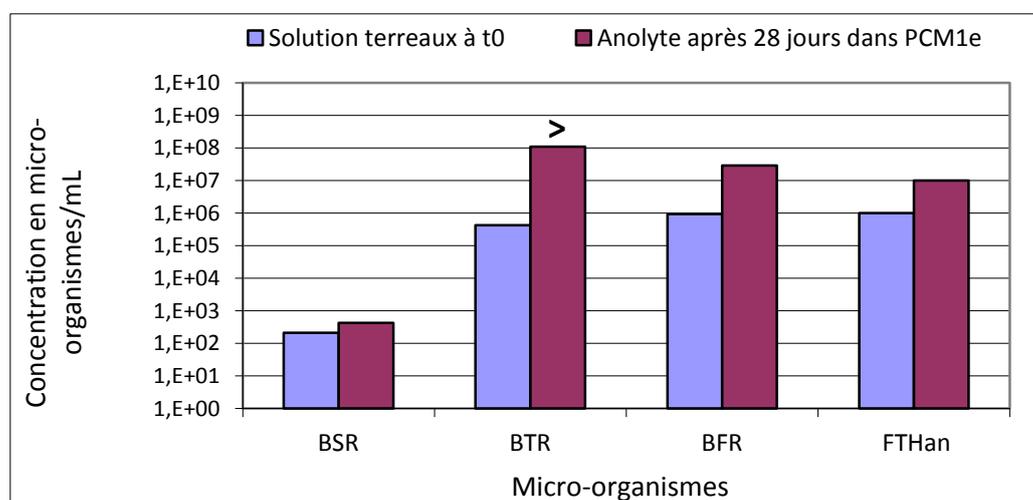
Les analyses microbiologiques ont été réalisées par la société CORRODYS. La méthode de prélèvement et la méthodologie d'analyse sont détaillées dans l'annexe 7. La liste des micro-organismes recherchés et quantifiés au niveau de l'anolyte, de l'anode et de la cathode est présentée dans le **tableau III.2**.

Anode et Anolyte	Cathode
- Flore Totale Hétérotrophe anaérobie (FTHan)	- Flore Totale Hétérotrophe aérobie (FTHa)
- Bactéries Sulfato-Réductrices (BSR)	- Bactéries Mangano-Oxydantes (BMO)
- Bactéries Thiosulfato-Réductrices (BTR)	- Bactéries Ferro-Oxydantes (BFO)
- Bactéries Ferro-Réductrices (BFR)	

**Tableau III.2** : Micro-organismes recherchés et quantifiés pour l'anode, l'anolyte et la cathode

#### - Anolyte

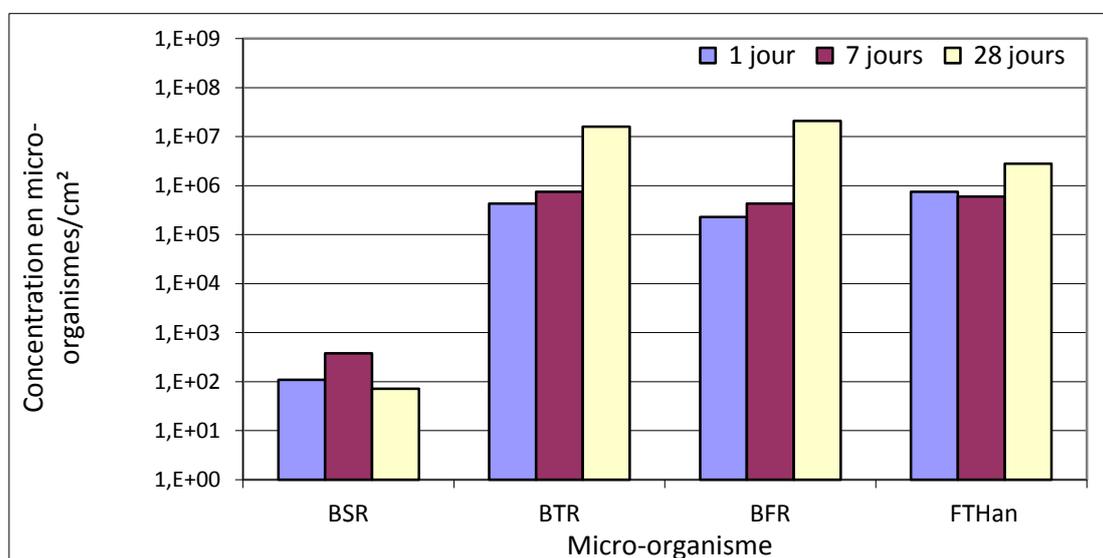
La solution de terreau constituant l'anolyte de la pile PCM1e a été analysée après 28 jours de tests (**Figure III.11**). Tous les groupes de micro-organismes anaérobies recherchés sont trouvés, avec des concentrations comprises entre  $10^7$  et  $10^8$  micro-organismes par mL pour les BTR, BFR et FTHan et une présence beaucoup plus faible pour les BSR, environ  $4 \cdot 10^2$  micro-organismes par mL. La comparaison avec une solution de terreau non incorporée dans une pile montre une augmentation notable des populations de BTR, BFR et FTHan, d'un facteur 10 à 200.



**Figure III- 11** : Concentration en BSR, BTR, BFR et FTHan dans l'anolyte. « > » :  $> 10^8$  micro-organismes par mL

### - Anode

Les analyses microbiologiques sont réalisées sur les anodes des piles PCM1c, PCM1d et PCM1e, incubées respectivement 1,7 et 28 jours. La **Figure III.12** montre que tous les groupes de micro-organismes anaérobies recherchés sont détectés à la surface des anodes. Les concentrations surfaciques en BTR, BFR et FTHan évoluent peu au début : des valeurs de quelques  $10^5$  micro-organismes par  $\text{cm}^2$  sont observées aux jours 1 et 7. En revanche, au jour 28, une augmentation de la concentration surfacique en BTR, BFR et FTHan et une diminution de la concentration surfacique en BSR sont observées. L'existence d'un environnement anoxique et un apport en composés de soufre et de fer permet de favoriser ce développement.

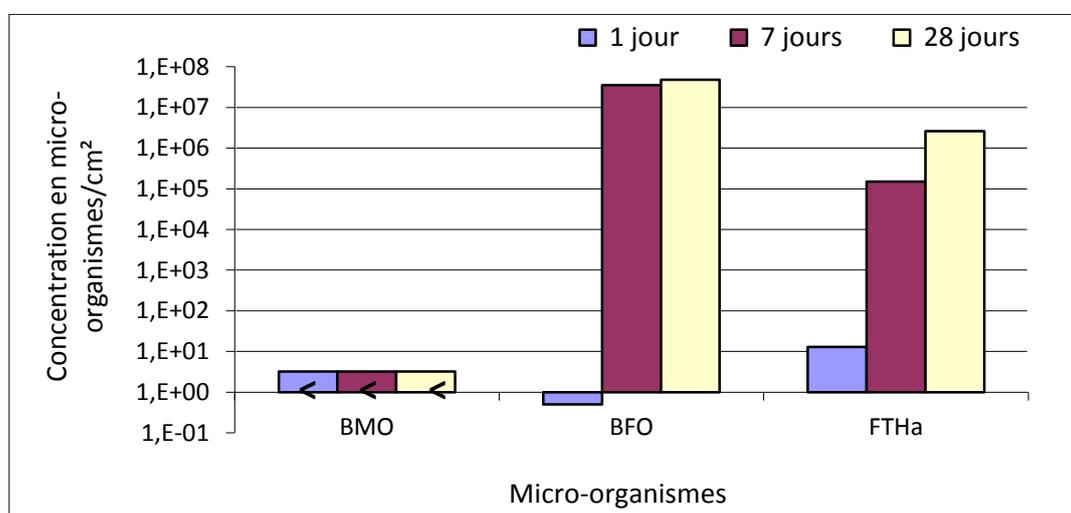


**Figure III- 12** : Concentration surfacique en BSR, BTR, BFR et FTHan à la surface des anodes des piles PCM1c, PCM1d et PCM1e

### - Cathode

Les analyses microbiologiques sont réalisées sur les cathodes des piles PCM1c, PCM1d et PCM1e, incubées respectivement 1,7 et 28 jours. La **Figure III.13** présente les concentrations surfaciques de BMO, BFO et FTHa. Après 1 jour d'incubation, peu de micro-organismes sont détectés à la surface des cathodes. La concentration en FTHa augmente avec le temps d'incubation de la pile. Nous remarquons, aux jours 7 et 28, la présence des BFO à des concentrations particulièrement élevées (entre  $10^7$  et  $10^8$  micro-organismes par  $\text{cm}^2$ ). Celles-ci

peuvent provenir de l'eau du robinet, de l'air ou du compartiment anodique. Leur prolifération au voisinage de la cathode pourrait s'expliquer par des conditions favorables à leur métabolisme : par le dessus, apport d'oxygène de l'air et par le dessous, apport d'espèces ferreuses (qui constituent leur substrat) en provenance de l'anolyte. Par contre, notre recherche des BMO (qui utilisent le manganèse (+II) comme substrat) a été négative malgré des conditions *a priori* viables puisque l'élément manganèse est présent dans le film mince de  $MnO_x$  et dans les produits de réduction générés au cours du fonctionnement de la pile. Sur une période de 28 jours, nous devons donc exclure tout fonctionnement en biocathode, comme celui présenté dans la **Figure I.6** (Chapitre I, partie I.3.5.2)



**Figure III- 13** : Concentration surfacique en BMO, BFO et FTHa à la surface des cathodes de PCM1c, PCM1d et PCM1e. « < » : <3,2 micro-organismes par  $cm^2$

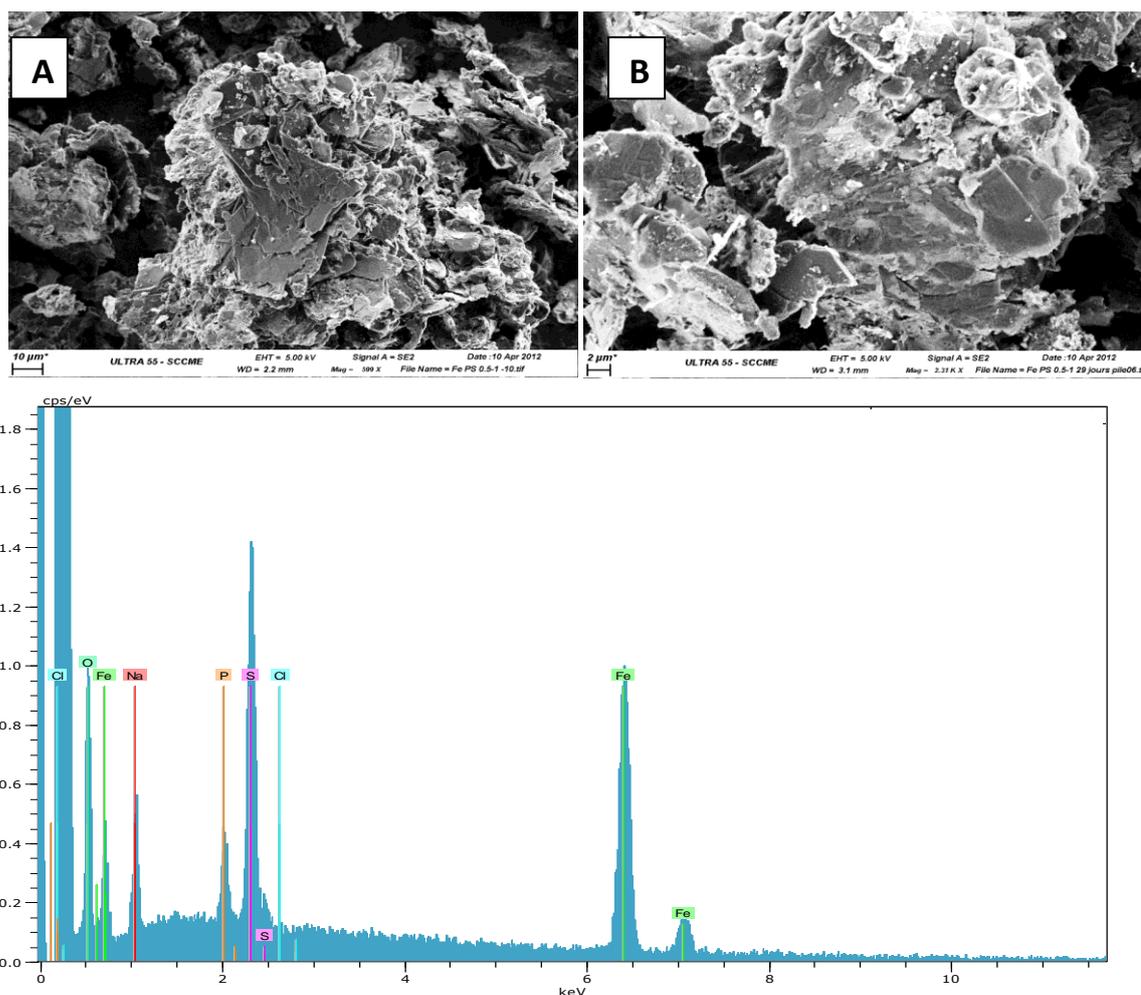
### III.3.2.2 Caractérisations physicochimiques

Afin de caractériser l'évolution des matériaux d'anode et de cathode au cours de leur utilisation dans les PCM, nous avons utilisé trois techniques d'analyse : la microscopie électronique à balayage, la technique EDS et la diffraction des rayons X.

#### - Anode FePS-graphite

Des analyses par microscopie électronique à balayage ont été réalisées sur le solide C (FePS/G, 0,25-0,5) après 29 jours de fonctionnement dans la pile PCM1f (**Figure III.14-B**). Le cliché

MEB est assez similaire à celui obtenu pour ce type d'échantillon juste après synthèse (**Figure III.14-A**). On note toujours la présence de grains de taille submicronique, déposés sur le graphite. Le spectre EDS les mêmes éléments C, P, O, Fe, S et Na, avec en plus un peu de chlore, provenant vraisemblablement de la solution de terreau. Le fonctionnement de la pile ne semble pas altérer le solide FePS, ce qui pourrait suggérer que son oxydation au cours des tests complets et sa réduction par l'action des bactéries anaérobies, s'effectuent de façon « réversible ».



**Figure III- 14** : Clichés MEB du solide C (FePS/G, 0,25-0,5) après synthèse (A) et après 29 jours de fonctionnement dans PCM1f avec son spectre EDS (B)

### - Cathode MnO<sub>x</sub>/grille d'acier inoxydable

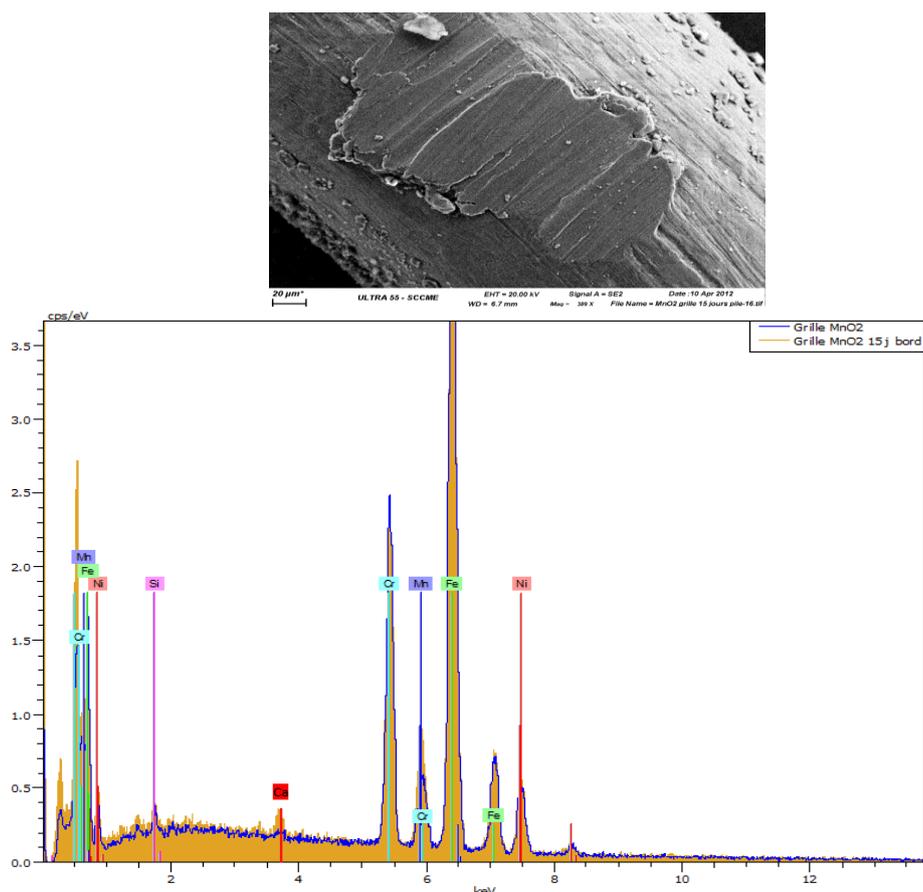
Des analyses par microscopie électronique à balayage ont permis de réaliser des clichés de la cathode MnO<sub>x</sub>/grille d'acier inoxydable après 15 jours de fonctionnement dans PCM1' (**Tableau III.3**), présenté dans la **Figure III.15**.

PCM1'	Objectif de l'étude
Anode : 18 mg du solide B (SP/G), S=1,3 cm <sup>2</sup> <b>Cathode:</b> MnO <sub>x</sub> (Q= 3,4 C) /grille d'acier inoxydable, S = 25 cm <sup>2</sup> <b>Anolyte:</b> 25 mL de solution de terreau	Caractérisations physico-chimiques (MEB-EDS) de la cathode

**Tableau III.3 :** Caractéristiques de la pile PCM1'

D'après les analyses MEB, nous constatons un changement au niveau de la morphologie du film de MnO<sub>x</sub> déposé sur l'acier inoxydable par rapport au jour 0 (Chapitre II-**Figure II.18**).

Les analyses EDS réalisées au centre et au bord de la grille, montrent une faible présence de manganèse ; on détecte essentiellement les constituants du substrat acier inoxydable, Fe, Cr, Si, et Ni, ainsi que le calcium, élément provenant de l'eau du robinet (**Figure III.15**).



**Figure III- 15 :** Cliché MEB et spectre EDS de la cathode MnO<sub>x</sub>/grille acier inoxydable après 15 jours de fonctionnement dans PCM1'

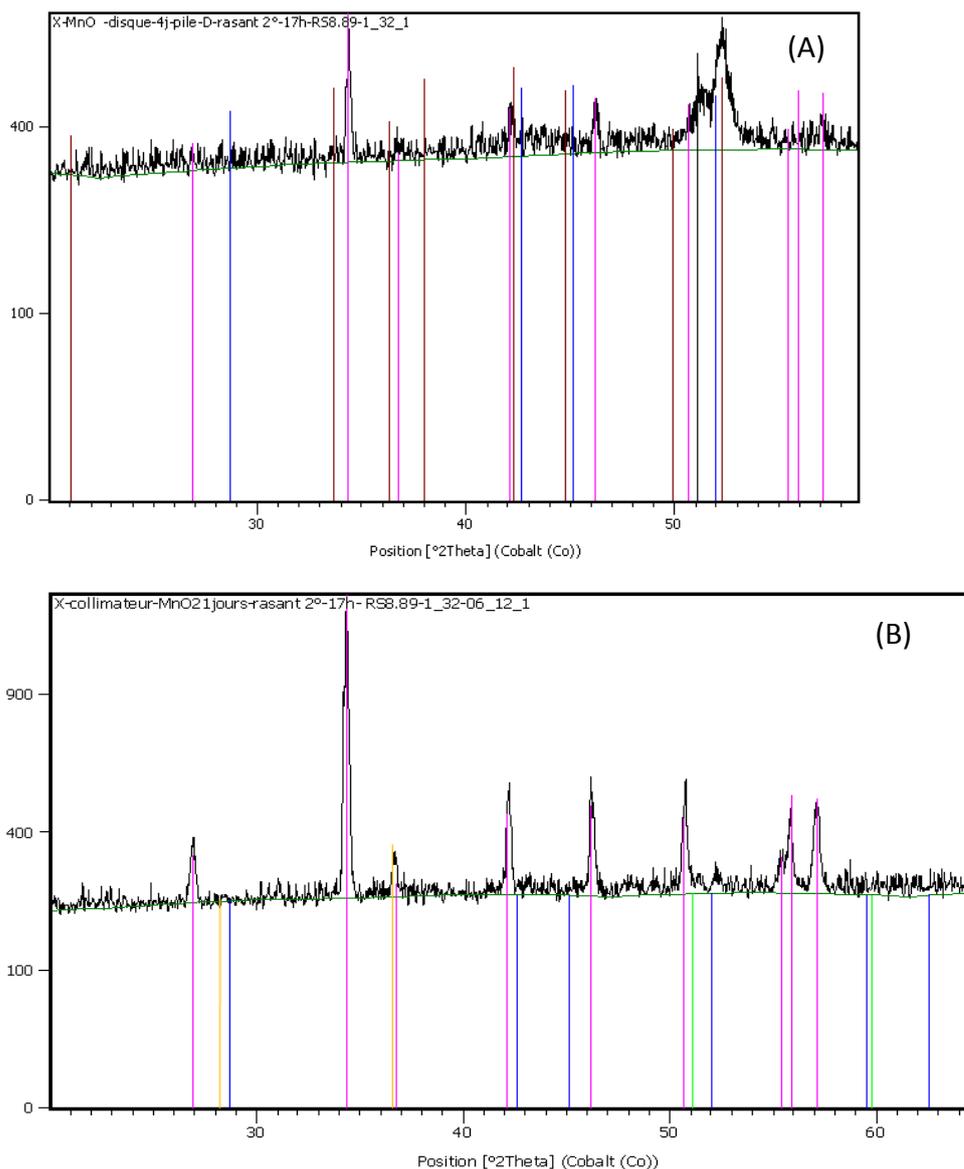
Pour faciliter les analyses par diffraction des rayons X, nous avons utilisé des disques d'acier inoxydable en remplacement des grilles pour avoir des surfaces planes, plus adaptées à la

diffraction des rayons X sous incidence rasante. De même, nous avons augmenté la quantité de  $MnO_x$  électrodéposé ; la quantité d'électricité mise en jeu pour la formation de ce composé est alors de 2 C sur une surface de  $3,14 \text{ cm}^2$ , ce qui correspond à une épaisseur du film d'environ  $1,25 \mu\text{m}$ . En période d'attente, les dépôts de  $MnO_x$  sur disques sont immergés sous un film d'eau du robinet de quelques mm. Périodiquement, des suivis de potentiel à courant nul et des impositions de courants de réduction sont effectuées afin de reproduire les tests complets qui sont réalisés dans les piles (jours 0 et 4 pour le disque qui a séjourné 4 jours et jours 0, 5, 8, 15 et 18 pour le disque qui a séjourné 21 jours). Les valeurs de potentiel à courant nul de ces deux cathodes sont présentées dans le **tableau III.3**.

Jours	0	1	2	3	4	5	6	8	9	12	13	14	15	18	19	20	21
$E_{\text{cathode, } i=0}$ 4 jours	0,37 5	0,19 9	0,18 3	0,20 5	0,17 5												
$E_{\text{cathode, } i=0}$ 21 jours	0,46 8	0,20 2	0,18 9	- -	- -	0,17 7	0,16 9	0,18 2	0,15 4	0,17 1	0,18 4	0,18 4	0,20 0	0,21 0	0,17 9	0,18 0	0,20 5

**Tableau II.3** : Valeurs de  $E_{\text{cathode, } i=0}$  au cours du temps des disques  $MnO_x$ /acier inoxydable immergés pendant 4 et 21 jours dans des conditions similaires à celle d'une pile

La **Figure III.16** présente les diffractogrammes des deux cathodes analysées. Les traits colorés dans les deux diffractogrammes correspondent aux positions des raies des composés susceptibles d'être présents (**tableau III.4**). Les raies ont été indexées à l'aide des fiches JCPDS (**annexe 3**).



**Figure III- 16** : Caractérisation DRX en incidence rasante,  $\text{Co-K}\alpha_1 = 1.78897 \text{ \AA}$  (CEA- Saclay) de deux disques de  $\text{MnO}_x$ /acier inoxydable ayant fonctionné dans des conditions similaires à celle d'une PCM ; l'un pendant 4 jours (A) et l'autre pendant 21 jours (B)

Couleur du trait	n° Fiche JCPDS	Composé
Bleu dans (A) et (B)	00-023-1239	Birnessite $\text{Mn}_7\text{O}_{13} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Marron dans (A)	00-024-0734	Hausmannite $\text{Mn}_3\text{O}_4$
Jaune dans (B)	00-044-1472	Rhodocrocite $\text{MnCO}_3$
rose magenta dans (A) et (B)	00-005-0586	Calcite $\text{CaCO}_3$
noir dans (A) et vert dans (B)	00-033-0397	$\text{Cr}_{0,19}\text{Fe}_{0,7}\text{Ni}_{0,11}$ ou acier inoxydable 304

**Tableau III.4** : Composés recherchés dans les diffractogrammes X présentés dans la **figure III.16**

Le diffractogramme obtenu du disque  $\text{MnO}_x$ /acier inoxydable après 4 jours dans des conditions similaires à celles d'une pile (**Figure II.16 (A)**) présente une raie située à  $2\theta = 52,30$  (80 %) liée à  $\text{Mn}_7\text{O}_{13}, 5\text{H}_2\text{O}$ , ce qui démontre la présence du manganèse au degré d'oxydation (+III, +IV). La calcite ( $\text{CaCO}_3$ ) qui résulte de l'évaporation de l'eau du robinet est mise en évidence par la présence des raies caractéristiques à  $2\theta = 34,28$  (100 %),  $42,01$  (14 %) et  $46,09$  (18 %). La raie à  $2\theta = 51,30$  est liée à l'acier inoxydable 304.

Le diffractogramme présenté dans la **Figure II.16 (B)** pour le disque  $\text{MnO}_x$ /acier inoxydable après 21 jours dans des conditions similaires à celle d'une pile, montre toujours la présence de  $\text{Mn}_7\text{O}_{13}, 5\text{H}_2\text{O}$  par la raie à  $2\theta = 52,30$  mais son intensité est plus faible que sur le diffractogramme précédent. On remarque l'apparition d'une raie à  $2\theta = 36,58$  (100 %) lié à  $\text{MnCO}_3$ . Cette apparition est expliquée par la précipitation des ions  $\text{Mn}^{2+}$  provenant de la réduction de la birnessite avec les ions  $\text{HCO}_3^-$  présents dans l'eau de robinet. Une formation plus importante de calcite après 21 jours est mise en évidence par l'apparition des raies supplémentaires caractéristiques de ce composé à  $2\theta = 26,80^\circ$  (12 %) ;  $50,50^\circ$  (18 %) ;  $55,30^\circ$  (5 %) ;  $55,75^\circ$  (17 %) et  $57,00^\circ$  (17 %).

## III.4 Etudes de l'influence de quelques paramètres sur la performance des PCM

### III.4.1 Conditionnement électrochimique initial de l'anode

L'objectif de cette partie est d'étudier l'influence du conditionnement électrochimique initial de l'anode FePS-graphite sur son comportement ultérieur et les performances de la pile. Nous avons considéré trois piles qui diffèrent par le prétraitement de leur anode :

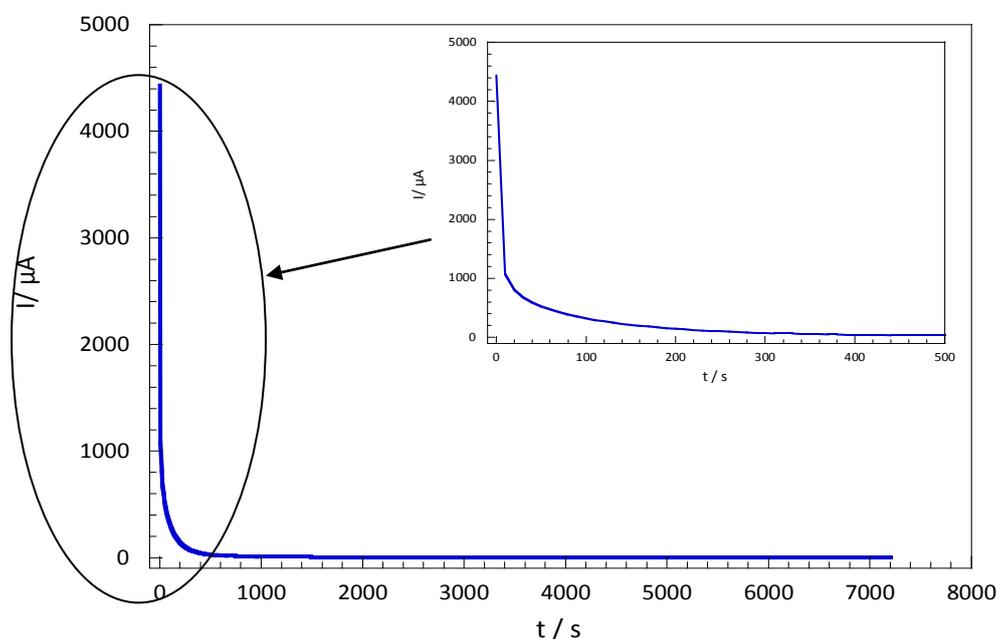
- PCM1a, pile présentée précédemment, polarisée à -1 mA pendant 500 s ; après ce traitement réducteur, le matériau devrait se présenter majoritairement sous forme réduite,  $\text{FePS}_{\text{red}}$ ,
- PCM2, pile n'ayant subi aucun conditionnement,
- PCM3, pile polarisée à 0 V pendant 2 h ; après ce traitement oxydant, le matériau devrait se présenter majoritairement sous forme oxydée  $\text{FePS}_{\text{ox}}$ .

Le **tableau III.5** résume les conditionnements électrochimiques initiaux apportés à ces 3 piles.

PCM	Procédure initiale de conditionnement à $t_0$
PCM1a	- Traitement des électrodes par polarisation : $i_{imp} = -1$ mA à l'anode pendant 500 s dans la pile (voir partie III.2.2, courbe <b>Figure III.2</b> )
PCM2	- Anode non conditionnée
PCM3	-Anode oxydée en appliquant un potentiel de 0 V pendant 2 h dans une solution $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ 0,1 mol/L, pH 7,5 en utilisant une grille d'acier inoxydable comme électrode auxiliaire et AgCl/Ag comme électrode de référence.

**Tableau III.5** : Procédures de conditionnement électrochimique des piles PCM1a, PCM2 et PCM3

La **Figure III.17** présente le chronoampérogramme obtenu au cours de l'oxydation de l'anode de la pile PCM3. Au début, on note une diminution progressive du courant, ce qui pourrait correspondre à la réaction d'oxydation  $\text{FePS}_{red} \rightarrow \text{FePS}_{ox}$  ; à partir de 500 s environ, le courant se stabilise à une valeur proche de zéro, suggérant que la réaction est terminée. Nous avons malgré tout poursuivi ce prétraitement jusqu'à 2 h pour plus d'efficacité compte tenu de possibles limitations cinétiques avec ces phases solides.



**Figure III- 17:** Courbe chronoampérométrique obtenue sur l'anode de la pile PCM3 à  $E_{imp} = 0$  V pendant 7200 s dans une solution  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  0,1 mol/L, pH 7,5

Au jour 0, nous avons effectué les mesures de  $\Delta E$  en fonction du courant pour les piles PCM1a, PCM2 et PCM3, afin de tracer les courbes puissance-courant et  $\Delta E$ -courant (**Figure III.18**).

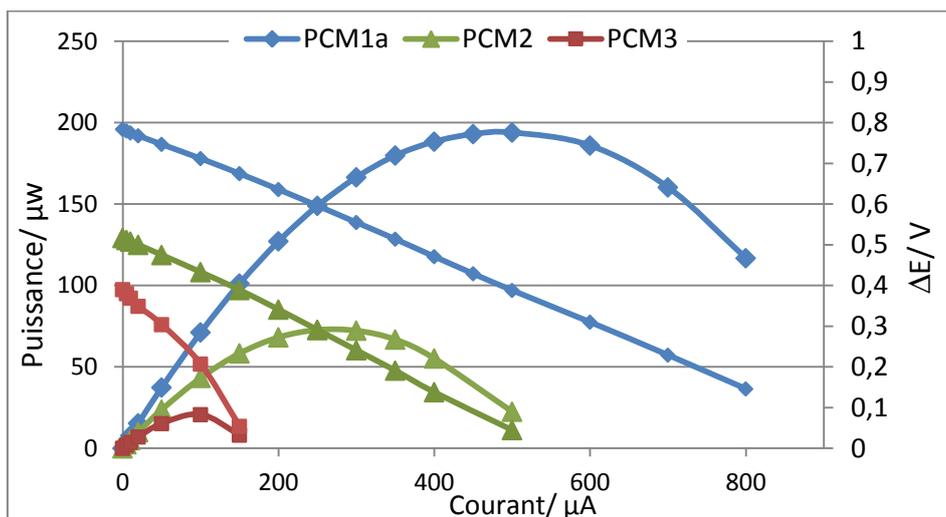


Figure III- 18 : Courbes puissance-courant et  $\Delta E$ -courant des piles PCM1a, PCM2 et PCM3 au jour 0

Le meilleur comportement électrique est obtenu avec la pile PCM1a ( $P_{\max} \sim 190 \mu W$  avec un courant de  $500 \mu A$  et un  $\Delta E = 0,39 V$ ), puis avec la pile PCM2 ( $P_{\max} \sim 73 \mu W$  avec un courant de  $250 \mu A$  et  $\Delta E = 0,291 V$ ) et enfin avec la pile PCM3 ( $P_{\max} \sim 21 \mu W$  avec un courant de  $100 \mu A$  et  $\Delta E = 0,2 V$ ).

Compte tenu que ces trois piles ne diffèrent que par la nature du conditionnement de leur anode, nous concluons que leurs performances sont liées à la quantité de  $FePS_{red}$  présente initialement.

La Figure III.19 reporte les potentiels libres de l’anode et de la cathode et la tension à courant nul mesurés à différents jours.

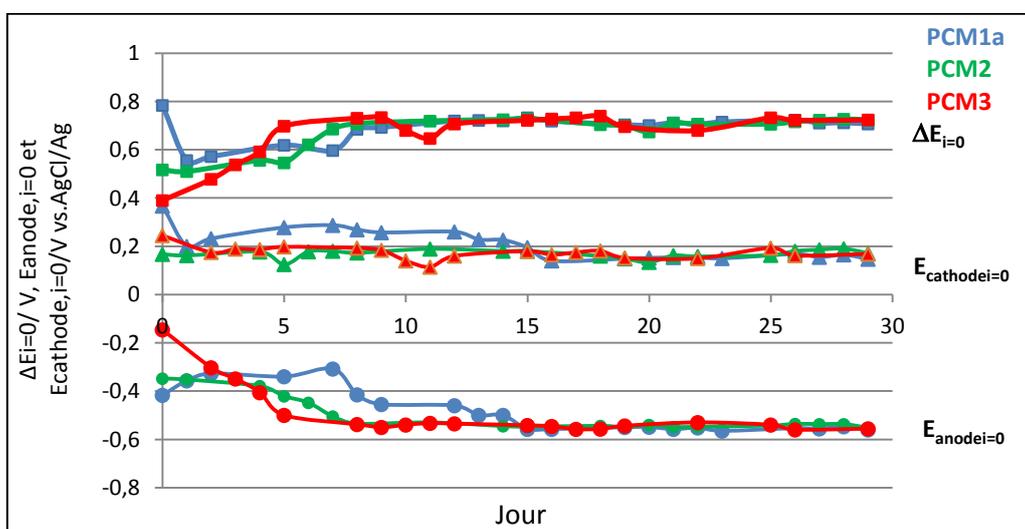
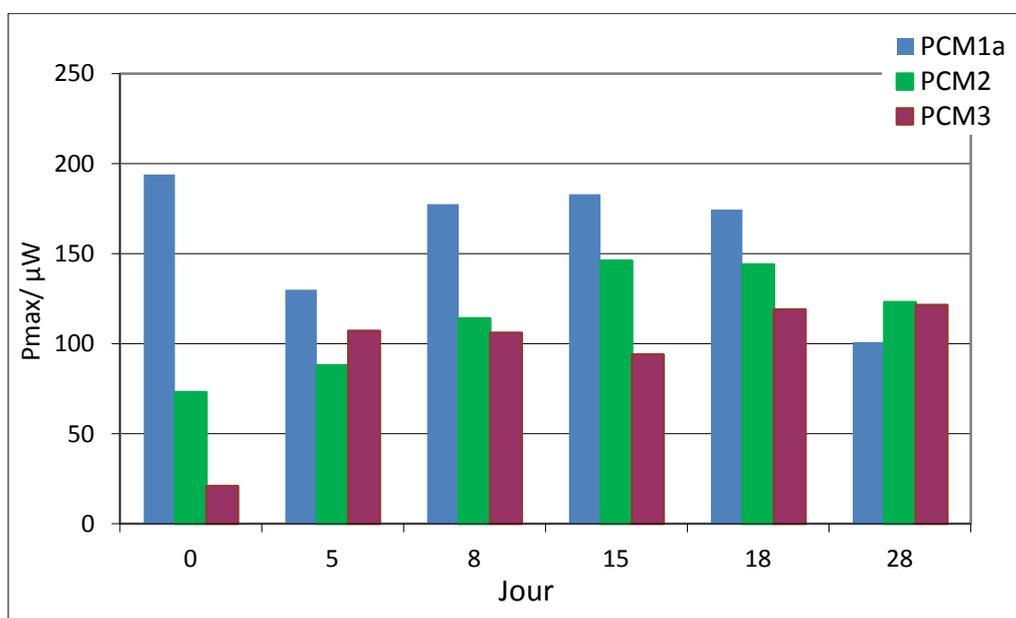


Figure III- 19 : Evolutions de  $\Delta E_{i=0}$ ,  $E_{anode,i=0}$  et  $E_{cathode,i=0}$  de PCM1a, PCM2 et PCM3 au cours du temps

Comme attendu, au jour 0, les valeurs  $E_{\text{anode},i=0}$  sont de moins en moins négatives lorsqu'on passe de MFC1a (-0,417 V) à MFC2 (-0,340 V) puis MFC3 (-0,146 V). Dès le début du suivi, le potentiel libre de l'anode de la pile PCM3 diminue. Entre le jour 2 et le jour 4, les potentiels des trois anodes sont assez proches ; au-delà, ces trois valeurs continuent de diminuer puis tendent à se stabiliser vers -0,550 V à partir du 7<sup>ème</sup> jour (PCM2 et PCM3) ou du 14<sup>e</sup> jour (PCM1a).

Concernant les évolutions des courbes  $E_{\text{cathode},i=0}$  en fonction du temps, les valeurs sont plus élevées pour la pile MFC1a au cours des premiers jours car la cathode a été polarisée initialement à +1 mA pendant 500 s car elle sert d'électrode auxiliaire au cours de l'activation de l'anode. Les valeurs sont assez proches pour les deux autres piles, PCM2 et PCM3. A partir de 14 jours, les trois cathodes présentent des valeurs similaires, environ 0,150 – 0,200 V. La tension à courant nul  $\Delta E$  se stabilise entre 0,700 et 0,750 V à partir du jour 8 pour les trois piles.

Les valeurs de la puissance maximale  $P_{\text{max}}$  mesurées au cours du temps sont présentées dans la **Figure III.20**.



**Figure III- 20** : Histogramme puissance max -jour des piles PCM1a, PCM2 et PCM3

Une amélioration nette des performances des deux piles PCM2 et PCM3 intervient rapidement; ceci est d'autant plus vrai pour la pile PCM3 pour laquelle la puissance maximale passe de 21 µW au jour 0 à 107 µW au jour 5, et tend à se stabiliser ensuite. Le meilleur comportement global est obtenu avec la pile PCM1a dont la puissance reste au dessus de 170 µW

sur une période d'au moins 10 jours. La pile PCM2 atteint pratiquement une puissance de 150  $\mu$ W. Au jour 28, les trois piles présentent des valeurs de puissance assez proches, environ 100-120  $\mu$ W.

Les courbes intensité-potentiel aux jours 0, 8 et 18 de l'anode et de la cathode de PCM1a, PCM2 et PCM3 données dans la **Figure III.21**, permettent d'apprécier l'origine de l'amélioration des piles. Les courbes I-E des cathodes présentent un infléchissement de la réponse et éventuellement un décalage de potentiel vers le bas. Ces évolutions restent assez limitées mais elles apportent un effet défavorable sur les performances de la pile ; on retrouve ici la perte de matière cathodique efficace au cours du temps, problème soulevé dans le paragraphe précédent. Suite au conditionnement, l'anode de PCM1 présente dès le départ un fonctionnement assez bon, lequel devient optimal au bout de quelques jours, suite au décalage de potentiel cathodique, d'environ 0,1V. Pour les deux autres piles, l'amélioration du comportement prend un peu plus de temps. On peut noter, pour PCM3, un décalage de potentiel assez important, d'environ 0,4 V. Au jour 28, les caractéristiques I-E des anodes PCM1a et PCM2 sont similaires et sont un peu plus élevées que celle de l'anode PCM3. Les allures linéaires observées indiquent que la ou les réactions anodiques s'opèrent sous contrôle de transport d'espèces ; la pente plus faible observée pour PCM3 témoigne d'une résistance à l'anode légèrement plus élevée dans ce cas, qui pourrait être liée à une surface électroactive un peu plus petite ou un blocage un peu plus significatif de l'interface par la fraction solide de l'anolyte. Finalement, quelque soit le conditionnement initial, toutes les anodes FePS atteignent après quelques jours les mêmes performances.

Ces résultats montrent qu'il n'y a aucune précaution à respecter pour mettre en œuvre la matière anodique FePS-graphite : celle-ci peut être préparée à l'avance, stockée et déposée sans précaution particulière.

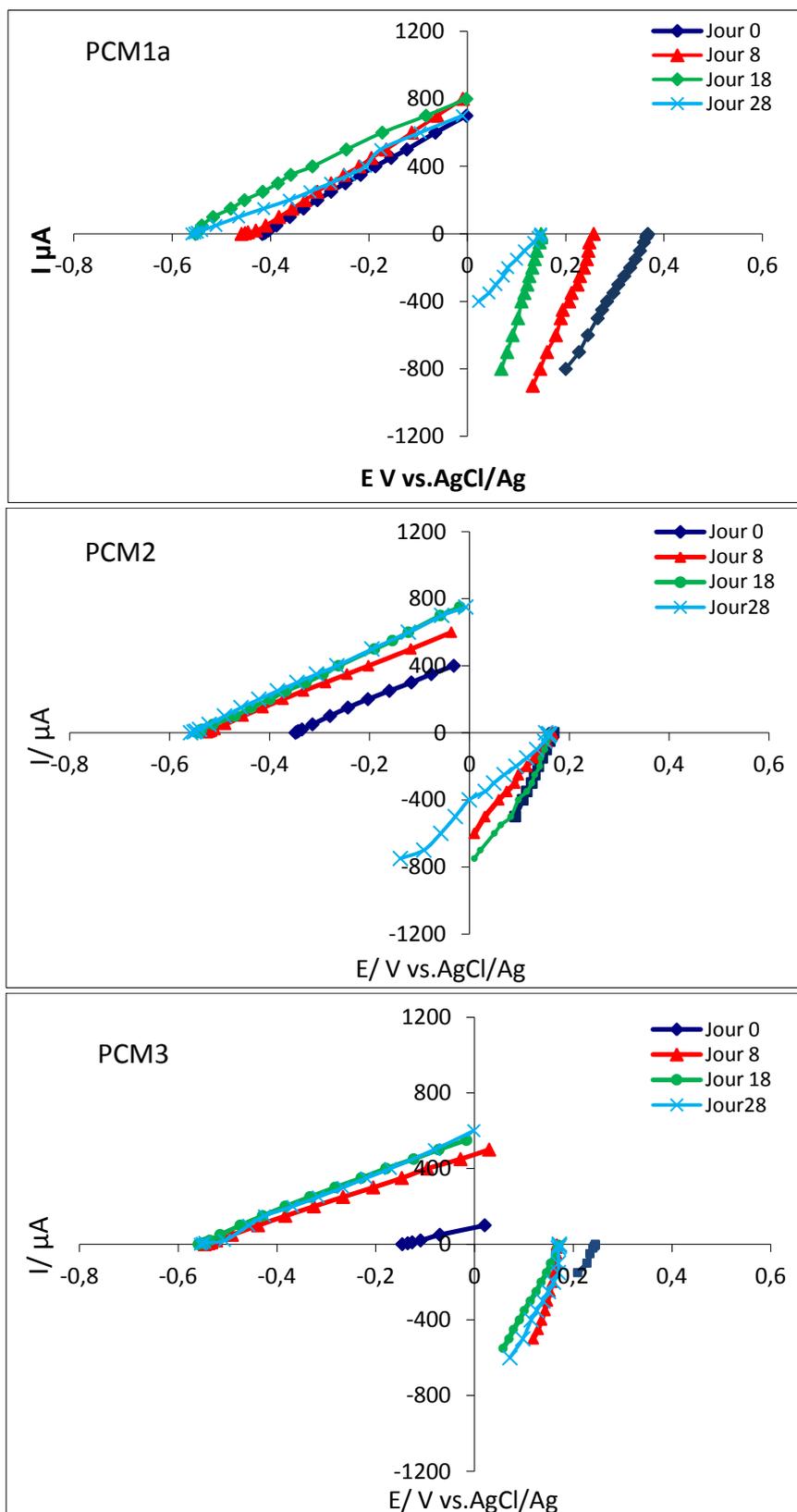
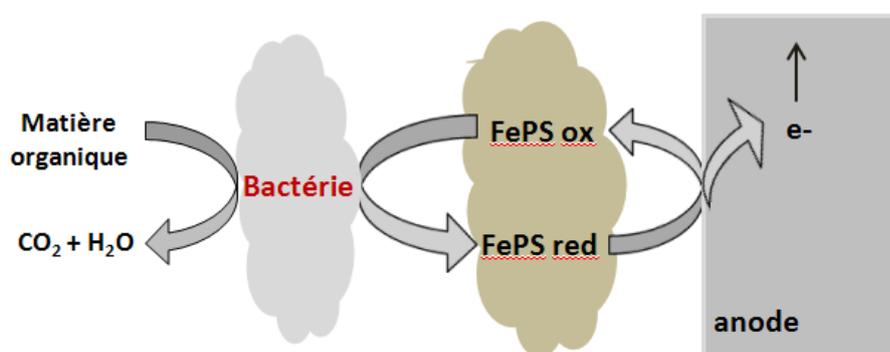


Figure III- 21 : Courbes courant-potentiel des électrodes des piles PCM1a, PCM2 et PCM3 aux jours 0, 8, 18 et 28

Le maintien ou l'amélioration des performances au cours du temps impliquent qu'une activité bactérienne intervienne dans les PCM pour réduire  $FePS_{ox}$  en  $FePS_{red}$ . Le stockage à l'air

du FePS-graphite provoque l'oxydation partielle ou complète du fer(+II) en fer(+III) et des composés soufrés de bas degré d'oxydation (sulfures et polysulfures) en composés plus oxydés portant des liaisons soufre-oxygène (thiosulfate, sulfite, sulfate, ...). Ces composés oxydés  $\text{FePS}_{\text{ox}}$  peuvent être utilisés comme accepteurs d'électrons pour la dégradation de la matière organique par les bactéries identifiées précédemment, BTR, BFR et BSR. Le transfert d'électrons peut être direct ou indirect, via des intermédiaires rédox solubles. Les composés résultants  $\text{FePS}_{\text{red}}$ , s'ils sont en contact à l'anode, sont oxydés électrochimiquement en  $\text{FePS}_{\text{ox}}$  au cours des tests complets de la pile (décharge).

Le schéma de la **Figure III. 22** résume le fonctionnement anodique avec FePS-graphite.



**Figure III.22** : Schéma du mécanisme de fonctionnement anodique avec le composé FePS-graphite

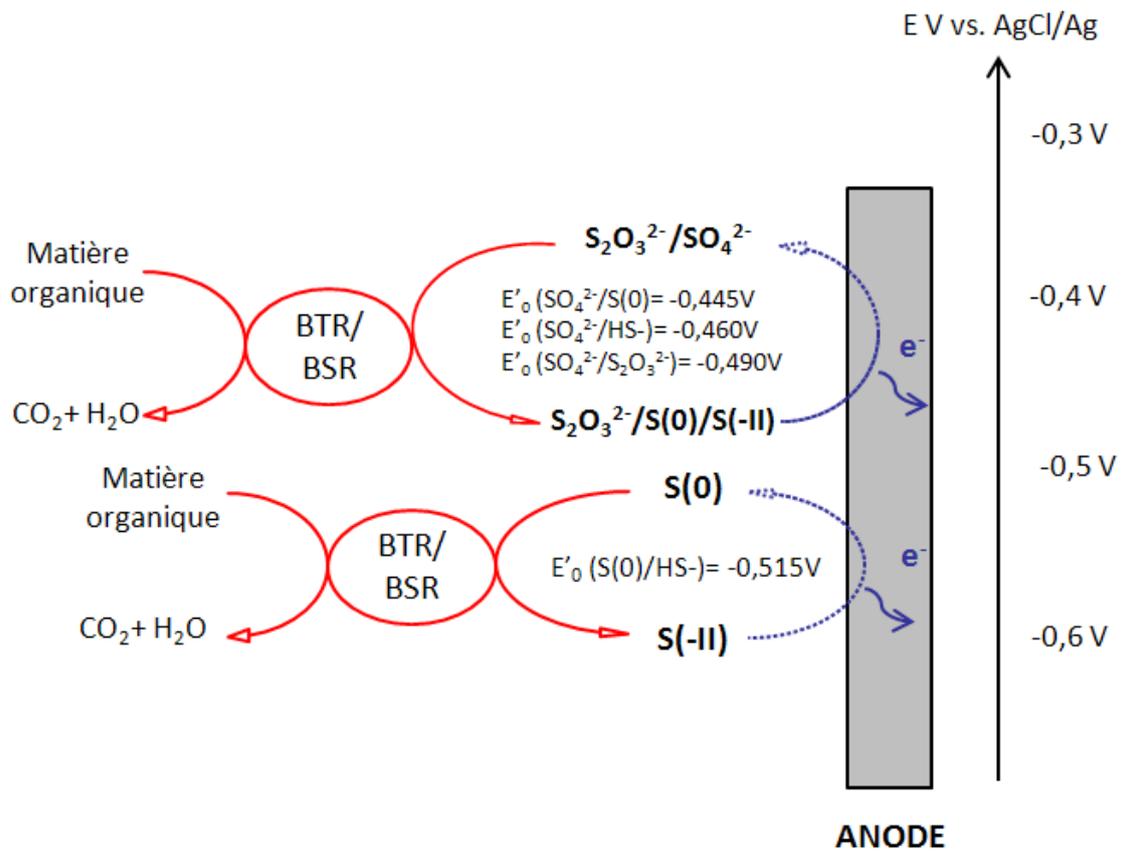
La diminution progressive de  $E_{\text{anode},i=0}$  indique que les systèmes rédox impliqués dans le cycle d'oxydoréduction  $\text{FePS}_{\text{ox}} \leftrightarrow \text{FePS}_{\text{red}}$  sont constitués d'espèces de degré d'oxydation de plus en plus bas.

Les deux éléments susceptibles de contribuer à ce cycle rédox sont le soufre et, dans une moindre mesure, le fer. Par contact du FePS avec l'air, des espèces soufrées de degré +VI (sulfate,  $\text{SO}_4^{2-}$ ), +IV (sulfite,  $\text{SO}_3^{2-}$ ), ou +II (thiosulfate,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ , degré d'oxydation global) peuvent être formées, par oxydation (partielle) des espèces de degré -II / 0, initialement présentes dans le FePS juste après synthèse. En ce qui concerne le fer, c'est sous sa forme ferrique qu'il est stable en présence d'oxygène. Dans les conditions anoxiques/réductrices imposées par l'activité bactérienne dans le compartiment anodique, ces différentes formes oxydées vont être converties en des composés de degrés d'oxydation plus faibles, la progression de ces réactions étant révélée par la

décroissance du potentiel de l'anode. Il est probable qu'interviennent des couples tels que S(+VI)/S(+IV), S(+IV)/S(+II), S(0)/S(-II), Fe(+III)/Fe(+II)-Fe(+III) ou Fe(+II)-Fe(+III)/Fe(+II). En s'appuyant sur les valeurs de potentiel rédox des systèmes du soufre et du fer indiquées dans la bibliographie (tableau I.5 et I.6 du chapitre I), on considèrera dans cette étude les couples et les valeurs de potentiel à pH~7 :  $\text{HSO}_3^-/\text{HS}^-$  (-0,360 V),  $\text{SO}_4^{2-}/\text{S}$  (-0,445 V),  $\text{H}_2\text{S}_2/2\text{H}_2\text{S}$  (-0,445 V),  $\text{SO}_4^{2-}/\text{HS}^-$  (-0,460 V) et  $\text{SO}_4^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  (-0,490 V) pour le système soufre et Fe(+III)/RV( $\text{SO}_4^{2-}$ ) (-0,300 V),  $\gamma\text{FeOOH}/\text{RV}(\text{SO}_4^{2-})$  (-0,375 V) pour le système fer. Ces couples ont été déjà suggérés par Sun et coll. [292], qui ont proposé l'intervention de l'oxydation des sulfures à la surface de l'anode dans leurs PCM, en  $\text{S}^0$  et  $\text{S}_n^{2-}$ .  $\text{S}_n^{2-}$  est ensuite oxydé, soit électrochimiquement en  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  et  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ , soit par les bactéries sulfo-oxydantes (BSO), en  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  et  $\text{SO}_4^{2-}$ .

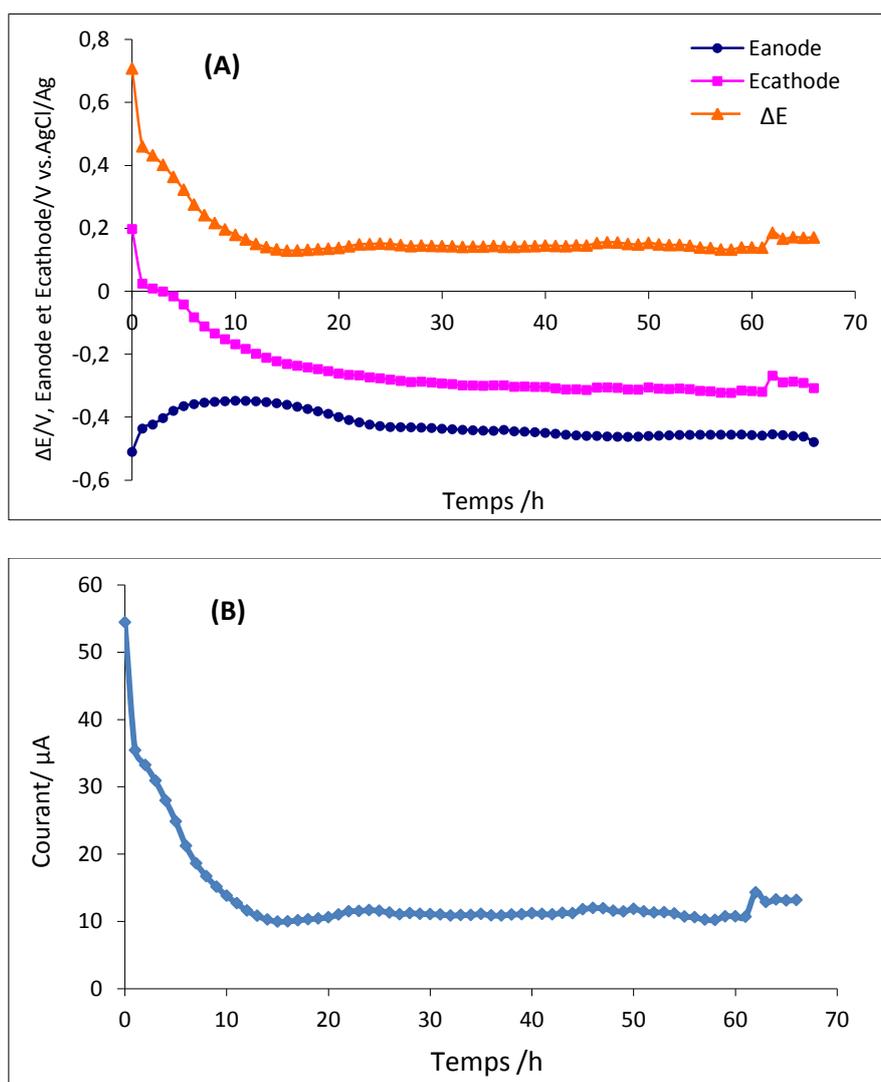
Après quelques jours, nous obtenons une stabilisation du potentiel libre  $E_{\text{anode},i=0}$  à environ -0,55 V. Cette stabilisation indique que l'anode est alors contrôlée électrochimiquement par un système rédox bien défini. Dans ce domaine particulièrement réducteur, les couples rédox possibles sont S(0)/S(-II) dont le potentiel rédox est -0,515 V [210, 293, 294] et éventuellement le système Fe(+III)/Fe(+II)-Fe(+III), par exemple  $\alpha\text{-FeOOH}/\text{rouille verte sulfatée RV}(\text{SO}_4^{2-})$  dont le potentiel rédox est -0,585 V [226].

La **Figure III.23** présente une proposition de réactions biologiques-chimiques et électrochimiques qui peuvent intervenir au niveau de l'anode de nos PCM.



**Figure III.23** : Schéma des réactions anodiques proposées entre les composés de soufre et les bactéries à la surface de l'anode (.....→ Réaction électrochimique, —→ Réaction bactérienne)

Après 30 jours, nous avons réalisé une décharge de la pile PCM1a en insérant dans le circuit une résistance externe égale à 13 kΩ. Nous avons enregistré les valeurs de ΔE, E<sub>anode</sub> pendant 66 heures puis nous avons déduit E<sub>cathode</sub> et le courant résultant (I = ΔE / R). Les résultats obtenus sont présentés dans la **Figure III.24**.



**Figure III.24** : Evolutions de  $\Delta E$ ,  $E_{anode}$  et  $E_{cathode}$  en fonction du temps au cours de la décharge de la pile PCM1a sur une résistance externe de  $13\text{ K}\Omega$  (après 30 jours de tests) **(A)** et évolution correspondante du courant **(B)**

Au cours de la décharge, le potentiel de la cathode chute vers des potentiels négatifs pour se stabiliser entre  $-0,260$  et  $-0,320\text{ V}$  après 20 heures de décharge. Cette évolution du potentiel est liée principalement à la réduction totale du manganèse (+III,+IV) restant en manganèse (+II), et donc c'est l'acier inoxydable qui prend le rôle de la cathode en fin de décharge. Les valeurs de courant obtenues au cours de la décharge sont faibles (le courant se stabilise à environ  $10\text{ }\mu\text{A}$  après 10 heures de décharge). Ces faibles valeurs de courant sont la conséquence de la dégradation du comportement électrochimique de la cathode après 30 jours de fonctionnement dans la pile. En revanche, l'anode conserve une performance satisfaisante. Cela est expliqué par la

stabilisation de son potentiel vers des valeurs plus basses (le potentiel se stabilise après 10 heures de décharge entre -0,420 et -0,478 V).

### III.4.2 Influence de la température

Il a été montré dans la littérature que les performances des piles à combustible microbiennes sont fortement influencées par la température [142, 200, 295] : une augmentation de température conduit à une augmentation de puissance générée par la PCM. Dans cette étude, nous avons testé trois températures 4°C, 20°C et 36°C, tout en maintenant identiques les autres paramètres et le conditionnement des piles. Le **tableau III.5** présente les caractéristiques des piles montées et indique la température imposée à chaque pile.

PCM utilisées dans l'étude		Température imposée
<b>Anode:</b> 18 mg du solide C (FePS/G, 0,25-0,5), S = 1,3 cm <sup>2</sup> <b>Cathode:</b> MnOx (Q= 3,4 C) /grille acier inoxydable, S = 25 cm <sup>2</sup> <b>Anolyte:</b> 25 mL de solution de terreau	PCM4	4°C
	PCM1a	20°C
	PCM5	36°C

**Tableau III.5** : Caractéristiques des piles et température imposée à chaque pile

Après la procédure d'activation (anode polarisée à -1 mA pendant 500s, T ambiante), les piles PCM4 et PCM5 sont portées à leur température de consigne, 4°C et 36°C respectivement. Après 20 minutes, le premier test complet est réalisé (jour 0).

La **Figure III.25** présente les évolutions de  $E_{\text{anode},i=0}$ ,  $E_{\text{cathode},i=0}$  et  $\Delta E$  en fonction du temps. Pour la pile PCM5,  $E_{\text{anode},i=0}$  tend à se stabiliser assez rapidement à des potentiels compris entre -0,500 et -0,600 V ; l'anode de PCM1a n'atteint ces valeurs qu'après une douzaine de jours. Cette différence peut être expliquée par une activité bactérienne plus importante à 36°C qui restaure plus rapidement le(s) système(s) rédox de plus bas potentiel(s). Par contre, cette activité bactérienne semble notablement perturbée pour la pile PCM4 maintenue à 4°C ; en effet, le potentiel libre de l'anode continue de remonter au-delà du jour 2 pour se stabiliser à des potentiels compris entre -0,260 et -0,350 V, c'est-à-dire à des valeurs de potentiel plus élevées que pour les deux autres piles. On admet donc que la faible température imposée induit un fort ralentissement de l'activité bactérienne qui ne peut plus régénérer efficacement FePS<sub>réd</sub> (bas

potentiel) après les tests complets et ne peut plus compenser les entrées d'air dans la cellule. Notons que ces entrées d'air sont plus importantes à cette température car la solubilité du dioxygène dissous est plus importante à basse température. En conséquence, on se retrouve avec un compartiment anodique qui n'est que légèrement réducteur et dans ces conditions, une évolution de la flore microbienne peut intervenir. On peut ainsi envisager qu'il ne resterait que des bactéries capables de cycliser les systèmes rédox de plus hauts potentiels. Dans le cas des bactéries ferro-réductrices, il y a la possibilité d'envisager l'intervention du système rédox  $\text{Fe}(+III)/\text{RV}(\text{SO}_4^{2-})$  dont le potentiel rédox est  $-0,300 \text{ V}$  [224].

Pour les trois cathodes, hormis un passage à un plus bas potentiel pour PCM5, les valeurs de potentiels demeurent assez proches, indiquant un effet très peu marqué de la température. A partir de ce résultat, il est difficile de conclure sur la nature du régime de fonctionnement de la cathode, mais on peut supposer qu'une activité biocatalytique par des bactéries mangano-oxydantes aurait été davantage affectée par la température. Cette affirmation rejoint les analyses microbiologiques qui ont conclu à l'absence de BMO sur les cathodes des piles PCM1c, PCM1d et PCM1e.

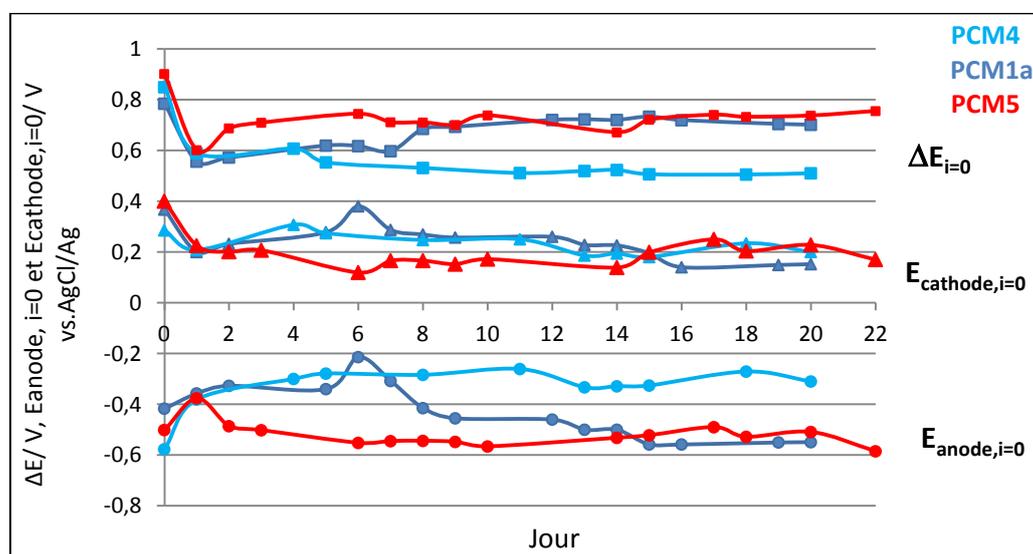
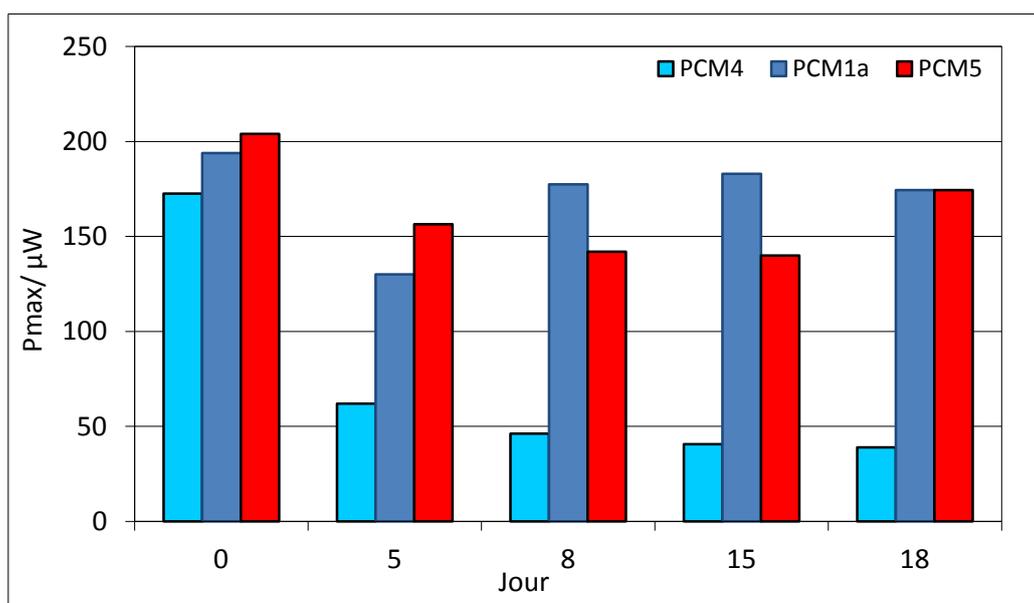


Figure III- 25 : Evolutions de  $\Delta E_{i=0}$ ,  $E_{anode, i=0}$  et  $E_{cathode, i=0}$  de PCM1a, PCM4 et PCM5 au cours du temps

La Figure III.26 présente une comparaison des puissances obtenues avec les piles PCM1a, PCM4 et PCM5 au cours du temps.



**Figure III- 26** : Histogramme Pmax-jour pour les piles PCM4, PCM1a et PCM5

Au jour 0, les puissances obtenues pour les trois piles sont plus au moins comparables, ce qui s'explique par le conditionnement initial et le stockage très court à la température de consigne (20 mn). Peu après, une décroissance progressive des valeurs  $P_{max}$  de la pile PCM4 est observée. Les piles PCM1a et PCM5 présentent globalement des performances comparables, en terme de puissance maximale.

Les courbes intensité-potentiel de la **Figure III.27** confirment ces résultats : les performances de la pile PCM4 sont limitées par l'anode qui ne débite qu'un courant de 200  $\mu A$  autour de 0 V et on obtient des pseudo-droites I-E avec des pentes environ deux fois plus faibles dès les premiers jours. Cette augmentation de la résistance interne de la cellule à 4°C peut être reliée en partie à la diminution de la conductivité ionique de l'anolyte [200]. La réponse de la cathode à cette température reste au-dessus de 0,2 V car celle-ci est moins mise à contribution au cours des tests complets du fait des plus faibles courants. Pour la cathode de PCM5, les courbes intensité-potentiel montrent que celle-ci se polarise plus rapidement que les deux autres cathodes ; visuellement, nous avons observé la formation rapide de calcite sur la surface de la cathode du fait de l'évaporation plus importante de l'eau à 36°C.

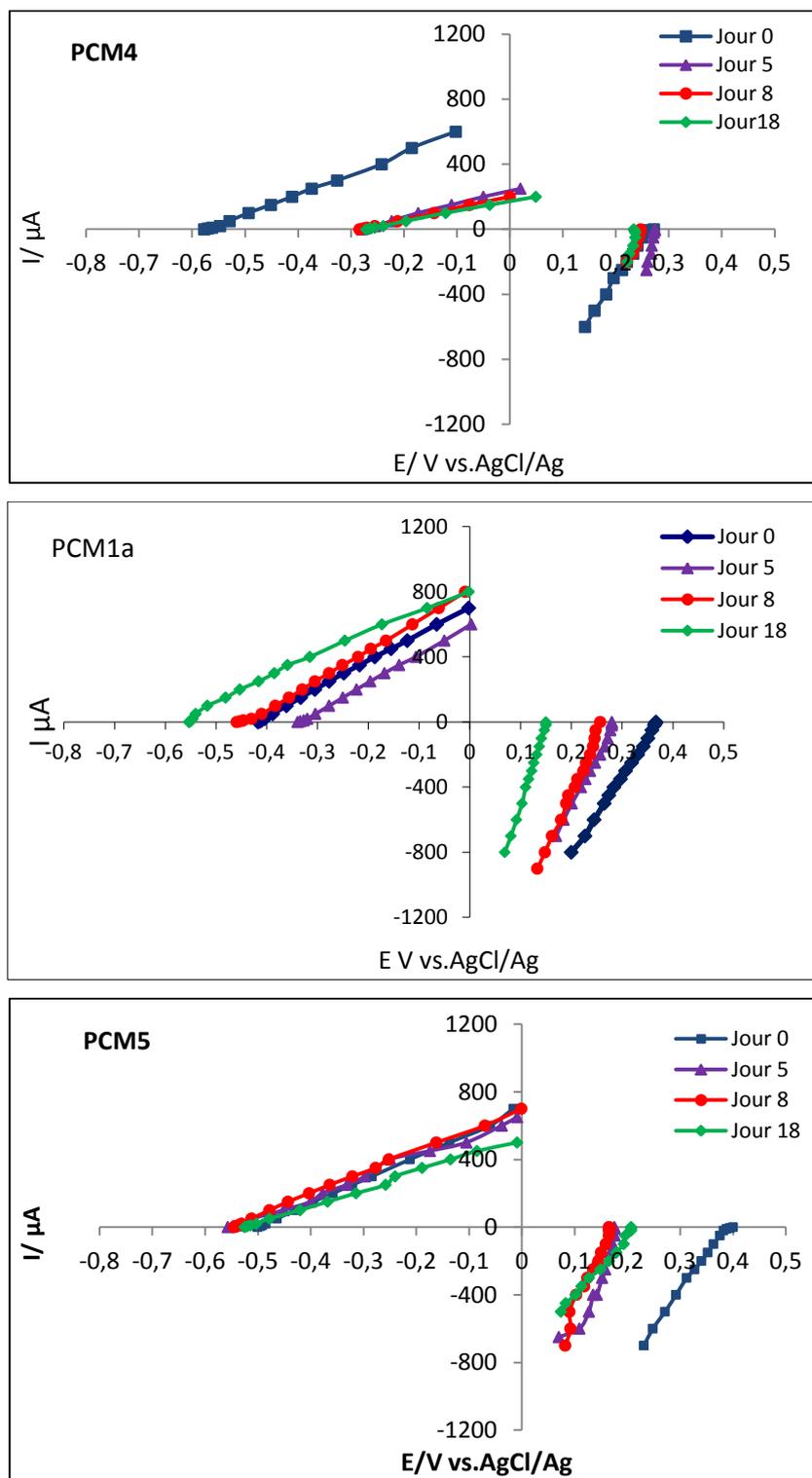


Figure III- 27 : Courbes intensité-potential des électrodes des piles PCM4, PCM1a et PCM5

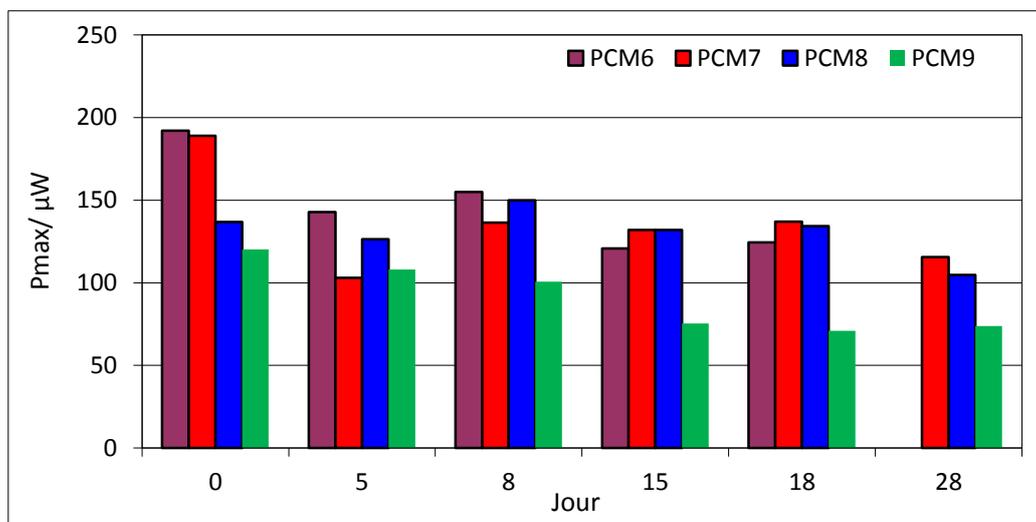
### III.4.3 Rapport molaire $Fe^{2+}/HS^-$ de l'anode

Dans cette partie, nous nous intéressons à l'influence de la composition des solides FePS sur les performances des piles montées avec ces matériaux anodiques. Nous utilisons les trois solides anodiques C\* (FePS/G, 0,25-0,5), D (FePS/G, 0,5-0,5) et E (FePS/G, 1-0,5) qui avaient été caractérisés et analysés par voltampérométrie cyclique dans le chapitre II. Nous y ajoutons ici un quatrième solide G (FePS/G, 0,25-1) dont la préparation est détaillée dans l'**annexe 5**. Ces quatre solides présentent des rapports molaires  $Fe^{2+}/HS^-$  différents ; le **tableau III.6** présente les caractéristiques des piles étudiées.

PCM utilisées dans l'étude		Composés anodiques utilisés dans l'étude
<b>Anode:</b> 18 mg du solide anodique, S = 1,3 cm <sup>2</sup> <b>Cathode:</b> MnO <sub>x</sub> (Q= 3,4 C) /grille acier inoxydable, S = 25 cm <sup>2</sup> <b>Anolyte:</b> 25 mL de solution terreau, pH~7	PCM6	G (FePS/G, 0,25-1)
	PCM7	C* (FePS/G, 0,25-0,5)
	PCM8	D (FePS/G, 0,5-0,5)
	PCM9	E (FePS/G, 1-0,5)

**Tableau III.6 :** Caractéristiques des piles étudiées

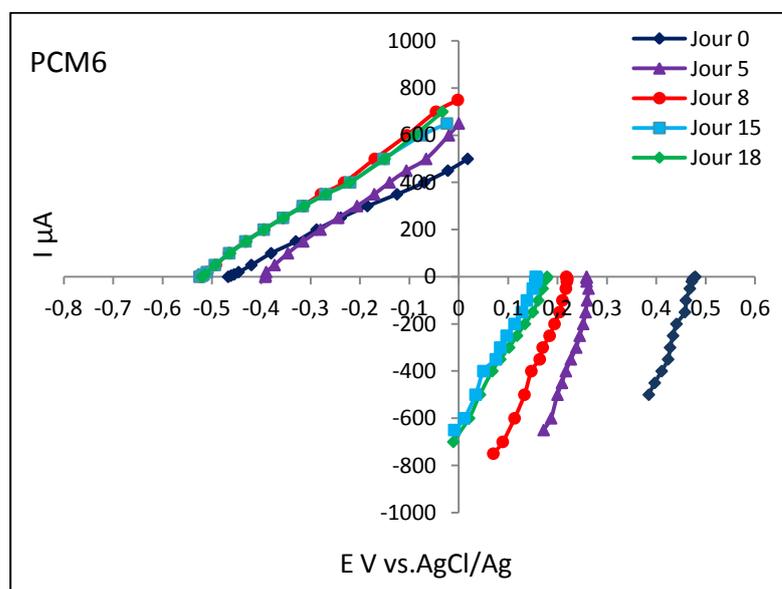
La **Figure III.28** montre les puissances maximales obtenues pour les piles PCM6, PCM7, PCM8 et PCM9. Les valeurs de puissances des piles PCM6, PCM7 et PCM8 sont assez proches. Par contre, pour la pile PCM9, des puissances plus faibles sont observées.



**Figure III- 28 :** Histogramme  $P_{max}$ -Jour des piles PCM6, PCM7, PCM8 et PCM9

Les courbes courant-potentiel présentées dans la **Figure III.29**, montrent que le potentiel libre des quatre anodes remonte du jour 0 au jour 5 puis redescend vers des potentiels plus bas (entre -0,5 et -0,6 V). Cette évolution, liée à l'activité bactérienne, a déjà été constatée précédemment (cas de la pile PCM1a) et se confirme ici.

Les anodes des piles PCM6, PCM7 et PCM8 présentent des réponses assez proches, avec notamment une intensité de courant de l'ordre de 600  $\mu\text{A}$  à 0 V. Une similitude de comportement électrochimique avait déjà été constatée dans le chapitre II pour l'ensemble des composés FePS, quel que soit le rapport entre les quantités de fer et de soufre présentes. L'hypothèse qu'une faible partie seulement du dépôt est mise en jeu lors de l'oxydation avait été avancée pour justifier ce résultat. L'anode de la pile PCM9 est moins performante que les trois autres, puisqu'on est plutôt autour de 400  $\mu\text{A}$  à 0 V. Ce moins bon comportement pourrait être lié à la présence de vivianite qui perturberait les échanges entre le dépôt fer/soufre et le collecteur anodique de courant. La teneur en vivianite doit être plus élevée dans le matériau anodique de la pile PCM9 car la quantité de fer par rapport au soufre est plus importante.



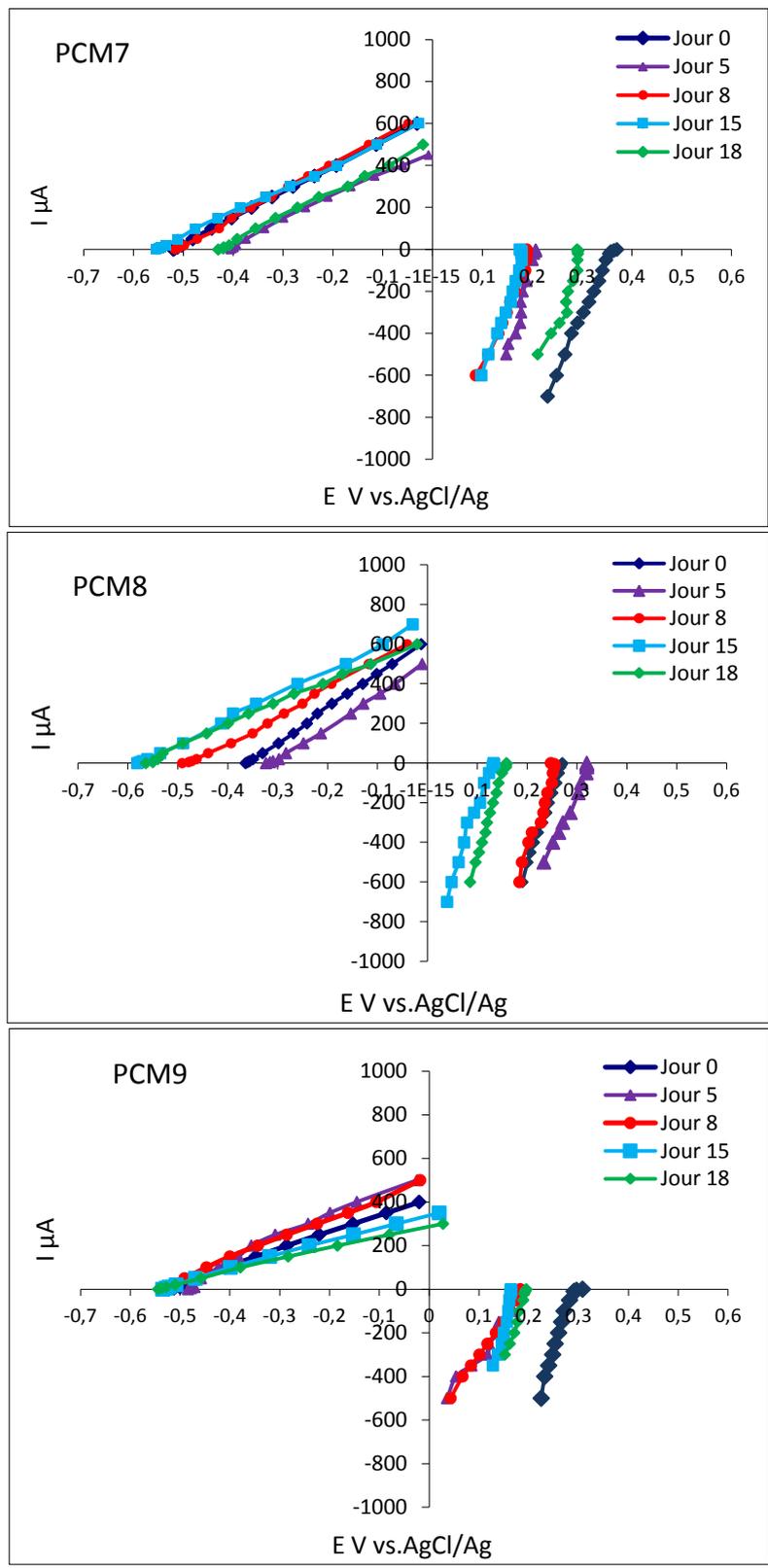


Figure III- 29 : Courbes intensité-potential des électrodes des piles PCM6, PCM7, PCM8 et PCM9 au cours du temps

### III.4.4 Surface d'anode

Les courbes intensité-potentiel que nous avons obtenues jusqu'à maintenant montrent que la polarisation est plus importante pour l'anode que pour la cathode. Ceci nous laisse penser qu'un gain de puissance pourrait être obtenu en augmentant la surface de l'anode : dans ce cas, le courant anodique pourrait augmenter proportionnellement à la surface de l'anode et ce courant plus important ne devrait accroître que modérément la polarisation cathodique.

Nous avons donc étudié deux piles, PCM1a et PCM10a, pour lesquelles les surfaces d'anode exposées à l'anolyte sont égales à 1,3 et 3,4 cm<sup>2</sup>. Le **tableau II.7** présente les caractéristiques de ces piles.

Piles utilisées dans l'étude		Objectif de l'étude
<b>Anode:</b> 18 mg du solide C (FePS/G, 0,25-0,5), S=1,3cm <sup>2</sup> <b>Cathode:</b> MnO <sub>x</sub> (Q= 3,4 C) /grille acier inoxydable, S = 25 cm <sup>2</sup> <b>Anolyte:</b> 25 mL de solution de terreau pH~7	PCM1a	Etude des performances électriques de la pile
	PCM1g	Caractérisations microbiologiques de la surface d'anode
<b>Anode:</b> 47 mg du solide C (FePS/G, 0,25-0,5), S=3,4 cm <sup>2</sup> <b>Cathode:</b> MnO <sub>x</sub> (Q= 3,4 C) /grille acier inoxydable, S = 25 cm <sup>2</sup> <b>Anolyte:</b> 25 mL de solution de terreau pH~7	PCM10a	Etude des performances électriques de la pile
	PCM10b	Caractérisations microbiologiques de la surface d'anode

**Tableau III.7:** Caractéristiques des piles PCM1a et PCM10 et objectif des études

Les masses de mélanges FePS-graphite déposées respectent le rapport entre les surfaces, 18 mg pour PCM1a et 47 mg pour PCM10a. La configuration et le conditionnement des piles sont identiques.

La **Figure III.30** donne les puissances maximales obtenues au cours du temps. Ces valeurs ne sont pas celles qui pouvaient être attendues, suite à l'augmentation de surface anodique et donc de la quantité de FePS. En effet, on trouve des valeurs de  $P_{max}$  relativement similaires, alors qu'une augmentation d'un facteur 2,6 était envisagée.

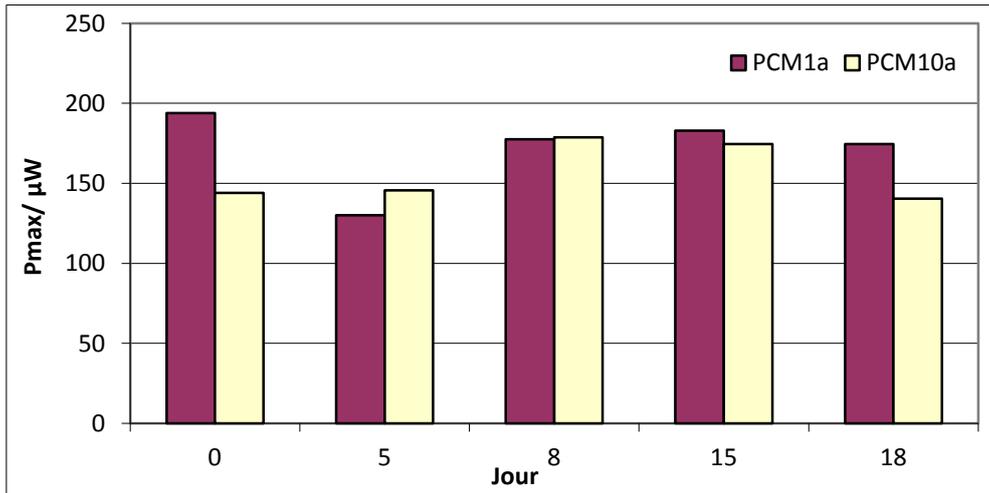


Figure III- 30: Histogramme Pmax-jour des piles PCM1a et PCM10a

Pour expliquer ces résultats, nous avons examiné les courbes intensité-potentiel des électrodes présentées dans la Figure III.31.

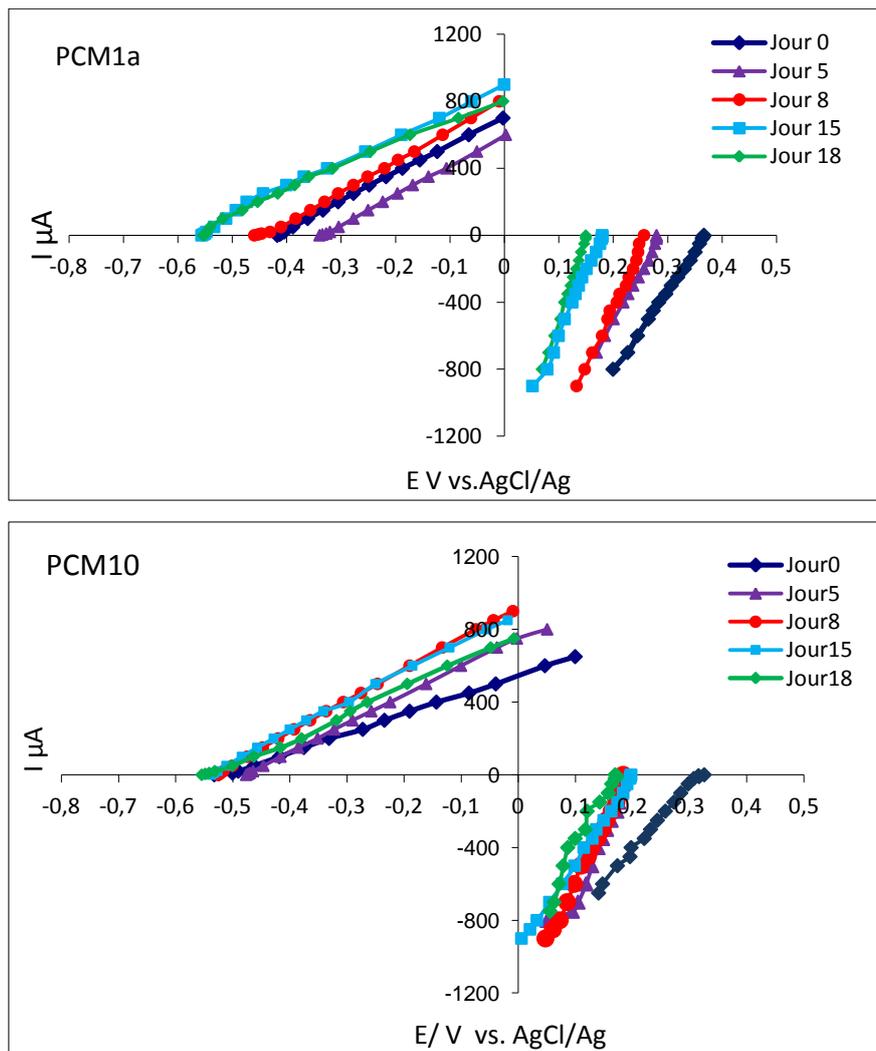
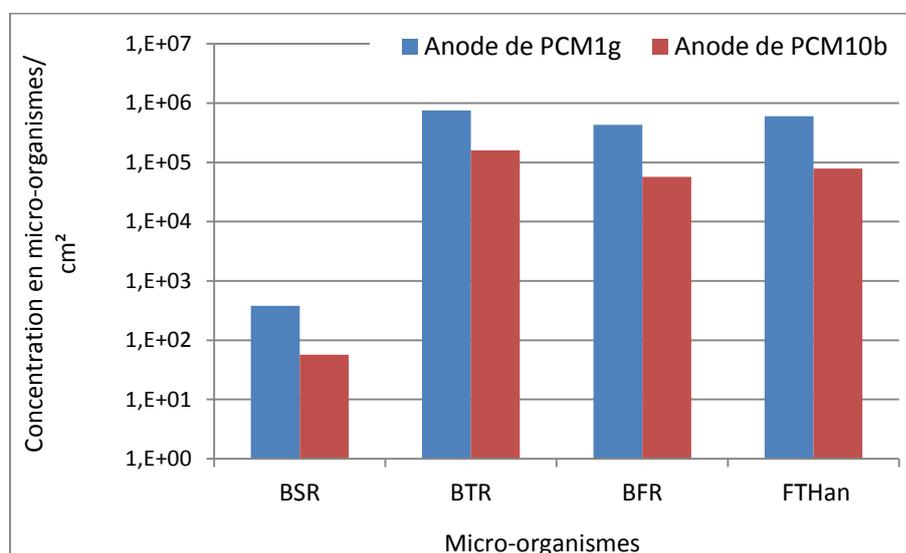


Figure III- 31 : Courbes intensité-potentiel des électrodes des piles PCM1a et PCM10

Ces courbes sont similaires pour les deux piles; après 8 jours, on obtient des évolutions linéaires qui suggèrent que le fonctionnement des piles n'est pas limité par l'anode mais par des phénomènes résistifs. Les résistances déduites des pentes des courbes  $i$ - $E$  se situent autour de 550-670  $\Omega$  pour PCM1a, et 600-720  $\Omega$  pour PCM10a. Au vu de nos résultats, nous suggérons que la configuration du prototype de PCM utilisé au cours de cette étude entraîne l'existence d'une résistance interne dont la valeur est peu liée à l'anode, mais plutôt au compartiment anodique et à la jonction liquide/liquide avec le compartiment cathodique situé au-dessus.

Deux piles PCM1g et PCM10b ont été montées pour l'analyse microbiologique (**Figure III.32**). Le **tableau III.8** présente le potentiel  $E_{\text{anode}, i=0}$ , et la puissance maximale  $P_{\text{max}}$  de ces deux piles au cours du temps.

La **Figure III.32** montre une présence plus élevée des micro-organismes à la surface de l'anode de PCM1g par rapport à celle de PCM10b. Cette différence n'a pas d'incidence notable sur l'évolution des deux anodes. Nous constatons dans les deux cas un effet réducteur résultant de l'activité des bactéries présentes sur les composés oxydés de l'anode, comme en témoigne la diminution progressive du potentiel libre de l'anode à partir du jour 1 (**tableau III.8**).



**Figure III- 32:** Concentrations surfaciques en BSR, BTR, BFR et FTHan à la surface des anodes des piles PCM1a et PCM10b après 7 jours

Pile	Pmax / $\mu\text{W}$		$E_{\text{anode}, i=0} / \text{V}$					
	Jour0	Jour5	Jour0	Jour1	Jour2	Jour5	Jour6	Jour7
PCM1g ( $S_{\text{anode}} = 1,3\text{cm}^2$ )	136 $\mu\text{W}$	86 $\mu\text{W}$	-0,452mV	-0,373mV	-0,380mV	-0,389mV	-0,420mV	-0,469
PCM10b ( $S_{\text{anode}} = 3,4\text{cm}^2$ )	208 $\mu\text{W}$	107 $\mu\text{W}$	-0,500mV	-0,353mV	-0,373mV	-0,468mV	-0493mV	-0,535

**Tableau III.8 :** Valeurs de  $E_{\text{anode}, i=0}$  et de Pmax pour les piles PCM1g et PCM10b au cours du temps

### III.4.5 Quantité de sédiments dans l'anolyte

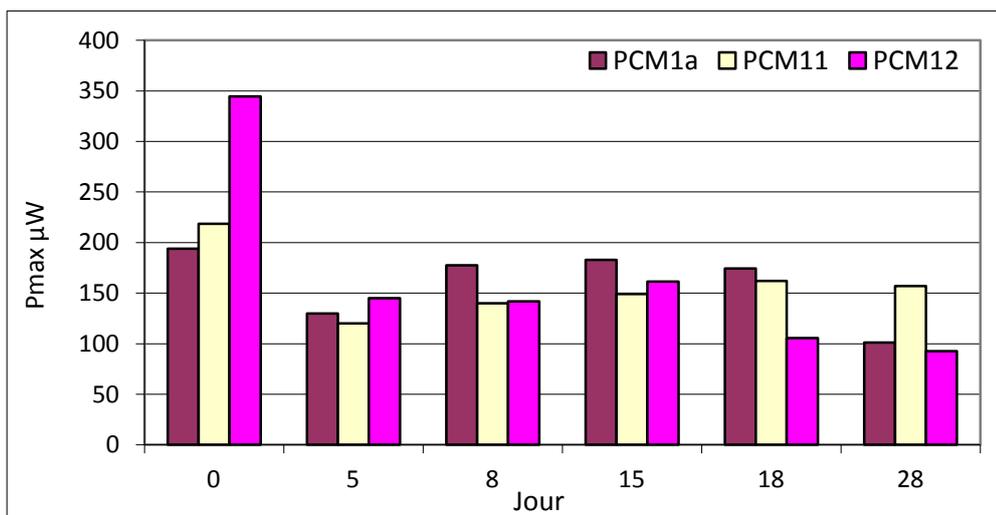
Dans les paragraphes suivants, pour avancer sur cette problématique de résistance interne élevée, nous avons étudié l'influence de la quantité de fraction solide grossière dans l'anolyte et de la conductivité ionique des électrolytes sur les performances des piles.

Nous avons préparé des anolytes présentant différentes quantités de fraction solide grossière. Le **tableau III.8** présente les caractéristiques de chaque solution de terreau utilisée.

Piles utilisées dans l'étude		Quantité de solution et fraction solide grossière dans le compartiment anodique de chaque pile
<b>Anode:</b> 18 mg du solide C (FePS/G, 0,25-0,5), $S=1,3\text{cm}^2$  <b>Cathode:</b> MnOx (Q= 3,4 C) /grille acier inoxydable, $S = 25 \text{cm}^2$	PCM1a	<b>Solution A :</b> 25 mL de la solution de terreau avec une fraction solide grossière (prélevée juste après agitation du flacon de stockage), préparée avec NaCl 0,01 mol/L, pH 7
	PCM11	<b>Solution B :</b> 5 mL de la solution de terreau avec une fraction solide grossière + 20 mL de la même solution de terreau sans fraction solide grossière (solution bien décantée), préparée avec NaCl 0,01 mol/L, pH 7
	PCM12	<b>Solution C :</b> 25 mL de la solution de terreau sans fraction solide grossière (solution bien décantée), préparée avec NaCl 0,01mol/L, pH 7

**Tableau III.8 :** Caractéristiques des PCM étudiées

La **Figure III.33** présente les puissances maximales obtenues pour les piles PCM1a, PCM11 et PCM12 en fonction du temps. Au jour0, la pile PCM12 possède la puissance  $P_{\text{max}}$  la plus élevée, 344  $\mu\text{W}$ , suivi par PCM11 (219  $\mu\text{W}$ ) et ensuite par MFC1a (194  $\mu\text{W}$ ).



**Figure III- 33** : Histogramme Pmax-jour des piles PCM1a, PCM11 et PCM12

Au jour 5, la puissance maximale de la pile PCM12 est retombée à 145  $\mu\text{W}$ , c'est-à-dire au même niveau que les deux autres piles. Globalement, les trois piles présentent ensuite des valeurs  $P_{\text{max}}$  assez comparables, sauf à partir du 18<sup>e</sup> jour où les valeurs relatives à PCM12 puis à PCM1a sont en retrait par rapport à celles de PCM11. Nous verrons que la valeur initiale très élevée de PCM12 et les valeurs finales plus faibles de PCM1a et PCM11 s'expliquent en grande partie par un comportement remarquablement élevé ou au contraire « anormalement » dégradé de la cathode.

La Figure III.34 reporte les potentiels libres et  $\Delta E_{i=0}$  des piles testées en fonction du temps. L'évolution la plus remarquable concerne la pile PCM12 qui présente un potentiel d'anode plus élevé, autour de -0,40 V contre -0,50 V ou -0,55 V pour les deux autres piles. La tension de la pile PCM12 n'excède pas 0,60 V. De cette différence, on peut conclure que la fraction solide grossière qui sédimente dans le compartiment anodique contribue à confiner davantage la surface de l'anode et permet d'atteindre des conditions locales plus réductrices au cours de l'activité bactérienne.

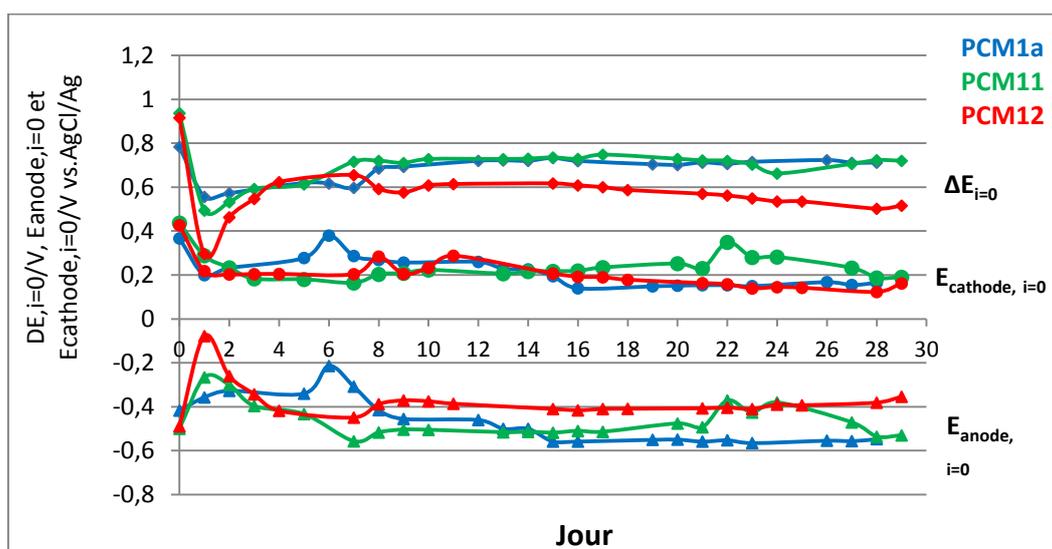


Figure III- 34 : Evolutions de  $\Delta E_{i=0}$ ,  $E_{anode,i=0}$  et  $E_{cathode,i=0}$  de PCM1a, PCM11 et PCM12 au cours du temps

La Figure III.35 présente les courbes intensité-potential obtenues pour les électrodes des piles PCM1a, PCM11 et PCM12. Le comportement électrochimique des anodes des piles PCM1a et PCM11 est plus au moins similaire. En revanche, l'anode de la pile PCM12 a permis d'obtenir des intensités plus élevées, du fait d'une résistance interne moins élevée pour cette pile. Ainsi, en minimisant la fraction solide grossière dans l'anolyte, nous avons réussi à diminuer la résistance interne, de 550-670  $\Omega$  pour PCM1a et PCM11 à 310-500  $\Omega$  pour PCM12 ; par contre, l'environnement au voisinage de la surface de l'anode est moins réducteur.

Au jour 0, la très bonne réponse de la cathode de la pile PCM12 contribue significativement à la valeur élevée de  $P_{max}$ . Jusqu'au jour 8, les cathodes des trois piles fonctionnaient correctement. Cependant, une dégradation plus hâtive du comportement électrochimique de la cathode de PCM12 (à partir du jour 18) est constatée, conduisant à une diminution importante des valeurs de  $P_{max}$ . Ce constat pourrait indiquer, pour cette pile, un passage plus important d'espèces réductrices du compartiment anodique vers le compartiment cathodique, avec comme résultat une dégradation plus rapide de la cathode par réduction chimique. Ce phénomène parasite serait exacerbé ici par le confinement moindre de l'anode, du fait de l'absence de fraction solide sédimentée.

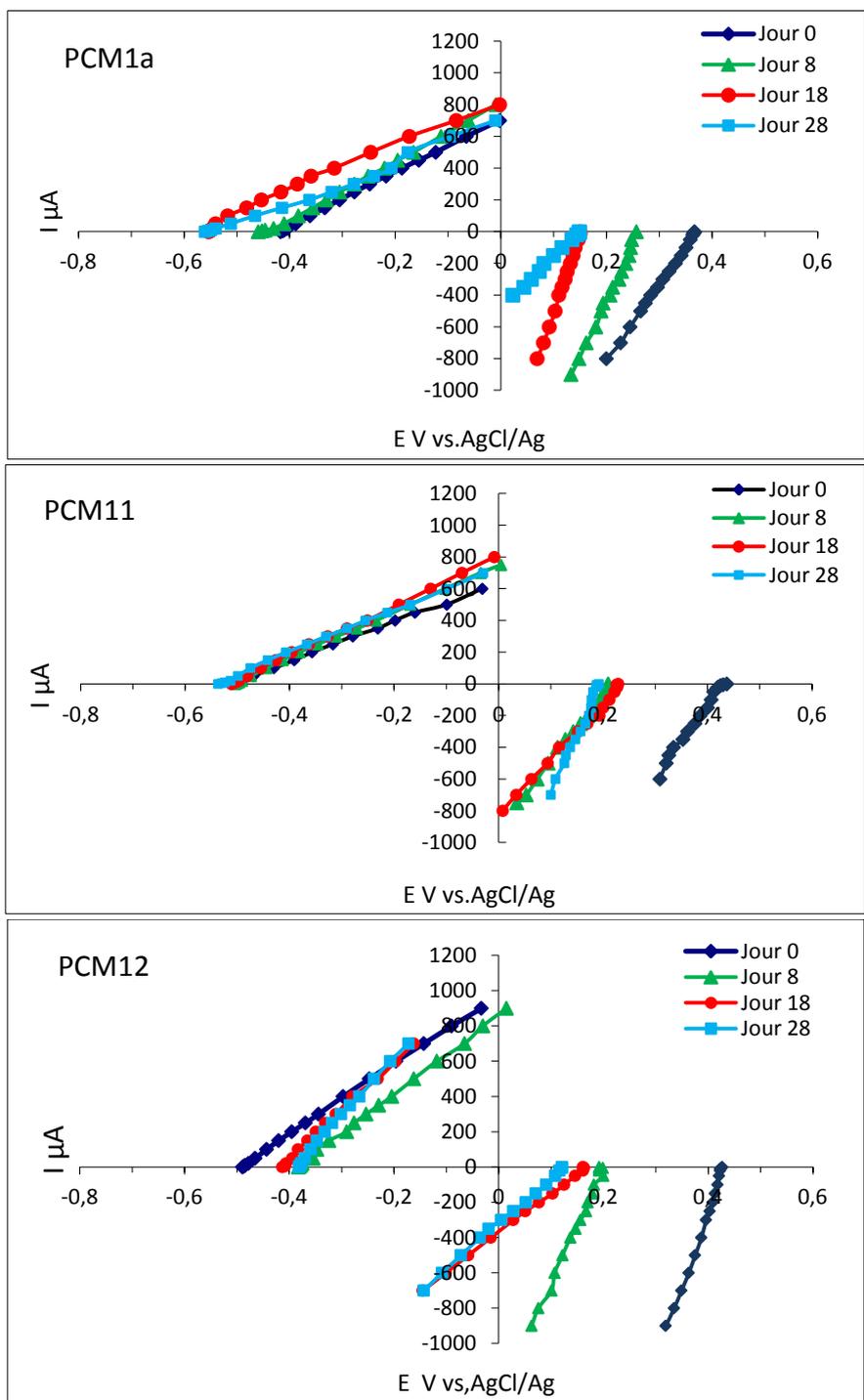


Figure III- 35 : Courbes intensité-potential des électrodes des piles PCM1a, PCM11 et PCM12

### III.4.6 Conductivité ionique de l'électrolyte

Il a été montré dans la littérature, que l'augmentation de la conductivité de l'électrolyte diminue la résistance interne de la pile [142, 296, 297]. Par contre, une forte concentration en sel, peut inhiber l'activité bactérienne, et donc réduire la production d'électricité [296].

Dans cette partie, nous avons remplacé l'électrolyte NaCl 0,01 mol/L par Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol/L, ce qui a permis d'augmenter la conductivité ionique de l'anolyte de 1,87 mS/cm à 8,44 mS/cm. Nous n'avons pas choisi de prendre une solution plus concentrée de NaCl à cause du risque de corrosion par piqûre du substrat d'acier inoxydable. Le **tableau III.9** présente les caractéristiques des anolytes et catholytes testés ; dans les deux cas, la fraction solide grossière est limitée.

<i>Piles utilisées dans l'étude</i>		<i>Solution anodique utilisés dans la pile</i>	<i>Catholyte utilisé dans la pile</i>
<b>Anode:</b> 18 mg du solide C (FePS/G, 0,25-0,5), S=1,3cm <sup>2</sup>  <b>Cathode:</b> MnOx (Q= 3,4 C) /grille acier inoxydable, S = 25 cm <sup>2</sup>	PCM11	<b>Solution B:</b> 5 mL de la solution de terreau avec une fraction solide grossière + 20 mL de la même solution de terreau sans fraction solide grossière (solution bien décantée), préparée avec NaCl 0,01 mol/L, pH~7 et conductivité égale à environ 1,87 mS/cm	Eau de robinet
	PCM13	<b>Solution D :</b> 5mL de la solution de terreau avec une fraction solide grossière + 20 mL de la même solution de terreau sans fraction solide grossière (solution bien décantée), préparée avec 0,1mol/L de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , pH~7 conductivité égale à environ 8,44 mS/cm	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 0,1mol/L, pH~7

**Tableau III.9 :** Caractéristiques des PCM utilisé dans l'étude

La **Figure III.36** présente les puissances maximales obtenues en fonction du temps pour les piles PCM11 et PCM12. L'influence de la conductivité ionique, et donc de la résistance interne, est bien mise en évidence par les valeurs de puissances maximales plus élevées de PCM13 par rapport à PCM11. L'effet est maximal au jour 0, mais malheureusement, le bénéfice s'atténue par la suite.

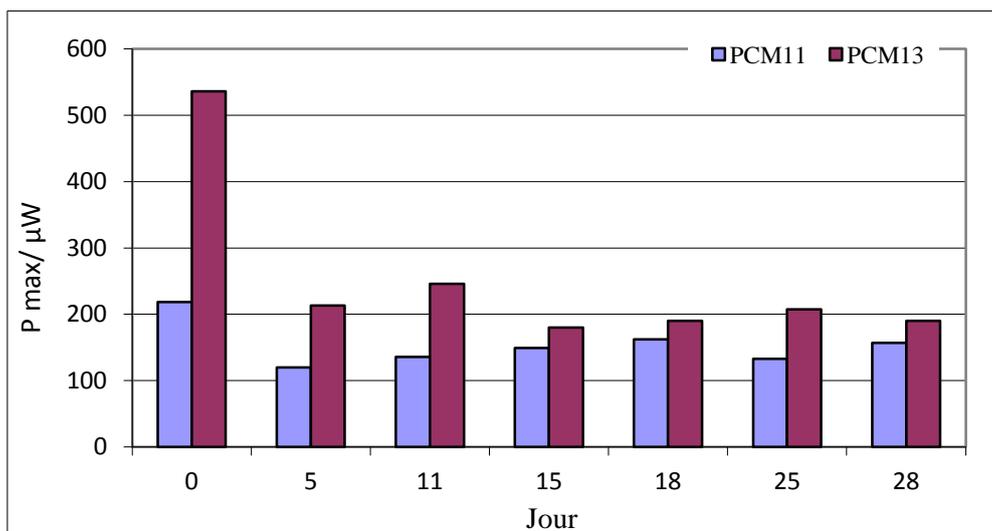


Figure III- 36 : Histogramme Pmax-Jour des pile PCM11 et PCM13

Le suivi des potentiels libres de l’anode et la cathode des PCM11 et PCM13 au cours du temps, présenté dans la **Figure III.37**, montre une évolution presque identique des deux anodes des piles PCM11 et PCM13. L’activité bactérienne ne semble pas être affectée par l’augmentation de la conductivité ionique de l’anolyte.

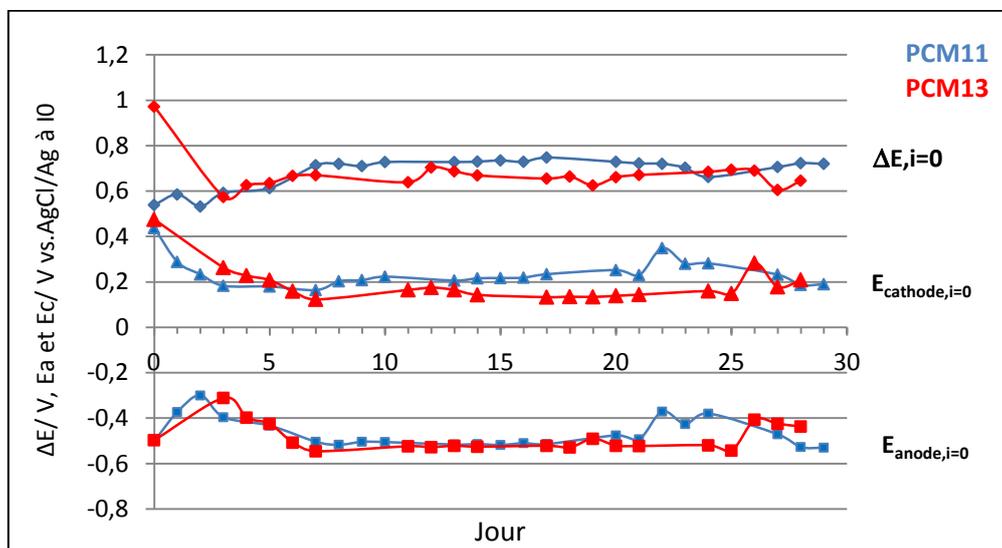


Figure III- 37 : Evolutions de  $\Delta E_{i=0}$ ,  $E_{anode,i=0}$  et  $E_{cathode,i=0}$  des piles PCM11 et PCM13 au cours du temps

Les courbes intensité-potential présentées dans la **Figure III.38**, montrent une amélioration du comportement de l’anode mais aussi de la cathode pour la pile PCM13. Les valeurs d’intensité sont plus élevées. Même si les courbes intensité-potential de PCM13 montrent une évolution quasi-linéaire sauf au jour 15, les résistances déduites à partir des pentes sont plus faibles (aux alentours de 320-360 Ω contre 540-670 Ω pour PCM11).

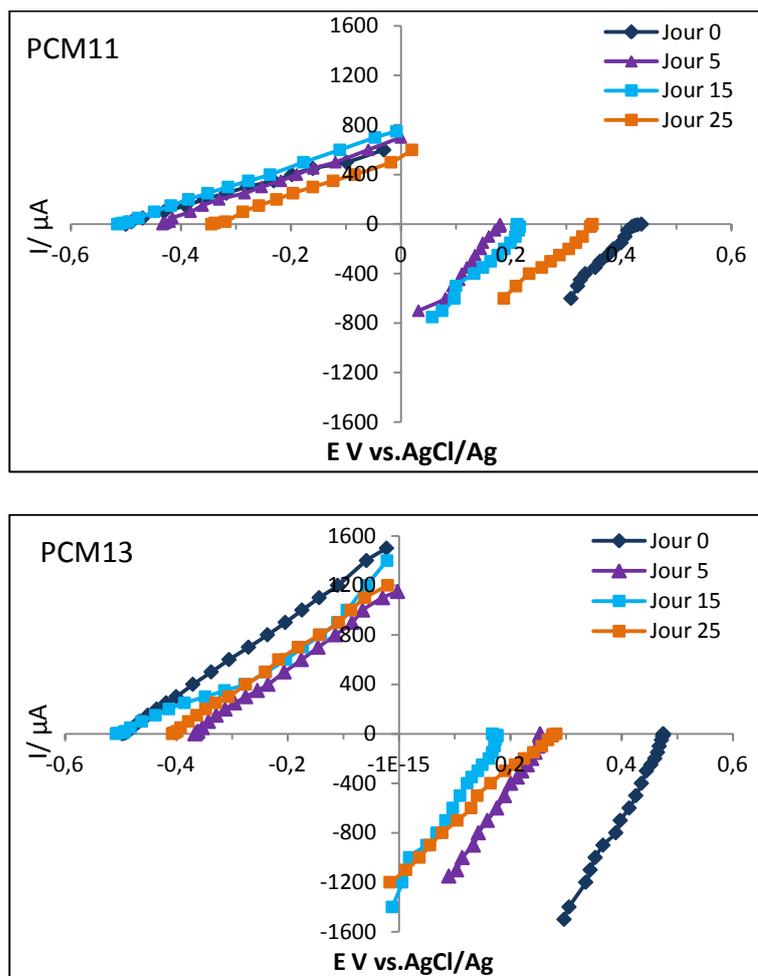


Figure III- 38 : Courbes intensité-potential des électrodes des piles PCM11 et PCM13

En conclusion, en modifiant la quantité de fraction solide grossière dans l’anolyte et la conductivité ionique des électrolytes nous avons réussi à diminuer la résistance interne des piles, sans compromettre le fonctionnement de l’anode.

### III.4.7 Travail sur l’optimisation du fonctionnement de la PCM

Dans la dernière partie de ce chapitre, nous avons réétudié l’influence de la surface de l’anode et l’influence de la teneur en composé FePS par rapport au graphite dans des conditions plus favorable à notre système.

Dans ce paragraphe, nous essayons d'optimiser les conditions de fonctionnement des PCM dans un milieu électrolytique plus conducteur :

- l'anolyte utilisé est la solution D : 5mL de la solution de terreau avec une fraction solide grossière + 20 mL de la même solution de terreau sans fraction solide grossière (solution bien décantée), préparée avec 0,1mol/L de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{pH} \sim 7$ , conductivité égale à environ 8,44 mS/cm.
- le catholyte utilisé est une solution de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 mol/L,  $\text{pH} \sim 7$ .

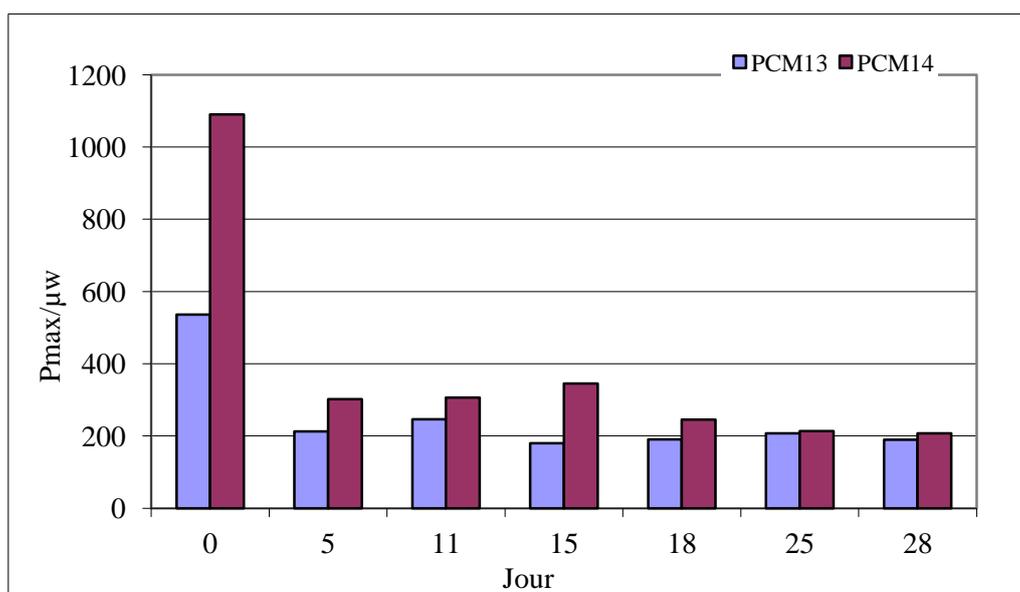
### III.4.7.1 Surface de l'anode

Après avoir constaté la diminution de la résistance interne de la pile grâce à l'augmentation de la conductivité de l'anolyte et la diminution de la quantité des sédiments dans la solution de terreau, nous avons retesté l'influence de la surface de l'anode. Les caractéristiques des piles étudiées sont données dans le **tableau III.10**.

<i>Piles utilisées dans l'étude</i>		<i>Surface de l'anode/masse du matériau anodique C (FePS/graphite)</i>
<b>Anode:</b> solide C (FePS/G, 0,25-0,5) <b>Cathode:</b> $\text{MnO}_x$ (Q= 3,4 C) /grille acier inoxydable, $S = 25 \text{ cm}^2$ <b>Anolyte :</b> solution D	PCM13	1,3 $\text{cm}^2$ / 18mg
	PCM14	3,4 $\text{cm}^2$ / 47mg

**Tableau III.10** : Caractéristiques des PCM étudiées

La **Figure III.39** présente les évolutions des valeurs de puissance maximales des piles PCM13 et PCM14 en fonction du temps.



**Figure III- 39** : Histogramme P<sub>max</sub>-jour des piles PCM13 et PCM14

Au jour 0, la puissance  $P_{\max}$  obtenue pour PCM14 est égale à 1090  $\mu\text{W}$  avec un courant et une tension correspondants respectivement égaux à 2000  $\mu\text{A}$  et 0,545 V. Cette valeur de  $P_{\max}$  est deux fois plus grande que celle de PCM13 (536  $\mu\text{W}$ ). Les améliorations apportées pour diminuer la résistance interne permettent de bénéficier de l'effet de l'augmentation de la surface de l'anode sur les performances de la pile. Malheureusement, à partir du jour 5, les puissances diminuent pour ces deux piles et le gain de puissance n'est plus visible à partir du jour 18, puisque les puissances maximales des deux piles se stabilisent autour de la même valeur (200  $\mu\text{W}$ ). Pour expliquer ce résultat, nous avons tracé au cours du temps les courbes intensité-potentiel des électrodes de PCM13 et PCM14 (**Figure III.40**).

Les courbes intensité-potentiel de la **Figure III.40** montrent bien l'amélioration du comportement électrochimique de l'anode de grande surface (PCM14) ; les intensités de courant obtenues sont toujours plus élevées, d'un facteur 2 environ, quel que soit le jour considéré. Par conséquent, la diminution des valeurs de  $P_{\max}$  observée pour PCM14 est due essentiellement à la forte dégradation de la cathode. Lors des tests complets, des intensités élevées ont été utilisées (jusqu'à 3000  $\mu\text{A}$  au jour 0 ou 4200  $\mu\text{A}$  au jour 11), occasionnant une consommation rapide du dépôt de  $\text{MnO}_x$ . Le problème de limitation par la réaction cathodique (polarisation cathodique) mentionné précédemment, s'accompagne ici d'une limitation par la quantité de matériau cathodique ( $\text{MnO}_x$ ). Même si une « régénération » de la cathode par l'oxygène de l'air semble intervenir d'après les augmentations de  $E_{\text{cathode},i=0}$  constatées sur certaines piles à certains

moments, ce phénomène reste trop marginal pour assurer une bonne tenue dans le temps, notamment lorsque des régimes de décharge plus importants sont mis en jeu. Il faut signaler que le chevauchement des courbes anodiques et cathodiques résulte d'une imposition de courants trop élevés par rapport à la capacité de fonctionnement de la PCM (fonctionnement en électrolyse).

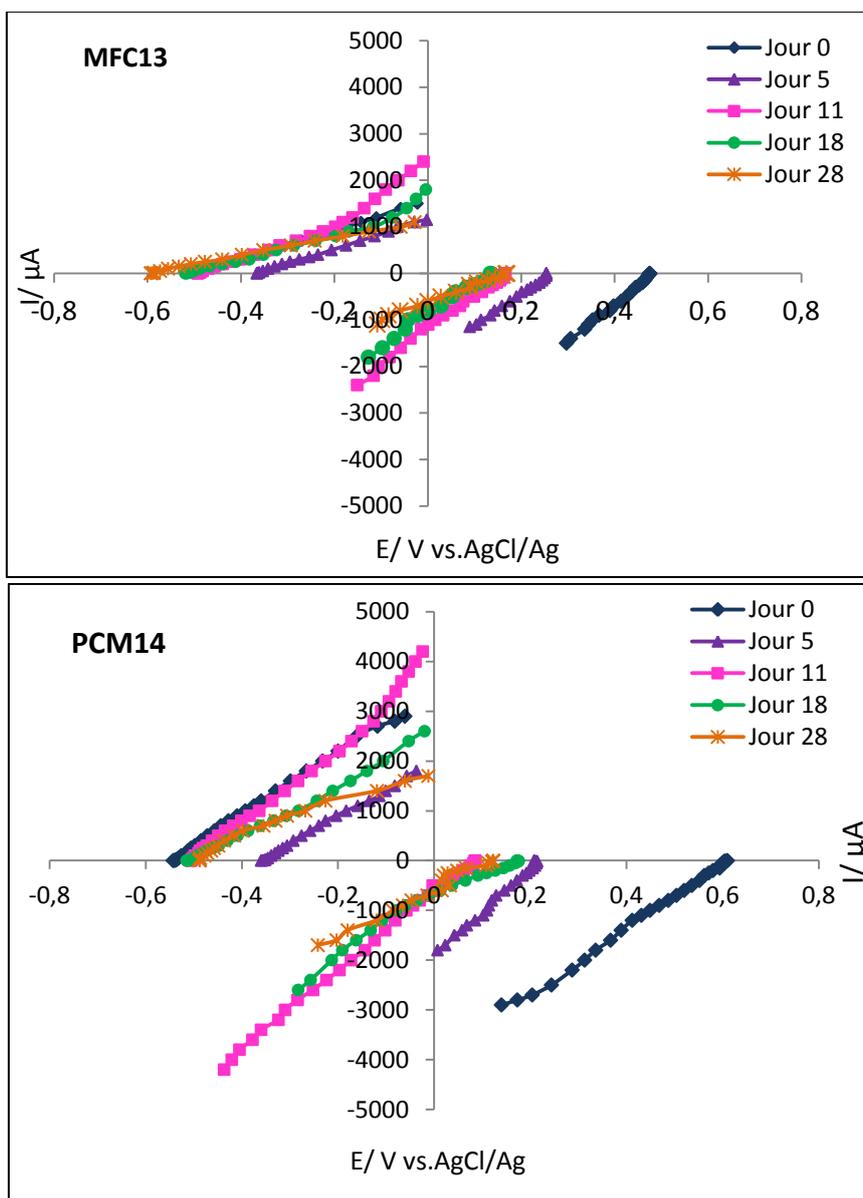


Figure III- 40 : Courbes intensité-potential des électrodes des piles PCM13 et PCM14

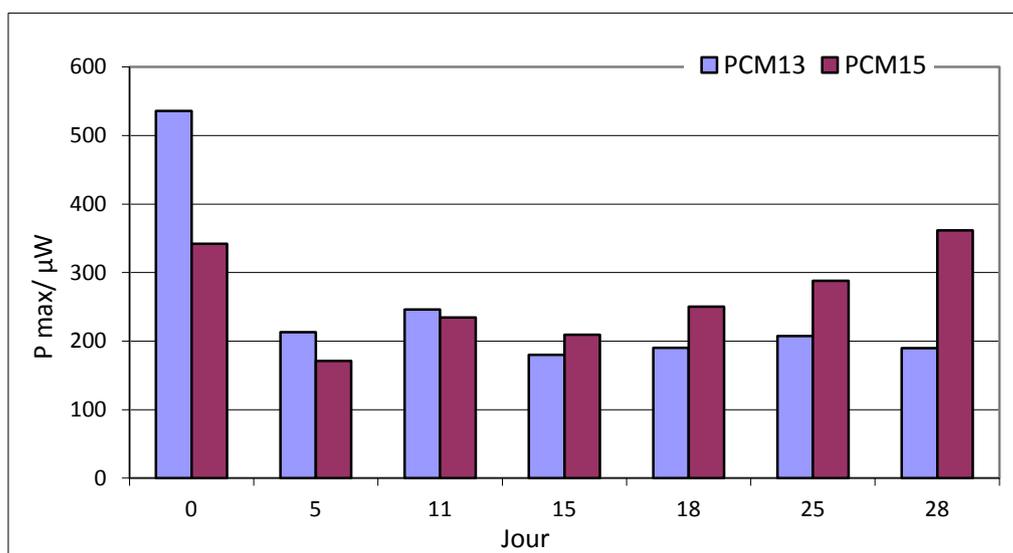
### III.4.7.2 Teneur en composé FePS par rapport au graphite

Les caractéristiques des composés anodiques testés et des piles sont données dans le **tableau III.11**.

Piles utilisées dans l'étude		Matériau anodique	Rapport FePS/G
<b>Anode:</b> 18 mg, 1,3 cm <sup>2</sup> <b>Cathode:</b> MnO <sub>x</sub> (Q= 3,4 C) /grille acier inoxydable, S = 25 cm <sup>2</sup> <b>Anolyte :</b> Solution D	PCM13	solide C (FePS/G, 0,25-0,5)	20% /80%
	PCM15	solide C* (FePS/G, 0,25-0,5)	33% /67%

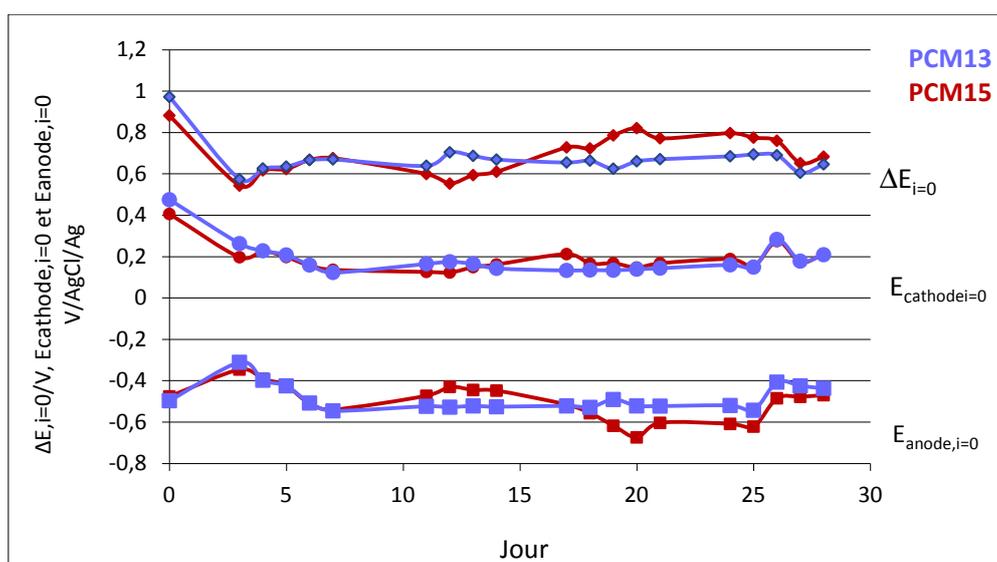
**Tableau III.11** : Caractéristiques des PCM étudiées

Les valeurs de puissance maximale mesurées au cours du temps pour les PCM13 et PCM15 sont présentées dans la **Figure III.41**. L'histogramme montre une augmentation des valeurs de  $P_{max}$  de PCM15 à partir du jour 15 jusqu'à la fin de l'expérience (de 209 à 361  $\mu$ W) et une stabilisation des valeurs de puissance maximale pour PCM13 entre 180-207  $\mu$ W dans la même période.



**Figure III- 41** : Histogramme  $P_{max}$ -jour des piles PCM13 et PCM15

L'évolution du potentiel libre des électrodes de piles PCM13 et PCM15 est présentée dans la **Figure III.42**. Le potentiel libre des deux cathodes, évolue de la même façon jusqu'au jour 11. Les potentiels libres des deux anodes de PCM13 et PCM15 redescendent à partir du jour 3 vers des potentiels plus bas sous l'effet réducteur des bactéries. Par contre, nous ne remarquons pas une stabilité au niveau des valeurs de potentiel libre de l'anode PCM15 qui varient entre -0,43 V et -0,67 V, contrairement à l'anode de PCM13 dont les valeurs restent à peu près stables entre -0,49 V et -0,54 V jusqu'au jour 25.



**Figure III- 42** : Evolution de  $\Delta E_{i=0}$ ,  $E_{anode,i=0}$  et  $E_{cathode,i=0}$  des pile PCM13 et PCM15 au cours du temps

La **Figure III.43** présente les courbes intensité-potentiel des électrodes des piles PCM13 et PCM14 au cours du temps. Les cathodes et les anodes des piles PCM13 et PCM15 présentent globalement des comportements assez similaires. On peut noter quand même une amélioration des réponses anodiques au-delà du jour 15 pour PCM15, qui est à l'origine de l'augmentation de  $P_{max}$  constatée précédemment. Par contre, il est difficile de trouver un lien de cause à effet entre cette amélioration et la fraction massique plus importante de FePS dans l'anode de PCM15.

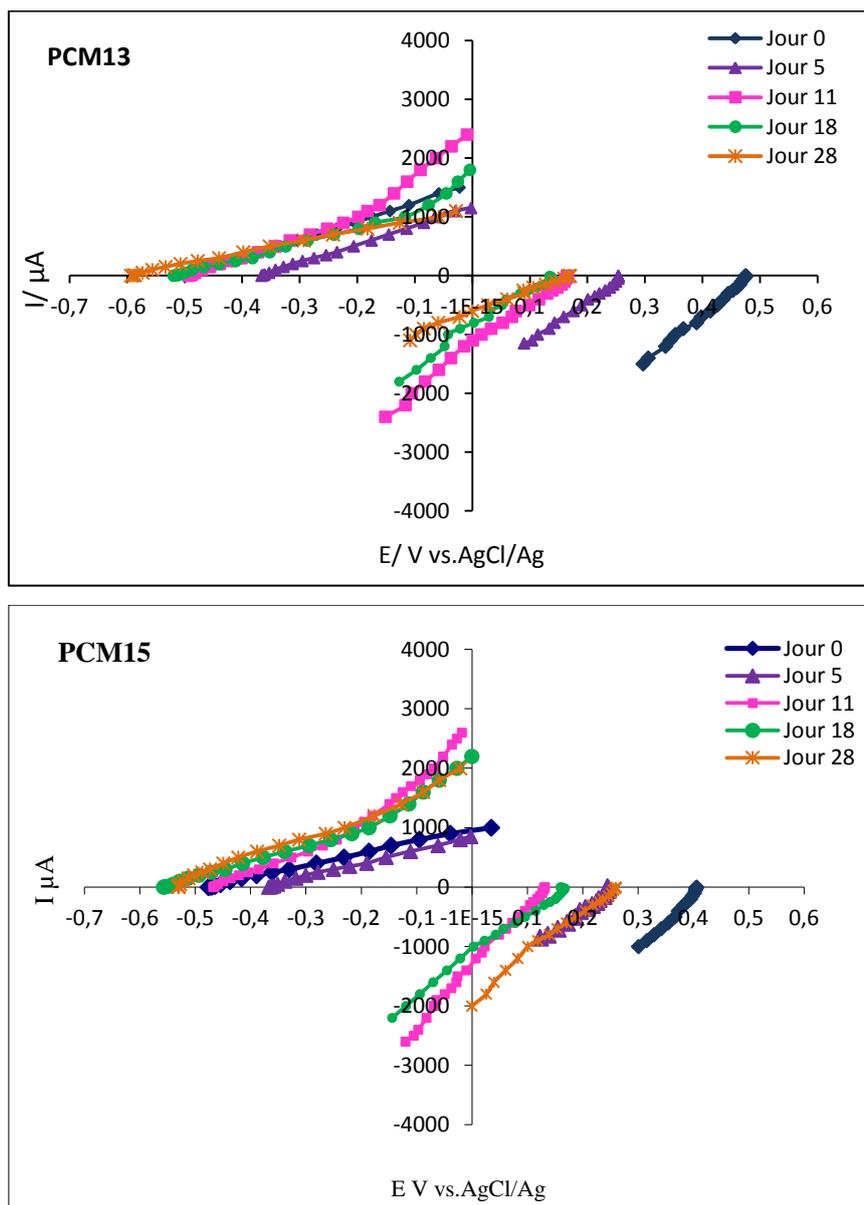


Figure III- 43 : Courbes intensité-potentiel des électrodes des piles PCM13 et PCM15 au cours du temps

## III.5 Discussion

L'influence de divers facteurs sur le fonctionnement de nos PCM a été étudiée et ceci nous a permis d'accéder à une certaine amélioration de notre système.

En ce qui concerne l'anode, la mise en condition optimale est assez rapide, même avec un conditionnement initial « défavorable », puisque des basses valeurs de potentiel anodique sont atteintes dès les premiers jours. Un fonctionnement satisfaisant est constaté pour la plupart des piles utilisant le solide FePS/G, avec des valeurs de potentiel  $E_{\text{anode},i=0}$  autour de -0,550 V, des réactions d'électrodes qui sont vraisemblablement basées sur des systèmes rédox de type S(0)/S(-II) [213] et des valeurs de courant anodique qu'on peut finalement relier à la surface d'anode. Une amélioration du matériau anodique pourrait être envisagée par l'utilisation du graphite activé + anthraquinone-2,6-disulfonate (AQDS) (voir **annexe 8**). On notera malgré tout que la configuration actuelle de notre PCM ne permet pas un renouvellement de l'anolyte et il est probable que cela conduise à terme à une dégradation du fonctionnement anodique, par épuisement.

Concernant la résistance interne de la cellule, les contacts électriques intervenant à différentes interfaces ne semblent pas occasionner d'effets résistifs significatifs. En revanche, une limitation du transport des espèces chargées dans les électrolytes intervient systématiquement et se matérialise par l'obtention de courbes  $i=f(E)$  anodiques présentant souvent une évolution pseudo-linéaire. Le choix d'un électrolyte plus conducteur et d'une fraction solide moindre dans l'anolyte a permis de remédier en partie à ce problème.

Côté cathode, le film de  $\text{MnO}_x$  électrodéposé sur grille acier inoxydable permet de travailler dans un volume cathodique restreint et présente des caractéristiques de réduction intéressantes. En effet, nous avons obtenu des courants de plusieurs mA dans des domaines de potentiel situés au dessus de 0 V / AgCl/Ag.

Avec nos PCM, nous avons pu maintenir des puissances instantanées  $P_{\text{max}}$  autour de 200-300  $\mu\text{W}$  pendant plusieurs semaines pour des courants de 450-550  $\mu\text{A}$  et des tensions de 0,400-0,470 V.

Dans la poursuite du travail d'optimisation de la PCM, nous pouvons envisager des valeurs de  $P_{\max}$  plus élevées. Du côté anode et anolyte, un comportement assez bien optimisé a été trouvé avec une anode FePS-graphite (solide C, 47 mg sur une surface de 3,4 cm<sup>2</sup>) dans la solution anodique D (5mL de la solution de terreau avec une fraction solide grossière + 20 mL de la même solution de terreau bien décantée, sans fraction solide grossière), préparée avec 0,1 mol/L de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pH~7 et conductivité égale à environ 8,44 mS/cm. Par contre, les performances dans ce cas sont surtout limitées par la cathode. Un moyen de palier à ce problème serait d'augmenter la surface du MnO<sub>x</sub> en superposant deux grilles par exemple. Ainsi, la courbe  $i=f(E)$  cathodique se retrouverait « redressée » et une diminution de la polarisation cathodique d'environ 0,15 V pour un courant de 2000 μA pourrait être envisagée. En supposant que l'optimum de puissance soit obtenu pour cette valeur de courant, le gain de puissance serait de 300 μW (0,15 × 2000).

Au cours des tests de nos PCM, une autre problématique liée à la cathode a été rencontrée ; il s'agit de la perte systématique de matière cathodique MnO<sub>x</sub> au cours du temps. Au cours du fonctionnement de la PCM, le manganèse (+IV) est réduit en manganèse (+III) et/puis en manganèse (+II). C'est ce degré d'oxydation qui pose sans doute problème car il peut précipiter pour former de nouvelles phases solides telles que la rhodocrosite MnCO<sub>3</sub> par exemple. La régénération des degrés +III ou +IV à partir de ces phases solides de degré +II, grâce à l'oxygène de l'air ou éventuellement par une activité de bactéries mangano-oxydantes semble peu importante dans nos piles, et en tout cas bien insuffisante pour les régimes de courant envisagés (de l'ordre du mA). Ce résultat indique un effet catalytique faible et une difficulté à utiliser l'oxygène comme accepteur final, dans une gamme de potentiel intéressante. A cette perte faradique, s'ajoutent des pertes par dissolution dans l'électrolyte (surtout pour le manganèse au degré d'oxydation +II) **[180, 298, 299]** qui peuvent être suivies par une désactivation par entartrage avec les composants de la solution électrolytique au cours du temps (par exemple la formation de MnCO<sub>3</sub> par une réaction de précipitation entre Mn<sup>2+</sup> et HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>), par des réactions de réduction avec des réducteurs solubles remontant du compartiment anodique ou résultant de l'activité du biofilm cathodique ou de la réduction incomplète de l'oxygène (production de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) **[59, 190, 300]**. Cette dégradation de matériau cathodique à base d'oxyde de manganèse a également été reportée dans le travail de Martin et coll. **[299]**, leur cathode à air Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/poudre de carbone subissant une perte importante de manganèse sous forme de Mn<sup>2+</sup> dès le premier jour de mise en service, liée en partie à l'effet négatif des micro-organismes présents en surface. Malgré des résultats mitigés pour le comportement cathodique de MnO<sub>x</sub> dans la PCM, ce type de matériau serait quand même une

bonne alternative au platine dans une telle application, compte tenu de sa disponibilité et des valeurs élevées de potentiel envisageables. Cependant, il est indispensable d'une part d'améliorer la stabilité dans nos conditions et d'autre part d'augmenter ses propriétés catalytiques vis-à-vis de la réduction de l'oxygène, par modifications chimiques ou à l'aide d'un biofilm. Une autre piste pourrait être l'utilisation d'enzymes comme la Bilirubine oxydase BOD [301] particulièrement efficaces pour la catalyse de la réduction de l'oxygène.

## III.6 Conclusion

Le travail présenté dans ce chapitre avait pour objectif de tester les matériaux synthétisés dans le chapitre II, FePS et MnO<sub>x</sub> respectivement comme anode et cathode dans une PCM qui a été intégralement conçue dans le cadre de ce travail. Nous avons suivi l'évolution du potentiel libre des électrodes, la tension, la puissance et quelques paramètres physicochimiques et microbiologiques des composants de la PCM durant des périodes de quelques semaines. Nous avons réussi à obtenir des puissances instantanées maximales de l'ordre de 17,5 W.m<sup>-3</sup> et 2,7 W.m<sup>-2</sup>, et des densités de courant de l'ordre de 60 A.m<sup>-3</sup> et 9,2 A.m<sup>-2</sup> (ces valeurs sont calculées en s'appuyant sur les résultats obtenus pour PCM14). Le comportement anodique a montré que notre système est réversible et contrôlé par un ou plusieurs couples redox mettant en jeu des composés soufre(0)/soufre(-II). La cathode est un facteur limitant dans la PCM à cause de la dégradation du composé MnO<sub>x</sub> au cours du temps (perte du catalyseur par dissolution...).

Le travail sur l'optimisation du fonctionnement de la PCM nous a permis de diminuer la résistance interne de la PCM et d'améliorer le comportement électrochimique de l'anode et donc la performance de la PCM.

# **Conclusion et perspectives**

L'objectif affiché de ces travaux de thèse était de s'inscrire dans les recherches sur les piles à combustible microbiennes ou PCM. Ces dispositifs bio-électrochimiques peuvent contribuer à deux problématiques cruciales qui se posent à l'humanité : produire une énergie verte et renouvelable et accroître l'accès à l'eau potable par des traitements améliorés des eaux. Le principe des piles à combustible microbiennes repose sur une transformation de l'énergie chimique contenue dans des composés organiques que l'on souhaite éliminer, en énergie électrique, avec l'intervention de consortia de micro-organismes naturellement présents. Cette approche optimiste de la dépollution globale d'effluents serait peut être à reconsidérer et à coupler en amont à d'autres traitements préliminaires de dégradation, pour n'alimenter les piles à combustible microbiennes qu'en composés organiques simples de type acétate.

Une analyse bibliographique a été faite dans le cadre du chapitre I pour rappeler l'état de l'art sur les piles à combustible microbiennes. Les multiples travaux réalisés sur ces piles ont permis des progrès très rapides mais les performances ont tendance actuellement à stagner car certains processus se sont avérés plus complexes que prévus et plus difficiles à optimiser.

Le travail expérimental de cette thèse (chapitre II) visait tout d'abord à synthétiser des matériaux anodiques susceptibles de fonctionner dans une zone de potentiels en dessous de  $-0,4V$  ( $-0,15 V/ESH$ ), pour se trouver dans les conditions existant en milieu naturel réducteur, et d'étudier les transferts électroniques que pouvaient subir ces nouveaux matériaux d'anode.

Nous avons orienté nos études vers des matériaux à base de fer et soufre qui sont synthétisés, en milieu tampon phosphate, par simple précipitation chimique sur de la poudre de graphite. Nous avons fait varier les rapports molaires entre le fer ( $Fe(+II)$ ) et le soufre ( $HS^-$ ) dans les mélanges initiaux et nous avons analysé les solides formés par MEB, DRX et IRTF. En tout début de précipitation, il y a vraisemblablement formation de mackinawite  $FeS$ , mais ce composé évolue rapidement selon les conditions expérimentales avec possibilité de formation des composés soufrés suivants :  $Na_2FeS_2$ ,  $FeS/Na_2S_2$ ,  $FeS_2, FeS/Na_2S_5$ . Ces composés, appelés FePS, sont également instables au contact de l'air et ils conduisent au bout de quelques jours à des produits soufrés plus oxydés (liaisons S-O). Lorsque le fer est en quantité molaire plus importante que le soufre dans le mélange initial, on favorise la formation de vivianite  $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8(H_2O)$ , pour consommer l'excès de fer. Enfin si le mélange ne contient que du phosphate et du soufre, on montre que le soufre n'est pas retenu en quantité notable sur la poudre de graphite.

Les analyses électrochimiques réalisées sur ces composés montrent que l'on obtient bien des processus électrochimiques réversibles dans la zone de potentiel visée ; ces processus sont liés au soufre et au fer mais nous n'avons pas été en mesure, dans le cadre de cette étude, de les séparer et de les attribuer à un composé précis.

Coté cathodique, nous avons fait le choix d'utiliser comme accepteur final l'oxygène et de tester un matériau catalytique biologique (glucose oxydase) et un matériau catalytique chimique (oxyde de manganèse). Nous avons abandonné rapidement la voie du matériau catalytique biologique car les résultats obtenus n'étaient pas suffisamment prometteurs pour envisager une utilisation dans des piles à combustible microbiennes. Nous nous sommes donc tournés vers les oxydes de manganèse et la voie d'élaboration électrochimique pour obtenir des films minces de  $\text{MnO}_x$  dans des conditions chimiques douces. Les caractérisations physicochimiques montrent que ces films se présentent sous forme de particules réparties de manière homogène sur le support, qu'ils ont plutôt une structure mal cristallisée et qu'ils doivent correspondre à de la birnessite -  $\text{Mn}_7\text{O}_{13}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

Les analyses électrochimiques réalisées sur les films de  $\text{MnO}_x$  montrent un potentiel de fonctionnement initial autour de 0,4 V (0,645 V/ENH) lié aux couples rédox  $\text{Mn}(+IV)/\text{Mn}(+III)$ - $\text{Mn}(+II)$ . Cette valeur de potentiel est intéressante car elle permet, si les films  $\text{MnO}_x$  sont associés aux composés d'anode Fer/soufre, d'atteindre une différence de potentiel « théorique » intéressante. Par contre, les films  $\text{MnO}_x$  ont un comportement en cyclage plutôt faible et aucun effet catalytique n'a été observé en présence d'air dans nos conditions d'études qui correspondent à celles de cellules électrochimiques classiques.

Dans le chapitre III, nous avons mis au point un prototype de PCM dont le design a été choisi pour optimiser les fonctionnements d'électrode –confinement réducteur à l'anode et contact de l'air à la cathode– et l'activité bactérienne –solution de terreau–. Nous avons testé les films  $\text{MnO}_x$  et les solides FePS dans des conditions opératoires diverses et suivi les caractéristiques (potentiels libres, tension-courant, puissance) de nos PCM au cours du temps.

Pour la plupart des PCM testées, le potentiel libre de l'anode FePS/G diminue puis se stabilise autour de -0,550 V au bout de quelques jours seulement. Ceci résulte d'un effet réducteur

des bactéries, sans doute de type BSR et BTR, sur le matériau anodique. Au cours du fonctionnement de la pile, le composé FePS est ré-oxdé, ce qui montre un comportement « catalytique réversible » de ce composé, mettant en jeu des couples du système rédox global S(0)/S(-II). On notera que l'utilisation du composé anodique FePS permet d'atteindre des conditions optimales de fonctionnement, beaucoup plus rapidement que pour les PCM utilisant du graphite seul.

En augmentant la surface anodique et en diminuant la résistance interne, nous avons pu augmenter le courant anodique jusqu'à environ 2 mA dans un domaine de potentiel inférieur à -0,2 V. Des puissances instantanées maximales de l'ordre de  $17,5 \text{ W.m}^{-3}$  et  $2,7 \text{ W.m}^{-2}$ , et densités de courant de l'ordre de  $60 \text{ A.m}^{-3}$  et  $9,2 \text{ A.m}^{-2}$  ont pu être obtenues.

En revanche, une limitation des performances par la partie cathodique a été constatée sur la plupart des piles. En fonctionnement ou en stockage, la cathode  $\text{MnO}_x$ /grille acier inoxydable subit une dégradation liée à sa réduction en manganèse (+II) qui se solubilise et précipite en composés difficilement réoxydables. Sur ce point, la catalyse de la réduction de l'oxygène par notre film  $\text{MnO}_x$  existe certainement compte tenu des augmentations de potentiel libre cathodique constatées au cours du temps, mais elle demeure trop faible pour compenser la dégradation.

Plusieurs pistes d'amélioration des matériaux synthétisés dans ce travail peuvent être envisagées. Au niveau des matériaux soufrés, des analyses électrochimiques plus approfondies sont à effectuer pour tenter d'obtenir une meilleure séparation des processus électrochimiques et pour les attribuer. L'objectif final serait de sélectionner le (ou les) composés soufré(s) ayant le comportement catalytique le plus performant, c'est-à-dire une bonne cinétique électrochimique et un transfert électronique efficace avec les bactéries du biofilm. Du côté des oxydes de manganèse, nous n'avons pas nécessairement exploré toutes les pistes que nous offre l'élaboration de solides par voie électrochimique pour synthétiser un oxyde de manganèse avec une structure et un état d'oxydation appropriés à une utilisation dans des piles à combustible microbiennes.

Sur les matériaux sélectionnés, il faudrait ensuite réaliser des analyses électrochimiques associées à des caractérisations physicochimiques sur des durées de quelques jours voir plusieurs semaines afin de préciser les évolutions temporelles de leurs comportements catalytiques et

dégager des informations sur leur tenue dans le temps. Actuellement, avec notre prototype de PCM, nous pouvons raisonnablement viser des puissances de 1mW pour des valeurs de courant de l'ordre de 2 mA.

Toutes les études envisagées ci-dessus portent sur l'amélioration des matériaux d'électrodes, mais il faudrait aussi considérer les points relatifs à la conception des électrodes, à la possibilité de coupler les films de  $\text{MnO}_x$  avec une bactérie ou une enzyme à l'intérieur d'une structure ouverte, pour mieux catalyser la réduction de l'oxygène, et à une approche globale de l'ensemble des processus mis en jeu.

Les améliorations à venir sur les performances des piles à combustible bactériennes nécessiteront des compétences en génie électrochimique, en microbiologie voire même en génie électrique, c'est-à-dire à un travail pluridisciplinaire entre spécialistes de chaque domaine afin d'évaluer au mieux la puissance qui pourrait être atteinte avec ce type de piles et la place que ces PCM pourraient avoir dans les marchés commerciaux futurs.



# Références Bibliographiques

1. Potters, M.C., *Electrical Effects accompanying the Decomposition of Organic Compounds*. Proceedings of the Royal Society of London, 1911. **84**(B): p. 260-276.
2. Bullen, R.A., T.C. Arnot, J.B. Lakeman, and F.C. Walsh, *Biofuel cells and their development*. Biosensors and Bioelectronics, 2006. **21**(11): p. 2015-2045.
3. Sammes, N.M. and R. Boersma, *Small-scale fuel cells for residential applications*. Journal of Power Sources, 2000. **86**(1–2): p. 98-110.
4. Carrette, L., K.A. Friedrich, and U. Stimming, *Fuel Cells: Principles, Types, Fuels, and Applications*. ChemPhysChem, 2000. **1**(4): p. 162-193.
5. Seger, B. and P.V. Kamat, *Electrocatalytically Active Graphene-Platinum Nanocomposites. Role of 2-D Carbon Support in PEM Fuel Cells*. The Journal of Physical Chemistry C, 2009. **113**(19): p. 7990-7995.
6. He, W. and K. Hemmes, *Operating characteristics of a reformer for molten carbonate fuel-cell power-generation systems*. Fuel Processing Technology, 2000. **67**(1): p. 61-78.
7. Qi, A., B. Peppley, and K. Karan, *Integrated fuel processors for fuel cell application: A review*. Fuel Processing Technology, 2007. **88**(1): p. 3-22.
8. Kruger, P., *Appropriate technologies for large-scale production of electricity and hydrogen fuel*. International Journal of Hydrogen Energy, 2008. **33**(21): p. 5881-5886.
9. Ahluwalia, R.K. and X. Wang, *Effect of CO and CO<sub>2</sub> impurities on performance of direct hydrogen polymer-electrolyte fuel cells*. Journal of Power Sources, 2008. **180**(1): p. 122-131.
10. Yildiz, B. and M.S. Kazimi, *Efficiency of hydrogen production systems using alternative nuclear energy technologies*. International Journal of Hydrogen Energy, 2006. **31**(1): p. 77-92.
11. Elder, R. and R. Allen, *Nuclear heat for hydrogen production: Coupling a very high/high temperature reactor to a hydrogen production plant*. Progress in Nuclear Energy, 2009. **51**(3): p. 500-525.
12. Smolinka, T., *FUELS – HYDROGEN PRODUCTION | Water Electrolysis*, in *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, G. Editor-in-Chief: Jürgen, Editor. 2009, Elsevier: Amsterdam. p. 394-413.
13. Yahiro, A.T., S.M. Lee, and D.O. Kimble, *Bioelectrochemistry: I. Enzyme utilizing bio-fuel cell studies*. Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Specialized Section on Biophysical Subjects, 1964. **88**(2): p. 375-383.
14. Brunel, L., J. Denele, K. Servat, K.B. Kokoh, C. Jolival, C. Innocent, M. Cretin, M. Rolland, and S. Tingry, *Oxygen transport through laccase biocathodes for a membrane-less glucose/O<sub>2</sub> biofuel cell*. Electrochemistry Communications, 2007. **9**(2): p. 331-336.
15. Pizzariello, A., M. Stred'ansky, and S. Miertuš, *A glucose/hydrogen peroxide biofuel cell that uses oxidase and peroxidase as catalysts by composite bulk-modified bioelectrodes based on a solid binding matrix*. Bioelectrochemistry, 2002. **56**(1–2): p. 99-105.

16. Gupta, G., C. Lau, V. Rajendran, F. Colon, B. Branch, D. Ivnitski, and P. Atanassov, *Direct electron transfer catalyzed by bilirubin oxidase for air breathing gas-diffusion electrodes*. *Electrochemistry Communications*, 2011. **13**(3): p. 247-249.
17. Scouten, W.H., J.H.T. Luong, and R. Stephen Brown, *Enzyme or protein immobilization techniques for applications in biosensor design*. *Trends in Biotechnology*, 1995. **13**(5): p. 178-185.
18. Davis, F. and S.P.J. Higson, *Biofuel cells—Recent advances and applications*. *Biosensors and Bioelectronics*, 2007. **22**(7): p. 1224-1235.
19. Osman, M.H., A.A. Shah, and F.C. Walsh, *Recent progress and continuing challenges in bio-fuel cells. Part I: Enzymatic cells*. *Biosensors and Bioelectronics*, 2011. **26**(7): p. 3087-3102.
20. Cooney, M.J., V. Svoboda, C. Lau, G. Martin, and S.D. Minteer, *Enzyme catalysed biofuel cells*. *Energy & Environmental Science*, 2008. **1**(3): p. 320-337.
21. Leech, D., P. Kavanagh, and W. Schuhmann, *Enzymatic fuel cells: Recent progress*. *Electrochimica Acta*, 2012. **84**(0): p. 223-234.
22. Ghindilis, A.L., P. Atanasov, and E. Wilkins, *Enzyme-catalyzed direct electron transfer: Fundamentals and analytical applications*. *Electroanalysis*, 1997. **9**(9): p. 661-674.
23. Ferapontova, E.E., T. Ruzgas, and L. Gorton, *Direct Electron Transfer of Heme- and Molybdopterin Cofactor-Containing Chicken Liver Sulfite Oxidase on Alkanethiol-Modified Gold Electrodes*. *Analytical Chemistry*, 2003. **75**(18): p. 4841-4850.
24. Cracknell, J.A., K.A. Vincent, and F.A. Armstrong, *Enzymes as Working or Inspirational Electrocatalysts for Fuel Cells and Electrolysis*. *Chemical Reviews*, 2008. **108**(7): p. 2439-2461.
25. Harper, A.A., M.R, *Electrochemical Glucose Sensors—Developments Using Electrostatic Assembly and Carbon Nanotubes for Biosensor Construction*. *Sensors* 2010. **10**(10): p. 8248-8274.
26. Topcagic, S. and S.D. Minteer, *Development of a membraneless ethanol/oxygen biofuel cell*. *Electrochimica Acta*, 2006. **51**(11): p. 2168-2172.
27. Arechederra, R.L. and S.D. Minteer, *Complete Oxidation of Glycerol in an Enzymatic Biofuel Cell*. *Fuel Cells*, 2009. **9**(1): p. 63-69.
28. B, C., *The Bacterial Culture as an Electrical Half-Cell*. *Journal of bacteriology* 1931. **21**: p. 18.
29. LEWIS, K., *Symposium on Bioelectrochemistry of Microorganisms: IV. Biochemical Fuel Cells*. *BACTERIOLOGICAL REVIEWS*, 1966. **30**: p. 101-113.
30. Davis JB, Y.H.J., *Preliminary Experiments on a Microbial Fuel Cell*. *science*, 1962. **137**: p. 615-616.
31. He, Z. and L.T. Angenent, *Application of Bacterial Biocathodes in Microbial Fuel Cells*. *Electroanalysis*, 2006. **18**(19-20): p. 2009-2015.
32. Bennetto, H.P., J.L. Stirling, K. Tanaka, and C.A. Vega, *Anodic reactions in microbial fuel cells*. *Biotechnology and Bioengineering*, 1983. **25**(2): p. 559-568.

33. Roller, S.D., H.P. Bennetto, G.M. Delaney, J.R. Mason, J.L. Stirling, and C.F. Thurston, *Electron-transfer coupling in microbial fuel cells: 1. comparison of redox-mediator reduction rates and respiratory rates of bacteria*. Journal of Chemical Technology and Biotechnology. Biotechnology, 1984. **34**(1): p. 3-12.
34. Delaney, G.M., H.P. Bennetto, J.R. Mason, S.D. Roller, J.L. Stirling, and C.F. Thurston, *Electron-transfer coupling in microbial fuel cells. 2. performance of fuel cells containing selected microorganism—mediator—substrate combinations*. Journal of Chemical Technology and Biotechnology. Biotechnology, 1984. **34**(1): p. 13-27.
35. Bennetto, H.P., Delaney, G. M., Mason, J. R. , Roller, S. D. , Stirling, J.L. & Thurston, C. F, *The sucrose fuel cell: Efficient biomass conversion using a microbial catalyst*. Biotechnol. Letts, 1985. **7**: p. 699-705.
36. Logan, B.E., *Peer Reviewed: Extracting Hydrogen and Electricity from Renewable Resources*. Environmental Science & Technology, 2004. **38**(9): p. 160A-167A.
37. Angenent, L.T., K. Karim, M.H. Al-Dahhan, B.A. Wrenn, and R. Domínguez-Espinosa, *Production of bioenergy and biochemicals from industrial and agricultural wastewater*. Trends in Biotechnology, 2004. **22**(9): p. 477-485.
38. Rabaey, K. and W. Verstraete, *Microbial fuel cells: novel biotechnology for energy generation*. Trends in Biotechnology, 2005. **23**(6): p. 291-298.
39. Lovley, D.R., *The microbe electric: conversion of organic matter to electricity*. Current Opinion in Biotechnology, 2008. **19**(6): p. 564-571.
40. He, Z., S.D. Minteer, and L.T. Angenent, *Electricity Generation from Artificial Wastewater Using an Upflow Microbial Fuel Cell*. Environmental Science & Technology, 2005. **39**(14): p. 5262-5267.
41. Min, B. and B.E. Logan, *Continuous Electricity Generation from Domestic Wastewater and Organic Substrates in a Flat Plate Microbial Fuel Cell*. Environmental Science & Technology, 2004. **38**(21): p. 5809-5814.
42. Logan, B.E., B. Hamelers, R. Rozendal, U. Schröder, J. Keller, S. Freguia, P. Aelterman, W. Verstraete, and K. Rabaey, *Microbial Fuel Cells: Methodology and Technology†*. Environmental Science & Technology, 2006. **40**(17): p. 5181-5192.
43. Liu, H., S. Cheng, L. Huang, and B.E. Logan, *Scale-up of membrane-free single-chamber microbial fuel cells*. Journal of Power Sources, 2008. **179**(1): p. 274-279.
44. Min, B., S. Cheng, and B.E. Logan, *Electricity generation using membrane and salt bridge microbial fuel cells*. Water Res, 2005. **39**(9): p. 1675-86.
45. Park, D.H. and J.G. Zeikus, *Utilization of electrically reduced neutral red by Actinobacillus succinogenes: physiological function of neutral red in membrane-driven fumarate reduction and energy conservation*. J Bacteriol, 1999. **181**(8): p. 2403-10.
46. Fan, Y., H. Hu, and H. Liu, *Enhanced Coulombic efficiency and power density of air-cathode microbial fuel cells with an improved cell configuration*. Journal of Power Sources, 2007. **171**(2): p. 348-354.

47. Liu, H., R. Ramnarayanan, and B.E. Logan, *Production of Electricity during Wastewater Treatment Using a Single Chamber Microbial Fuel Cell*. Environmental Science & Technology, 2004. **38**(7): p. 2281-2285.
48. You, S., Q. Zhao, J. Zhang, J. Jiang, C. Wan, M. Du, and S. Zhao, *A graphite-granule membrane-less tubular air-cathode microbial fuel cell for power generation under continuously operational conditions*. Journal of Power Sources, 2007. **173**(1): p. 172-177.
49. Osman, M.H., A.A. Shah, and F.C. Walsh, *Recent progress and continuing challenges in bio-fuel cells. Part II: Microbial*. Biosensors and Bioelectronics, 2010. **26**(3): p. 953-963.
50. Du, Z., H. Li, and T. Gu, *A state of the art review on microbial fuel cells: A promising technology for wastewater treatment and bioenergy*. Biotechnology Advances, 2007. **25**(5): p. 464-482.
51. Nevin, K.P. and D.R. Lovley, *Mechanisms for accessing insoluble Fe(III) oxide during dissimilatory Fe(III) reduction by Geothrix fermentans*. Applied and Environmental Microbiology, 2002. **68**(5): p. 2294-2299.
52. Champine, J.E., B. Underhill, J.M. Johnston, W.W. Lilly, and S. Goodwin, *Electron Transfer in the Dissimilatory Iron-reducing Bacterium Geobacter metallireducens*. Anaerobe, 2000. **6**(3): p. 187-196.
53. Beliaev, A.S., D.A. Saffarini, J.L. McLaughlin, and D. Hunnicutt, *MtrC, an outer membrane decahaem c cytochrome required for metal reduction in Shewanella putrefaciens MR-1*. Molecular Microbiology, 2001. **39**(3): p. 722-730.
54. Gorby YA, Y.S., McLean JS, Rosso KM, Moyles D, Dohnalkova A, Beveridge TJ, Chang IS, Kim BH, Kim KS, Culley DE, Reed SB, Romine MF, Saffarini DA, Hill EA, Shi L, Elias DA, Kennedy DW, Pinchuk G, Watanabe K, Ishii S, Logan B, Nealson KH, Fredrickson JK., *Electrically conductive bacterial nanowires produced by Shewanella oneidensis strain MR-1 and other microorganisms*. Proc Natl Acad Sci U S A, 2006 **103**(30): p. 11358–11363.
55. Reguera G, M.K., Mehta T, Nicoll JS, Tuominen MT, Lovley DR, *Extracellular electron transfer via microbial nanowires*. Nature, n 23;435(7045):1098-101. **435**: p. 1098–1101.
56. Logan, B.E. and J.M. Regan, *Microbial Fuel Cells—Challenges and Applications*. Environmental Science & Technology, 2006. **40**(17): p. 5172-5180.
57. Richter, H., K. McCarthy, K.P. Nevin, J.P. Johnson, V.M. Rotello, and D.R. Lovley, *Electricity generation by Geobacter sulfurreducens attached to gold electrodes*. Langmuir, 2008. **24**(8): p. 4376-4379.
58. Lovley, D.R., *Microbial fuel cells: novel microbial physiologies and engineering approaches*. Current Opinion in Biotechnology, 2006. **17**(3): p. 327-332.
59. Rismani-Yazdi, H., S.M. Carver, A.D. Christy, and O.H. Tuovinen, *Cathodic limitations in microbial fuel cells: An overview*. Journal of Power Sources, 2008. **180**(2): p. 683-694.
60. Shukla, A.K., P. Suresh, S. Berchmans, and A. Rajendran, *Biological fuel cells and their applications*. Current Science, 2004. **87**(4): p. 455-468.

61. Bond, D.R., D.E. Holmes, L.M. Tender, and D.R. Lovley, *Electrode-reducing microorganisms that harvest energy from marine sediments*. Science, 2002. **295**(5554): p. 483-5.
62. Park, H.S., B.H. Kim, H.S. Kim, H.J. Kim, G.T. Kim, M. Kim, I.S. Chang, Y.K. Park, and H.I. Chang, *A Novel Electrochemically Active and Fe(III)-reducing Bacterium Phylogenetically Related to Clostridium butyricum Isolated from a Microbial Fuel Cell*. Anaerobe, 2001. **7**(6): p. 297-306.
63. Rabaey, K., N. Boon, M. Höfte, and W. Verstraete, *Microbial Phenazine Production Enhances Electron Transfer in Biofuel Cells*. Environmental Science & Technology, 2005. **39**(9): p. 3401-3408.
64. Xing, D., Y. Zuo, S. Cheng, J.M. Regan, and B.E. Logan, *Electricity Generation by Rhodospseudomonas palustris DX-1*. Environmental Science & Technology, 2008. **42**(11): p. 4146-4151.
65. Rampelotto, P.H., *Resistance of Microorganisms to Extreme Environmental Conditions and Its Contribution to Astrobiology*. Sustainability, 2010. **2**(6): p. 1602-1623.
66. Murata, Y., T. Homma, E. Kitagawa, Y. Momose, M.S. Sato, M. Odani, H. Shimizu, M. Hasegawa-Mizusawa, R. Matsumoto, S. Mizukami, K. Fujita, M. Parveen, Y. Komatsu, and H. Iwahashi, *Genome-wide expression analysis of yeast response during exposure to 4°C*. Extremophiles, 2006. **10**(2): p. 117-128.
67. Bond, D.R. and D.R. Lovley, *Electricity production by Geobacter sulfurreducens attached to electrodes*. Applied and Environmental Microbiology, 2003. **69**(3): p. 1548-1555.
68. Reguera, G., K.D. McCarthy, T. Mehta, J.S. Nicoll, M.T. Tuominen, and D.R. Lovley, *Extracellular electron transfer via microbial nanowires*. Nature, 2005. **435**(7045): p. 1098-1101.
69. Reguera, G., K.P. Nevin, J.S. Nicoll, S.F. Covalla, T.L. Woodard, and D.R. Lovley, *Biofilm and nanowire production leads to increased current in Geobacter sulfurreducens fuel cells*. Applied and Environmental Microbiology, 2006. **72**(11): p. 7345-7348.
70. Trinh, N.T., J.H. Park, and B.W. Kim, *Increased generation of electricity in a microbial fuel cell using Geobacter sulfurreducens*. Korean Journal of Chemical Engineering, 2009. **26**(3): p. 748-753.
71. Qiao, Y., C.M. Li, S.J. Bao, Z. Lu, and Y. Hong, *Direct electrochemistry and electrocatalytic mechanism of evolved Escherichia coli cells in microbial fuel cells*. Chemical Communications, 2008(11): p. 1290-1292.
72. Zhang, T., C. Cui, S. Chen, X. Ai, H. Yang, P. Shen, and Z. Peng, *A novel mediatorless microbial fuel cell based on direct biocatalysis of Escherichia coli*. Chemical Communications, 2006(21): p. 2257-2259.
73. Habermann, W. and E.H. Pommer, *Biological fuel cells with sulphide storage capacity*. Applied Microbiology and Biotechnology, 1991. **35**(1): p. 128-133.
74. Zou, Y., C. Xiang, L. Yang, L.X. Sun, F. Xu, and Z. Cao, *A mediatorless microbial fuel cell using polypyrrole coated carbon nanotubes composite as anode material*. International Journal of Hydrogen Energy, 2008. **33**(18): p. 4856-4862.
75. Xi, M.Y. and Y.P. Sun, *Preliminary study on E. coli microbial fuel cell and on-electrode taming of the biocatalyst*. Guocheng Gongcheng Xuebao/The Chinese Journal of Process Engineering, 2008. **8**(6): p. 1179-1184.

76. Kim, H.J., S.W. Hong, H.D. Kim, S.Y. Yang, and S.H. Chung. *A study on quenching meshes as a possible controlling tool of hydrogen explosion in nuclear power plants*. 2002.
77. Park, D. and J. Zeikus, *Impact of electrode composition on electricity generation in a single-compartment fuel cell using Shewanella putrefaciens*. Applied Microbiology and Biotechnology, 2002. **59**(1): p. 58-61.
78. Hernandez, M.E. and D.K. Newman, *Extracellular electron transfer*. Cellular and Molecular Life Sciences, 2001. **58**(11): p. 1562-1571.
79. Kim, B.H., T. Ikeda, H.S. Park, H.J. Kim, M.S. Hyun, K. Kano, K. Takagi, and H. Tatsumi, *Electrochemical activity of an Fe(III)-reducing bacterium, Shewanella putrefaciens IR-1, in the presence of alternative electron acceptors*. Biotechnology Techniques, 1999. **13**(7): p. 475-478.
80. Kim, H.J., H.S. Park, M.S. Hyun, I.S. Chang, M. Kim, and B.H. Kim, *A mediator-less microbial fuel cell using a metal reducing bacterium, Shewanella putrefaciens*. Enzyme and Microbial Technology, 2002. **30**(2): p. 145-152.
81. Manohar, A.K., O. Bretschger, K.H. Neelson, and F. Mansfeld, *The use of electrochemical impedance spectroscopy (EIS) in the evaluation of the electrochemical properties of a microbial fuel cell*. Bioelectrochemistry, 2008. **72**(2): p. 149-154.
82. Biffinger, J.C., J. Pietron, O. Bretschger, L.J. Nadeau, G.R. Johnson, C.C. Williams, K.H. Neelson, and B.R. Ringeisen, *The influence of acidity on microbial fuel cells containing Shewanella oneidensis*. Biosensors and Bioelectronics, 2008. **24**(4): p. 900-905.
83. Ringeisen, B.R., E. Henderson, P.K. Wu, J. Pietron, R. Ray, B. Little, J.C. Biffinger, and J.M. Jones-Meehan, *High power density from a miniature microbial fuel cell using Shewanella oneidensis DSP10*. Environmental Science and Technology, 2006. **40**(8): p. 2629-2634.
84. Biffinger, J.C., J. Pietron, R. Ray, B. Little, and B.R. Ringeisen, *A biofilm enhanced miniature microbial fuel cell using Shewanella oneidensis DSP10 and oxygen reduction cathodes*. Biosensors and Bioelectronics, 2007. **22**(8): p. 1672-1679.
85. Park, D.H. and J.G. Zeikus, *Electricity generation in microbial fuel cells using neutral red as an electronophore*. Applied and Environmental Microbiology, 2000. **66**(4): p. 1292-1297.
86. Menicucci, J., H. Beyenal, E. Marsili, R.A. Veluchamy, G. Demir, and Z. Lewandowski, *Procedure for determining maximum sustainable power generated by microbial fuel cells*. Environmental Science and Technology, 2006. **40**(3): p. 1062-1068.
87. Rhoads, A., H. Beyenal, and Z. Lewandowski, *Microbial fuel cell using anaerobic respiration as an anodic reaction and biomineralized manganese as a cathodic reactant*. Environmental Science and Technology, 2005. **39**(12): p. 4666-4671.
88. Rhoads, A., H. Beyenal, and Z. Lewandowski, *Microbial Fuel Cell using Anaerobic Respiration as an Anodic Reaction and Biomineralized Manganese as a Cathodic Reactant*. Environmental Science & Technology, 2005. **39**(12): p. 4666-4671.
89. Rabaey, K., N. Boon, S.D. Siciliano, M. Verhaege, and W. Verstraete, *Biofuel cells select for microbial consortia that self-mediate electron transfer*. Applied and Environmental Microbiology, 2004. **70**(9): p. 5373-5382.

90. Kim, B.H., I.S. Chang, and G.M. Gadd, *Challenges in microbial fuel cell development and operation*. Applied Microbiology and Biotechnology, 2007. **76**(3): p. 485-494.
91. Ringeisen, B.R., R. Ray, and B. Little, *A miniature microbial fuel cell operating with an aerobic anode chamber*. Journal of Power Sources, 2007. **165**(2): p. 591-597.
92. Xing, D., Y. Zuo, S. Cheng, J.M. Regan, and B.E. Logan, *Electricity generation by Rhodospseudomonas palustris DX-1*. Environmental Science and Technology, 2008. **42**(11): p. 4146-4151.
93. He, Z., H. Shao, and L.T. Angenent, *Increased power production from a sediment microbial fuel cell with a rotating cathode*. Biosensors and Bioelectronics, 2007. **22**(12): p. 3252-3255.
94. Lowy, D.A., L.M. Tender, J.G. Zeikus, D.H. Park, and D.R. Lovley, *Harvesting energy from the marine sediment–water interface II: Kinetic activity of anode materials*. Biosensors and Bioelectronics, 2006. **21**(11): p. 2058-2063.
95. Sacco, N.J., E.L.M. Figuerola, G. Pataccini, M.C. Bonetto, L. Erijman, and E. Cortón, *Performance of planar and cylindrical carbon electrodes at sedimentary microbial fuel cells*. Bioresource Technology, 2012. **126**(0): p. 328-335.
96. Dumas, C., A. Mollica, D. Féron, R. Basseguy, L. Etcheverry, and A. Bergel, *Checking graphite and stainless anodes with an experimental model of marine microbial fuel cell*. Bioresource Technology, 2008. **99**(18): p. 8887-8894.
97. Zhang, E., W. Xu, G. Diao, and C. Shuang, *Electricity generation from acetate and glucose by sedimentary bacterium attached to electrode in microbial-anode fuel cells*. Journal of Power Sources, 2006. **161**(2): p. 820-825.
98. Erable, B., L. Etcheverry, and A. Bergel, *Increased power from a two-chamber microbial fuel cell with a low-pH air-cathode compartment*. Electrochemistry Communications, 2009. **11**(3): p. 619-622.
99. Rabaey, K., G. Lissens, S.D. Siciliano, and W. Verstraete, *A microbial fuel cell capable of converting glucose to electricity at high rate and efficiency*. Biotechnol Lett, 2003. **25**(18): p. 1531-5.
100. Yu, J., J. Seon, Y. Park, S. Cho, and T. Lee, *Electricity generation and microbial community in a submerged-exchangeable microbial fuel cell system for low-strength domestic wastewater treatment*. Bioresource Technology, 2012. **117**(0): p. 172-179.
101. Oh, S.T., J.R. Kim, G.C. Premier, T.H. Lee, C. Kim, and W.T. Sloan, *Sustainable wastewater treatment: How might microbial fuel cells contribute*. Biotechnology Advances, 2010. **28**(6): p. 871-881.
102. Bergel, A.F., D. *Pile à combustible utilisant des biofilms en tant que catalyseur de la réaction cathodique et/ou anodique*, F.I.e. French patent, Editor. 2002.
103. Aelterman, P., K. Rabaey, H.T. Pham, N. Boon, and W. Verstraete, *Continuous electricity generation at high voltages and currents using stacked microbial fuel cells*. Environmental Science and Technology, 2006. **40**(10): p. 3388-3394.
104. Kim, J.R., B. Min, and B.E. Logan, *Evaluation of procedures to acclimate a microbial fuel cell for electricity production*. Applied Microbiology and Biotechnology, 2005. **68**(1): p. 23-30.

105. Clauwaert, P., D. Van Der Ha, N. Boon, K. Verbeken, M. Verhaege, K. Rabaey, and W. Verstraete, *Open air biocathode enables effective electricity generation with microbial fuel cells*. Environmental Science and Technology, 2007. **41**(21): p. 7564-7569.
106. Fan, Y., E. Sharbrough, and H. Liu, *Quantification of the internal resistance distribution of microbial fuel cells*. Environmental Science and Technology, 2008. **42**(21): p. 8101-8107.
107. Logan, B., S. Cheng, V. Watson, and G. Estadt, *Graphite fiber brush anodes for increased power production in air-cathode microbial fuel cells*. Environmental Science and Technology, 2007. **41**(9): p. 3341-3346.
108. Zhang, X.Y., Q. Song, F. Xu, and C.K. Ong, *Dielectric dispersion of BiFeO<sub>3</sub> thin film over a broad frequency range (100 Hz-10 GHz)*. Applied Physics Letters, 2009. **94**(2).
109. Parot, S., M.L. Délia, and A. Bergel, *Acetate to enhance electrochemical activity of biofilms from garden compost*. Electrochimica Acta, 2008. **53**(6): p. 2737-2742.
110. Liu, Z., J. Liu, S. Zhang, and Z. Su, *Study of operational performance and electrical response on mediator-less microbial fuel cells fed with carbon- and protein-rich substrates*. Biochemical Engineering Journal, 2009. **45**(3): p. 185-191.
111. Pant, D., G. Van Bogaert, L. Diels, and K. Vanbroekhoven, *A review of the substrates used in microbial fuel cells (MFCs) for sustainable energy production*. Bioresource Technology, 2010. **101**(6): p. 1533-1543.
112. Biffinger, J.C., J.N. Byrd, B.L. Dudley, and B.R. Ringeisen, *Oxygen exposure promotes fuel diversity for *Shewanella oneidensis* microbial fuel cells*. Biosensors and Bioelectronics, 2008. **23**(6): p. 820-826.
113. Liu, H., S. Cheng, and B.E. Logan, *Production of electricity from acetate or butyrate using a single-chamber microbial fuel cell*. Environmental Science and Technology, 2005. **39**(2): p. 658-662.
114. Chae, K.J., M.J. Choi, J.W. Lee, K.Y. Kim, and I.S. Kim, *Effect of different substrates on the performance, bacterial diversity, and bacterial viability in microbial fuel cells*. Bioresource Technology, 2009. **100**(14): p. 3518-3525.
115. Catal, T., K. Li, H. Bermek, and H. Liu, *Electricity production from twelve monosaccharides using microbial fuel cells*. Journal of Power Sources, 2008. **175**(1): p. 196-200.
116. Kim, N., Y. Choi, S. Jung, and S. Kim, *Effect of initial carbon sources on the performance of microbial fuel cells containing *Proteus vulgaris**. Biotechnol Bioeng, 2000. **70**(1): p. 109-14.
117. Lee, H.S., P. Parameswaran, A. Kato-Marcus, C.I. Torres, and B.E. Rittmann, *Evaluation of energy-conversion efficiencies in microbial fuel cells (MFCs) utilizing fermentable and non-fermentable substrates*. Water Research, 2008. **42**(6-7): p. 1501-1510.
118. Ha, P.T., B. Tae, and I.S. Chang, *Performance and Bacterial Consortium of Microbial Fuel Cell Fed with Formate<sup>-</sup>*. Energy & Fuels, 2007. **22**(1): p. 164-168.
119. Logan, B.E., C. Murano, K. Scott, N.D. Gray, and I.M. Head, *Electricity generation from cysteine in a microbial fuel cell*. Water Research, 2005. **39**(5): p. 942-952.

120. Allen, R.M. and H.P. Bennetto, *Microbial fuel-cells - Electricity production from carbohydrates*. Applied Biochemistry and Biotechnology, 1993. **39-40**(1): p. 27-40.
121. Rezaei, F., T.L. Richard, and B.E. Logan, *Enzymatic hydrolysis of cellulose coupled with electricity generation in a microbial fuel cell*. Biotechnology and Bioengineering, 2008. **101**(6): p. 1163-1169.
122. Melhuish, C., I. Ieropoulos, J. Greenman, and I. Horsfield, *Energetically autonomous robots: Food for thought*. Autonomous Robots, 2006. **21**(3): p. 187-198.
123. Rezaei, F., D. Xing, R. Wagner, J.M. Regan, T.L. Richard, and B.E. Logan, *Simultaneous cellulose degradation and electricity production by Enterobacter cloacae in a microbial fuel cell*. Applied and Environmental Microbiology, 2009. **75**(11): p. 3673-3678.
124. Wang, X., Y. Feng, N. Ren, H. Wang, H. Lee, N. Li, and Q. Zhao, *Accelerated start-up of two-chambered microbial fuel cells: Effect of anodic positive poised potential*. Electrochimica Acta, 2009. **54**(3): p. 1109-1114.
125. Rodrigo, M.A., P. Cañizares, J. Lobato, R. Paz, C. Sáez, and J.J. Linares, *Production of electricity from the treatment of urban waste water using a microbial fuel cell*. Journal of Power Sources, 2007. **169**(1): p. 198-204.
126. Oh, S. and B.E. Logan, *Hydrogen and electricity production from a food processing wastewater using fermentation and microbial fuel cell technologies*. Water Research, 2005. **39**(19): p. 4673-4682.
127. Lu, N., S.g. Zhou, L. Zhuang, J.t. Zhang, and J.r. Ni, *Electricity generation from starch processing wastewater using microbial fuel cell technology*. Biochemical Engineering Journal, 2009. **43**(3): p. 246-251.
128. Sun, J., Y.y. Hu, Z. Bi, and Y.q. Cao, *Simultaneous decolorization of azo dye and bioelectricity generation using a microfiltration membrane air-cathode single-chamber microbial fuel cell*. Bioresource Technology, 2009. **100**(13): p. 3185-3192.
129. Cercado-Quezada, B., M.-L. Delia, and A. Bergel, *Testing various food-industry wastes for electricity production in microbial fuel cell*. Bioresource Technology, 2010. **101**(8): p. 2748-2754.
130. Behera, M., P.S. Jana, T.T. More, and M.M. Ghangrekar, *Rice mill wastewater treatment in microbial fuel cells fabricated using proton exchange membrane and earthen pot at different pH*. Bioelectrochemistry, 2010. **79**(2): p. 228-233.
131. Feng, Y., X. Wang, B.E. Logan, and H. Lee, *Brewery wastewater treatment using air-cathode microbial fuel cells*. Applied Microbiology and Biotechnology, 2008. **78**(5): p. 873-880.
132. Veer Raghavulu, S., S. Venkata Mohan, M. Venkateswar Reddy, G. Mohanakrishna, and P.N. Sarma, *Behavior of single chambered mediatorless microbial fuel cell (MFC) at acidophilic, neutral and alkaline microenvironments during chemical wastewater treatment*. International Journal of Hydrogen Energy, 2009. **34**(17): p. 7547-7554.
133. Patil, S.A., V.P. Surakasi, S. Koul, S. Ijmulwar, A. Vivek, Y.S. Shouche, and B.P. Kapadnis, *Electricity generation using chocolate industry wastewater and its treatment in activated sludge based microbial fuel cell and analysis of developed microbial community in the anode chamber*. Bioresource Technology, 2009. **100**(21): p. 5132-5139.

134. Heilmann, J. and B.E. Logan, *Production of electricity from proteins using a microbial fuel cell*. Water Environment Research, 2006. **78**(5): p. 531-537.
135. Huang, L. and B.E. Logan, *Electricity generation and treatment of paper recycling wastewater using a microbial fuel cell*. Applied Microbiology and Biotechnology, 2008. **80**(2): p. 349-355.
136. Greenman, J., A. Gálvez, L. Giusti, and I. Ieropoulos, *Electricity from landfill leachate using microbial fuel cells: Comparison with a biological aerated filter*. Enzyme and Microbial Technology, 2009. **44**(2): p. 112-119.
137. Gálvez, A., J. Greenman, and I. Ieropoulos, *Landfill leachate treatment with microbial fuel cells; scale-up through plurality*. Bioresource Technology, 2009. **100**(21): p. 5085-5091.
138. Venkata Mohan, S., G. Mohanakrishna, B.P. Reddy, R. Saravanan, and P.N. Sarma, *Bioelectricity generation from chemical wastewater treatment in mediatorless (anode) microbial fuel cell (MFC) using selectively enriched hydrogen producing mixed culture under acidophilic microenvironment*. Biochemical Engineering Journal, 2008. **39**(1): p. 121-130.
139. Venkata Mohan, S., R. Saravanan, S.V. Raghavulu, G. Mohanakrishna, and P.N. Sarma, *Bioelectricity production from wastewater treatment in dual chambered microbial fuel cell (MFC) using selectively enriched mixed microflora: Effect of catholyte*. Bioresource Technology, 2008. **99**(3): p. 596-603.
140. Aldrovandi, A., E. Marsili, L. Stante, P. Paganin, S. Tabacchioni, and A. Giordano, *Sustainable power production in a membrane-less and mediator-less synthetic wastewater microbial fuel cell*. Bioresource Technology, 2009. **100**(13): p. 3252-3260.
141. Rodrigo, M.A., P. Cañizares, H. García, J.J. Linares, and J. Lobato, *Study of the acclimation stage and of the effect of the biodegradability on the performance of a microbial fuel cell*. Bioresource Technology, 2009. **100**(20): p. 4704-4710.
142. Liu, H., S. Cheng, and B.E. Logan, *Power Generation in Fed-Batch Microbial Fuel Cells as a Function of Ionic Strength, Temperature, and Reactor Configuration*. Environmental Science & Technology, 2005. **39**(14): p. 5488-5493.
143. Zhou, M., M. Chi, J. Luo, H. He, and T. Jin, *An overview of electrode materials in microbial fuel cells*. Journal of Power Sources, 2011. **196**(10): p. 4427-4435.
144. Chaudhuri, S.K. and D.R. Lovley, *Electricity generation by direct oxidation of glucose in mediatorless microbial fuel cells*. Nat Biotechnol, 2003. **21**(10): p. 1229-32.
145. Zhang, X., S. Cheng, X. Wang, X. Huang, and B.E. Logan, *Separator Characteristics for Increasing Performance of Microbial Fuel Cells*. Environmental Science & Technology, 2009. **43**(21): p. 8456-8461.
146. Rabaey, K., P. Clauwaert, P. Aelterman, and W. Verstraete, *Tubular Microbial Fuel Cells for Efficient Electricity Generation*. Environmental Science & Technology, 2005. **39**(20): p. 8077-8082.
147. Wei, J., P. Liang, and X. Huang, *Recent progress in electrodes for microbial fuel cells*. Bioresource Technology, 2011. **102**(20): p. 9335-9344.

148. Dumas, C., A. Mollica, D. Féron, R. Basséguy, L. Etcheverry, and A. Bergel, *Marine microbial fuel cell: Use of stainless steel electrodes as anode and cathode materials*. *Electrochimica Acta*, 2007. **53**(2): p. 468-473.
149. Erable, B. and A. Bergel, *First air-tolerant effective stainless steel microbial anode obtained from a natural marine biofilm*. *Bioresource Technology*, 2009. **100**(13): p. 3302-3307.
150. ter Heijne, A., H.V.M. Hamelers, M. Saakes, and C.J.N. Buisman, *Performance of non-porous graphite and titanium-based anodes in microbial fuel cells*. *Electrochimica Acta*, 2008. **53**(18): p. 5697-5703.
151. Crittenden, S.R., C.J. Sund, and J.J. Sumner, *Mediating electron transfer from bacteria to a gold electrode via a self-assembled monolayer*. *Langmuir*, 2006. **22**(23): p. 9473-9476.
152. Ahn, Y. and B.E. Logan, *Effectiveness of domestic wastewater treatment using microbial fuel cells at ambient and mesophilic temperatures*. *Bioresource Technology*, 2010. **101**(2): p. 469-475.
153. Ishii, S., K. Watanabe, S. Yabuki, B.E. Logan, and Y. Sekiguchi, *Comparison of electrode reduction activities of *Geobacter sulfurreducens* and an enriched consortium in an air-cathode microbial fuel cell*. *Applied and Environmental Microbiology*, 2008. **74**(23): p. 7348-7355.
154. Kim, J.R., S.H. Jung, J.M. Regan, and B.E. Logan, *Electricity generation and microbial community analysis of alcohol powered microbial fuel cells*. *Bioresource Technology*, 2007. **98**(13): p. 2568-2577.
155. Aelterman, P., M. Versichele, M. Marzorati, N. Boon, and W. Verstraete, *Loading rate and external resistance control the electricity generation of microbial fuel cells with different three-dimensional anodes*. *Bioresource Technology*, 2008. **99**(18): p. 8895-8902.
156. Cheng, S. and B.E. Logan, *Ammonia treatment of carbon cloth anodes to enhance power generation of microbial fuel cells*. *Electrochemistry Communications*, 2007. **9**(3): p. 492-496.
157. Feng, Y., Q. Yang, X. Wang, and B.E. Logan, *Treatment of carbon fiber brush anodes for improving power generation in air-cathode microbial fuel cells*. *Journal of Power Sources*, 2010. **195**(7): p. 1841-1844.
158. Wang, X., S. Cheng, Y. Feng, M.D. Merrill, T. Saito, and B.E. Logan, *Use of Carbon Mesh Anodes and the Effect of Different Pretreatment Methods on Power Production in Microbial Fuel Cells*. *Environmental Science & Technology*, 2009. **43**(17): p. 6870-6874.
159. Fan, Y., S. Xu, R. Schaller, J. Jiao, F. Chaplen, and H. Liu, *Nanoparticle decorated anodes for enhanced current generation in microbial electrochemical cells*. *Biosensors and Bioelectronics*, 2011. **26**(5): p. 1908-1912.
160. Lowy, D.A. and L.M. Tender, *Harvesting energy from the marine sediment-water interface. III. Kinetic activity of quinone- and antimony-based anode materials*. *Journal of Power Sources*, 2008. **185**(1): p. 70-75.
161. Park, D.H. and J.G. Zeikus, *Improved fuel cell and electrode designs for producing electricity from microbial degradation*. *Biotechnology and Bioengineering*, 2003. **81**(3): p. 348-355.

162. Wang, K., Y. Liu, and S. Chen, *Improved microbial electrocatalysis with neutral red immobilized electrode*. Journal of Power Sources, 2011. **196**(1): p. 164-168.
163. Ter Heijne, A., D.P.B.T.B. Strik, H.V.M. Hamelers, and C.J.N. Buisman, *Cathode Potential and Mass Transfer Determine Performance of Oxygen Reducing Biocathodes in Microbial Fuel Cells*. Environmental Science & Technology, 2010. **44**(18): p. 7151-7156.
164. Li, Y., A. Lu, H. Ding, S. Jin, Y. Yan, C. Wang, C. Zen, and X. Wang, *Cr(VI) reduction at rutile-catalyzed cathode in microbial fuel cells*. Electrochemistry Communications, 2009. **11**(7): p. 1496-1499.
165. Freguia, S., S. Tsujimura, and K. Kano, *Electron transfer pathways in microbial oxygen biocathodes*. Electrochimica Acta, 2010. **55**(3): p. 813-818.
166. Freguia, S., K. Rabaey, Z. Yuan, and J. Keller, *Non-catalyzed cathodic oxygen reduction at graphite granules in microbial fuel cells*. Electrochimica Acta, 2007. **53**(2): p. 598-603.
167. Deng, L., M. Zhou, C. Liu, L. Liu, and S. Dong, *Development of high performance of Co/Fe/N/CNT nanocatalyst for oxygen reduction in microbial fuel cells*. Talanta, 2010. **81**(1-2): p. 444-448.
168. Erable, B., N. Duteanu, S.M.S. Kumar, Y. Feng, M.M. Ghangrekar, and K. Scott, *Nitric acid activation of graphite granules to increase the performance of the non-catalyzed oxygen reduction reaction (ORR) for MFC applications*. Electrochemistry Communications, 2009. **11**(7): p. 1547-1549.
169. Clauwaert, P., K. Rabaey, P. Aelterman, L. De Schamphelaire, T.H. Pham, P. Boeckx, N. Boon, and W. Verstraete, *Biological denitrification in microbial fuel cells*. Environmental Science and Technology, 2007. **41**(9): p. 3354-3360.
170. Zhang, L., C. Liu, L. Zhuang, W. Li, S. Zhou, and J. Zhang, *Manganese dioxide as an alternative cathodic catalyst to platinum in microbial fuel cells*. Biosensors and Bioelectronics, 2009. **24**(9): p. 2825-2829.
171. Li, X., B. Hu, S. Suib, Y. Lei, and B. Li, *Manganese dioxide as a new cathode catalyst in microbial fuel cells*. Journal of Power Sources, 2010. **195**(9): p. 2586-2591.
172. Roche, I., K. Katuri, and K. Scott, *A microbial fuel cell using manganese oxide oxygen reduction catalysts*. Journal of Applied Electrochemistry, 2010. **40**(1): p. 13-21.
173. Cheng, S., H. Liu, and B.E. Logan, *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, 2006. **40**(1): p. 364-369.
174. You, S.J., N.Q. Ren, Q.L. Zhao, J.Y. Wang, and F.L. Yang, *Power generation and electrochemical analysis of biocathode microbial fuel cell using graphite fibre brush as cathode material*. Fuel Cells, 2009. **9**(5): p. 588-596.
175. Cheng, S., H. Liu, and B.E. Logan, *Increased performance of single-chamber microbial fuel cells using an improved cathode structure*. Electrochemistry Communications, 2006. **8**(3): p. 489-494.
176. Zhang, F., T. Saito, S. Cheng, M.A. Hickner, and B.E. Logan, *Microbial Fuel Cell Cathodes With Poly(dimethylsiloxane) Diffusion Layers Constructed around Stainless Steel Mesh Current Collectors*. Environmental Science & Technology, 2010. **44**(4): p. 1490-1495.

177. Zuo, Y., S. Cheng, and B.E. Logan, *Ion Exchange Membrane Cathodes for Scalable Microbial Fuel Cells*. Environmental Science & Technology, 2008. **42**(18): p. 6967-6972.
178. Kargi, F. and S. Eker, *Electricity generation with simultaneous wastewater treatment by a microbial fuel cell (MFC) with Cu and Cu-Au electrodes*. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2007. **82**(7): p. 658-662.
179. Morris, J.M., S. Jin, J. Wang, C. Zhu, and M.A. Urynowicz, *Lead dioxide as an alternative catalyst to platinum in microbial fuel cells*. Electrochemistry Communications, 2007. **9**(7): p. 1730-1734.
180. Zhao, F., F. Harnisch, U. Schröder, F. Scholz, P. Bogdanoff, and I. Herrmann, *Challenges and constraints of using oxygen cathodes in microbial fuel cells*. Environmental Science and Technology, 2006. **40**(17): p. 5193-5199.
181. Zhao, F., F. Harnisch, U. Schröder, F. Scholz, P. Bogdanoff, and I. Herrmann, *Application of pyrolysed iron(II) phthalocyanine and CoTMPP based oxygen reduction catalysts as cathode materials in microbial fuel cells*. Electrochemistry Communications, 2005. **7**(12): p. 1405-1410.
182. Liu, X.-W., X.-F. Sun, Y.-X. Huang, G.-P. Sheng, K. Zhou, R.J. Zeng, F. Dong, S.-G. Wang, A.-W. Xu, Z.-H. Tong, and H.-Q. Yu, *Nano-structured manganese oxide as a cathodic catalyst for enhanced oxygen reduction in a microbial fuel cell fed with a synthetic wastewater*. Water Research, 2010. **44**(18): p. 5298-5305.
183. Lu, A., Y. Li, S. Jin, H. Ding, C. Zeng, X. Wang, and C. Wang, *Microbial Fuel Cell Equipped with a Photocatalytic Rutile-Coated Cathode*. Energy & Fuels, 2009. **24**(2): p. 1184-1190.
184. Duteanu, N., B. Erable, S.M. Senthil Kumar, M.M. Ghangrekar, and K. Scott, *Effect of chemically modified Vulcan XC-72R on the performance of air-breathing cathode in a single-chamber microbial fuel cell*. Bioresource Technology, 2010. **101**(14): p. 5250-5255.
185. Behera, M., P.S. Jana, and M.M. Ghangrekar, *Performance evaluation of low cost microbial fuel cell fabricated using earthen pot with biotic and abiotic cathode*. Bioresource Technology, 2010. **101**(4): p. 1183-1189.
186. Dumas, C., R. Basseguy, and A. Bergel, *Microbial electrocatalysis with Geobacter sulfurreducens biofilm on stainless steel cathodes*. Electrochimica Acta, 2008. **53**(5): p. 2494-2500.
187. Liang, P., M. Fan, X. Cao, and X. Huang, *Evaluation of applied cathode potential to enhance biocathode in microbial fuel cells*. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2009. **84**(5): p. 794-799.
188. Xie, S., P. Liang, Y. Chen, X. Xia, and X. Huang, *Simultaneous carbon and nitrogen removal using an oxic/anoxic-biocathode microbial fuel cells coupled system*. Bioresource Technology, 2011. **102**(1): p. 348-354.
189. Huang, L., J.M. Regan, and X. Quan, *Electron transfer mechanisms, new applications, and performance of biocathode microbial fuel cells*. Bioresource Technology, 2011. **102**(1): p. 316-323.
190. Bergel, A., D. Féron, and A. Mollica, *Catalysis of oxygen reduction in PEM fuel cell by seawater biofilm*. Electrochemistry Communications, 2005. **7**(9): p. 900-904.

191. ter Heijne, A., H.V.M. Hamelers, V. de Wilde, R.A. Rozendal, and C.J.N. Buisman, *A Bipolar Membrane Combined with Ferric Iron Reduction as an Efficient Cathode System in Microbial Fuel Cells†*. *Environmental Science & Technology*, 2006. **40**(17): p. 5200-5205.
192. Busalmen, J.P. and S.R. de Sanchez, *Electrochemical polarization-induced changes in the growth of individual cells and biofilms of Pseudomonas fluorescens (ATCC 17552)*. *Appl Environ Microbiol*, 2005. **71**(10): p. 6235-40.
193. Schroder, U., *Anodic electron transfer mechanisms in microbial fuel cells and their energy efficiency*. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2007. **9**(21): p. 2619-2629.
194. Fricke, K., F. Harnisch, and U. Schroder, *On the use of cyclic voltammetry for the study of anodic electron transfer in microbial fuel cells*. *Energy & Environmental Science*, 2008. **1**(1): p. 144-147.
195. Zhao, F., R.C. Slade, and J.R. Varcoe, *Techniques for the study and development of microbial fuel cells: an electrochemical perspective*. *Chem Soc Rev*, 2009. **38**(7): p. 1926-39.
196. Hu, H., Y. Fan, and H. Liu, *Hydrogen production in single-chamber tubular microbial electrolysis cells using non-precious-metal catalysts*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009. **34**(20): p. 8535-8542.
197. Shi, X., Y. Feng, X. Wang, H. Lee, J. Liu, Y. Qu, W. He, S.M.S. Kumar, and N. Ren, *Application of nitrogen-doped carbon powders as low-cost and durable cathodic catalyst to air-cathode microbial fuel cells*. *Bioresource Technology*, 2012. **108**(0): p. 89-93.
198. Gardel, E.J., M.E. Nielsen, P.T. Grisdela, and P.R. Girguis, *Duty Cycling Influences Current Generation in Multi-Anode Environmental Microbial Fuel Cells*. *Environmental Science & Technology*, 2012. **46**(9): p. 5222-5229.
199. Rabaey, K., S. Bützer, S. Brown, J.r. Keller, and R.A. Rozendal, *High Current Generation Coupled to Caustic Production Using a Lamellar Bioelectrochemical System*. *Environmental Science & Technology*, 2010. **44**(11): p. 4315-4321.
200. Larrosa-Guerrero, A., K. Scott, I.M. Head, F. Mateo, A. Ginesta, and C. Godinez, *Effect of temperature on the performance of microbial fuel cells*. *Fuel*, 2010. **89**(12): p. 3985-3994.
201. Vázquez-Larios, A.L., E. Ríos-Leal, O. Solorza-Feria, and H.M. Poggi-Varaldo, *Effect of the temperature on two types microbial fuel cells performance*. *Journal of Biotechnology*, 2010. **150**, **Supplement**(0): p. 145-146.
202. Zhuang, L., S. Zhou, Y. Li, and Y. Yuan, *Enhanced performance of air-cathode two-chamber microbial fuel cells with high-pH anode and low-pH cathode*. *Bioresource Technology*, 2010. **101**(10): p. 3514-3519.
203. He, Z., Y. Huang, A.K. Manohar, and F. Mansfeld, *Effect of electrolyte pH on the rate of the anodic and cathodic reactions in an air-cathode microbial fuel cell*. *Bioelectrochemistry*, 2008. **74**(1): p. 78-82.
204. Lamp, J.L., J.S. Guest, S. Naha, K.A. Radavich, N.G. Love, M.W. Ellis, and I.K. Puri, *Flame synthesis of carbon nanostructures on stainless steel anodes for use in microbial fuel cells*. *Journal of Power Sources*, 2011. **196**(14): p. 5829-5834.

205. Kim, Y. and B.E. Logan, *Microbial Reverse Electrodialysis Cells for Synergistically Enhanced Power Production*. Environmental Science & Technology, 2011. **45**(13): p. 5834-5839.
206. Lovley, D.R. and E.J. Phillips, *Novel mode of microbial energy metabolism: organic carbon oxidation coupled to dissimilatory reduction of iron or manganese*. Appl Environ Microbiol, 1988. **54**(6): p. 1472-80.
207. Zhuang, L., S. Zhou, Y. Wang, C. Liu, and S. Geng, *Membrane-less cloth cathode assembly (CCA) for scalable microbial fuel cells*. Biosensors and Bioelectronics, 2009. **24**(12): p. 3652-3656.
208. Le Faou, A., B.S. Rajagopal, L. Daniels, and G. Fauque, *Thiosulfate, polythionates and elemental sulfur assimilation and reduction in the bacterial world*. FEMS Microbiology Letters, 1990. **75**(4): p. 351-382.
209. Criaud, A. and D. Vuataz, *Etude géochimique et géothermique des eaux sulfurées sodiques de Luchon, Pyrénées*. Rapport du BRGM, 1984. **84**.
210. Brune, D.C., *Sulfur oxidation by phototrophic bacteria*. Biochim Biophys Acta, 1989. **975**(2): p. 189-221.
211. Kamyshny, A., A. Goifman, J. Gun, D. Rizkov, and O. Lev, *Equilibrium Distribution of Polysulfide Ions in Aqueous Solutions at 25 °C: A New Approach for the Study of Polysulfides' Equilibria*. Environmental Science & Technology, 2004. **38**(24): p. 6633-6644.
212. Rickard, D. and G.W. Luther, *Chemistry of Iron Sulfides*. Chemical Reviews, 2007. **107**(2): p. 514-562.
213. Ryckelynck, N., H. Stecher, III, and C. Reimers, *Understanding the Anodic Mechanism of a Seafloor Fuel Cell: Interactions Between Geochemistry and Microbial Activity*. Biogeochemistry, 2005. **76**(1): p. 113-139.
214. Werner, S.E., C.A. Johnson, N.J. Laycock, P.T. Wilson, and B.J. Webster, *Pitting of Type 304 stainless steel in the presence of a biofilm containing sulphate reducing bacteria*. Corrosion Science, 1998. **40**(2-3): p. 465-480.
215. Rémazeilles, C., D. Neff, F. Kergourlay, E. Foy, E. Conforto, E. Guilminot, S. Reguer, P. Refait, and P. Dillmann, *Mechanisms of long-term anaerobic corrosion of iron archaeological artefacts in seawater*. Corrosion Science, 2009. **51**(12): p. 2932-2941.
216. Pineau, S., R. Sabot, L. Quillet, M. Jeannin, C. Caplat, I. Dupont-Morrall, and P. Refait, *Formation of the Fe(II-III) hydroxysulphate green rust during marine corrosion of steel associated to molecular detection of dissimilatory sulphite-reductase*. Corrosion Science, 2008. **50**(4): p. 1099-1111.
217. Bourdoiseau, J.A., *Rôle des espèces sulfures sur le comportement d'un acier non allié en milieu de stockage des déchets radioactifs de type C : interaction sulfures / produits de corrosion*, in *Laboratoire d'Etudes des Matériaux en Milieux Agressifs (LEMMA)*. 7 Juin 2011, UNIVERSITÉ DE LA ROCHELLE.
218. Ona-Nguema, G., C. Carteret, O. Benali, M. Abdelmoula, J.M. Génin, and F. Jorand, *Competitive formation of hydroxycarbonate green rust 1 versus hydroxysulphate green rust 2 in Shewanella putrefaciens cultures*. Geomicrobiology Journal, 2004. **21**(2): p. 79-90.

219. Refait, P., M. Abdelmoula, J.M.R. Génin, and R. Sabot, *Green rusts in electrochemical and microbially influenced corrosion of steel*. Comptes Rendus - Geoscience, 2006. **338**(6-7): p. 476-487.
220. Langumier, M., R. Sabot, R. Obame-Ndong, M. Jeannin, S. Sablé, and P. Refait, *Formation of Fe(III)-containing mackinawite from hydroxysulphate green rust by sulphate reducing bacteria*. Corrosion Science, 2009. **51**(11): p. 2694-2702.
221. Dubiel, M., C.H. Hsu, C.C. Chien, F. Mansfeld, and D.K. Newman, *Microbial iron respiration can protect steel from corrosion*. Applied and Environmental Microbiology, 2002. **68**(3): p. 1440-1445.
222. Lovley, D.R., *Dissimilatory Fe(III) and Mn(IV) reduction*. Microbiological Reviews, 1991. **55**(2): p. 259-287.
223. Duan, J., S. Wu, X. Zhang, G. Huang, M. Du, and B. Hou, *Corrosion of carbon steel influenced by anaerobic biofilm in natural seawater*. Electrochimica Acta, 2008. **54**(1): p. 22-28.
224. Antony, H., L. Legrand, and A. Chaussé, *Carbonate and sulphate green rusts—Mechanisms of oxidation and reduction*. Electrochimica Acta, 2008. **53**(24): p. 7146-7156.
225. Génin, J.M.R., A.A. Olowe, P. Refait, and L. Simon, *On the stoichiometry and pourbaix diagram of Fe(II)-Fe(III) hydroxy-sulphate or sulphate-containing green rust 2: An electrochemical and mössbauer spectroscopy study*. Corrosion Science, 1996. **38**(10): p. 1751-1762.
226. Refait, P., A. Géhin, M. Abdelmoula, and J.M.R. Génin, *Coprecipitation thermodynamics of iron(II–III) hydroxysulphate green rust from Fe(II) and Fe(III) salts*. Corrosion Science, 2003. **45**(4): p. 659-676.
227. Jeong, H.Y., J.H. Lee, and K.F. Hayes, *Characterization of synthetic nanocrystalline mackinawite: Crystal structure, particle size, and specific surface area*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2008. **72**(2): p. 493-505.
228. Bourdoiseau, J.A., M. Jeannin, R. Sabot, C. Rémazeilles, and P. Refait, *Characterisation of mackinawite by Raman spectroscopy: Effects of crystallisation, drying and oxidation*. Corrosion Science, 2008. **50**(11): p. 3247-3255.
229. Wei, D. and K. Osseo-Asare, *Aqueous synthesis of finely divided pyrite particles*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1997. **121**(1): p. 27-36.
230. Brion, D., *Etude par spectroscopie de photoelectrons de la dégradation superficielle de FeS<sub>2</sub>, CuFeS<sub>2</sub>, ZnS et PbS a l'air et dans l'eau*. Applications of Surface Science, 1980. **5**(2): p. 133-152.
231. Toniazzo, V., *Approche des mécanismes d'oxydation de la pyrite par Thiobacillus ferrooxidans grâce à la modélisation morpho-chimique de la surface minérale : rôle fondamental des phases superficielles oxydées*. 10 février 1998, Université Henri Poincaré, Nancy I.
232. Hamilton, I.C. and R. Woods, *An investigation of surface oxidation of pyrite and pyrrhotite by linear potential sweep voltammetry*. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 1981. **118**(0): p. 327-343.
233. Erable, B., D. Feron, and A. Bergel, *Microbial catalysis of the oxygen reduction reaction for microbial fuel cells: a review*. ChemSusChem, 2012. **5**(6): p. 975-87.

234. BOZEC, N., *Réaction de réduction de l'oxygène sur les aciers inoxydables en eau de mer naturelle. Influence du biofilm sur les processus de corrosion*. 12 janvier 2000, Université de Bretagne Occidentale.
235. Harley, J.P., D.A. Klein, L.M. Prescott, L.M. Sherwood, J.M. Willey, C.J. Woolverton, J. Coyette, and J. Dusart, *Microbiologie*. 2010: De Boeck Supérieur.
236. Rodgers, K.A., H.W. Kobe, and C.W. Childs, *Characterization of vivianite from Catavi, Llallagua Bolivia*. *Mineralogy and Petrology*, 1993. **47**(2-4): p. 193-208.
237. Almeida, E., D. Pereira, M.O. Figueiredo, V.M.M. Lobo, and M. Morcillo, *The influence of the interfacial conditions on rust conversion by phosphoric acid*. *Corrosion Science*, 1997. **39**(9): p. 1561-1570.
238. Mikhlin, Y.L., A.V. Kuklinskiy, N.I. Pavlenko, V.A. Varnek, I.P. Asanov, A.V. Okotrub, G.E. Selyutin, and L.A. Solovyev, *Spectroscopic and XRD studies of the air degradation of acid-reacted pyrrhotites*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2002. **66**(23): p. 4057-4067.
239. de Donato, P., M. Kongolo, O. Barres, J. Yvon, F. Enderlé, E. Bouquet, M. Alnot, and J.M. Cases, *Chemical surface modifications of sulphide minerals after comminution*. *Powder Technology*, 1999. **105**(1-3): p. 141-148.
240. Han, J.H., K.W. Cho, K.H. Lee, and H. Kim, *Porous graphite matrix for chemical heat pumps*. *Carbon*, 1998. **36**(12): p. 1801-1810.
241. de Faria, D.L.A., S. Venâncio Silva, and M.T. de Oliveira, *Raman microspectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides*. *Journal of Raman Spectroscopy*, 1997. **28**(11): p. 873-878.
242. Jeong, H.Y., Y.-S. Han, S.W. Park, and K.F. Hayes, *Aerobic oxidation of mackinawite (FeS) and its environmental implication for arsenic mobilization*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2010. **74**(11): p. 3182-3198.
243. Foucher, S., *Etude de la précipitation de certains métaux, contenus dans des solutions complexes, par l'hydrogène sulfuré* BRGM/RR-40554-FR, Editor. 1999.
244. Berner, R.A., *Iron Sulfides Formed from Aqueous Solution at Low Temperatures and Atmospheric Pressure*. *The Journal of Geology*, 1964. **72**(3): p. 293-306.
245. Rickard, D.T., *The Chemistry of Iron Sulfide Formation of Low Temperatures*, 1969: p. 67-95.
246. Watson, J.H.P., B.A. Cressey, A.P. Roberts, D.C. Ellwood, J.M. Charnock, and A.K. Soper, *Structural and magnetic studies on heavy-metal-adsorbing iron sulphide nanoparticles produced by sulphate-reducing bacteria*. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2000. **214**(1): p. 13-30.
247. Mullet, M., S. Boursiquot, M. Abdelmoula, J.M. Génin, and J.J. Ehrhardt, *Surface chemistry and structural properties of mackinawite prepared by reaction of sulfide ions with metallic iron*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2002. **66**(5): p. 829-836.
248. Spadini, L., M. Bott, B. Wehrli, and A. Manceau, *Analysis of the major Fe bearing mineral phases in recent lake sediments by EXAFS spectroscopy*. *Aquatic Geochemistry*, 2003. **9**(1): p. 1-17.

249. Wolthers, M., S.J. Van Der Gaast, and D. Rickard, *The structure of disordered mackinawite*. American Mineralogist, 2003. **88**(11-12 PART 2): p. 2007-2015.
250. Boursiquot, S., M. Mullet, M. Abdelmoula, J.M. Génin, and J.J. Ehrhardt, *The dry oxidation of tetragonal FeS<sub>1-x</sub> mackinawite*. Physics and Chemistry of Minerals, 2001. **28**(9): p. 600-611.
251. Benning, L.G., R.T. Wilkin, and H.L. Barnes, *Reaction pathways in the Fe-S system below 100°C*. Chemical Geology, 2000. **167**(1-2): p. 25-51.
252. Sorrenti, E., *Etude de la passivation de la pyrite: Chimie de Surface et Réactivité*. 2007, Institut National Polytechnique de Lorraine.
253. Almeida, C.I.M.V.B. and B.F. Giannetti, *The electrochemical behavior of pyrite–pyrrhotite mixtures*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2003. **553**(0): p. 27-34.
254. Silva Munoz, L., *Des aspects positifs issus des recherches en biocorrosion : de la production d'hydrogène aux biopiles à combustible*, in *Laboratoire de Génie Chimique - LGC (Toulouse, France)*. 2007, Institut National Polytechnique de Toulouse p. 154.
255. Wilson, R. and A.P.F. Turner, *Glucose oxidase: an ideal enzyme*. Biosensors and Bioelectronics, 1992. **7**(3): p. 165-185.
256. Bankar, S.B., M.V. Bule, R.S. Singhal, and L. Ananthanarayan, *Glucose oxidase — An overview*. Biotechnology Advances, 2009. **27**(4): p. 489-501.
257. Ramanavicius, A., A. Kausaite, and A. Ramanaviciene, *Biofuel cell based on direct bioelectrocatalysis*. Biosensors and Bioelectronics, 2005. **20**(10): p. 1962-1967.
258. Barrière, F., P. Kavanagh, and D. Leech, *A laccase–glucose oxidase biofuel cell prototype operating in a physiological buffer*. Electrochimica Acta, 2006. **51**(24): p. 5187-5192.
259. L'Hostis, V., C. Dagbert, and D. Féron, *Electrochemical behavior of metallic materials used in seawater—interactions between glucose oxidase and passive layers*. Electrochimica Acta, 2003. **48**(10): p. 1451-1458.
260. Bai, Y.-H., Y. Du, J.-J. Xu, and H.-Y. Chen, *Choline biosensors based on a bi-electrocatalytic property of MnO<sub>2</sub> nanoparticles modified electrodes to H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>*. Electrochemistry Communications, 2007. **9**(10): p. 2611-2616.
261. Mao, L., D. Zhang, T. Sotomura, K. Nakatsu, N. Koshiba, and T. Ohsaka, *Mechanistic study of the reduction of oxygen in air electrode with manganese oxides as electrocatalysts*. Electrochimica Acta, 2003. **48**(8): p. 1015-1021.
262. Yang, X.-h., Y.-g. Wang, H.-m. Xiong, and Y.-y. Xia, *Interfacial synthesis of porous MnO<sub>2</sub> and its application in electrochemical capacitor*. Electrochimica Acta, 2007. **53**(2): p. 752-757.
263. Sivakkumar, S.R., J.M. Ko, D.Y. Kim, B.C. Kim, and G.G. Wallace, *Performance evaluation of CNT/polypyrrole/MnO<sub>2</sub> composite electrodes for electrochemical capacitors*. Electrochimica Acta, 2007. **52**(25): p. 7377-7385.
264. Brown Jr, G.E. and G. Calas, *Environmental mineralogy – Understanding element behavior in ecosystems*. Comptes Rendus Geoscience, 2011. **343**(2–3): p. 90-112.

265. Brock, S.L., N. Duan, Z.R. Tian, O. Giraldo, H. Zhou, and S.L. Suib, *A Review of Porous Manganese Oxide Materials*. Chemistry of Materials, 1998. **10**(10): p. 2619-2628.
266. Chen, J., J.C. Lin, V. Purohit, M.B. Cutlip, and S.L. Suib, *Photoassisted catalytic oxidation of alcohols and halogenated hydrocarbons with amorphous manganese oxides*. Catalysis Today, 1997. **33**(1–3): p. 205-214.
267. Ohsaka, T., L. Mao, K. Arihara, and T. Sotomura, *Bifunctional catalytic activity of manganese oxide toward O<sub>2</sub> reduction: novel insight into the mechanism of alkaline air electrode*. Electrochemistry Communications, 2004. **6**(3): p. 273-277.
268. Zhang, X., P. Yu, H. Zhang, D. Zhang, X. Sun, and Y. Ma, *Rapid hydrothermal synthesis of hierarchical nanostructures assembled from ultrathin birnessite-type MnO<sub>2</sub> nanosheets for supercapacitor applications*. Electrochimica Acta, 2013. **89**(0): p. 523-529.
269. Wu, M.-S., J.-T. Lee, Y.-Y. Wang, and C.-C. Wan, *Field Emission from Manganese Oxide Nanotubes Synthesized by Cyclic Voltammetric Electrodeposition*. The Journal of Physical Chemistry B, 2004. **108**(42): p. 16331-16333.
270. Ndjeri, M., S. Peulon, S. Bach, and A. Chaussé, *Studies on the reduction of birnessite thin layers: Influence of medium*. Electrochimica Acta, 2011. **56**(24): p. 8564-8570.
271. Dubal, D.P., W.B. Kim, and C.D. Lokhande, *Surfactant assisted electrodeposition of MnO<sub>2</sub> thin films: Improved supercapacitive properties*. Journal of Alloys and Compounds, 2011. **509**(41): p. 10050-10054.
272. Yuan, A., X. Wang, Y. Wang, and J. Hu, *Comparison of nano-MnO<sub>2</sub> derived from different manganese sources and influence of active material weight ratio on performance of nano-MnO<sub>2</sub>/activated carbon supercapacitor*. Energy Conversion and Management, 2010. **51**(12): p. 2588-2594.
273. Gaillot, A.-C., *Caractérisation structurale de la birnessite : Influence du protocole de synthèse*, in *LGIT - Laboratoire de géophysique interne et tectonophysique*. 2002-01-15, Université Joseph-Fourier - Grenoble I.
274. Sridharan, D., S.P. Manoharan, and N. Palaniswamy, *Redox behavior of biofilm on glassy carbon electrode*. Bioelectrochemistry, 2011. **82**(2): p. 135-139.
275. Dagbert, C., *Biocorrosion*, ed. E.T. Ingénieur. 2009.
276. Boonchom, B., R. Baitahe, Z. Joungmunkong, and N. Vittayakorn, *Grass blade-like microparticle MnPO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O prepared by a simple precipitation at room temperature*. Powder Technology, 2010. **203**(2): p. 310-314.
277. Koleva, V., V. Stefov, A. Cahil, M. Najdoski, B. Šoptrajanov, B. Engelen, and H.D. Lutz, *Infrared and Raman studies of manganese dihydrogen phosphate dihydrate, Mn(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O. I: Region of the vibrations of the phosphate ions and external modes of the water molecules*. Journal of Molecular Structure, 2009. **917**(2–3): p. 117-124.
278. Santillán, J. and Q. Williams, *A high-pressure infrared and X-ray study of FeCO<sub>3</sub> and MnCO<sub>3</sub>: comparison with CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-dolomite*. Physics of the Earth and Planetary Interiors, 2004. **143–144**(0): p. 291-304.

279. Babić, R. and M. Metikoš-Huković, *Oxygen reduction on stainless steel*. Journal of Applied Electrochemistry, 1993. **23**(4): p. 352-357.
280. Cheng, F., J. Shen, W. Ji, Z. Tao, and J. Chen, *Selective Synthesis of Manganese Oxide Nanostructures for Electrocatalytic Oxygen Reduction*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2009. **1**(2): p. 460-466.
281. Xiao, W., D. Wang, and X.W. Lou, *Shape-controlled synthesis of MnO<sub>2</sub> nanostructures with enhanced electrocatalytic activity for oxygen reduction*. Journal of Physical Chemistry C, 2010. **114**(3): p. 1694-1700.
282. Cao, Y.L., H.X. Yang, X.P. Ai, and L.F. Xiao, *The mechanism of oxygen reduction on MnO<sub>2</sub>-catalyzed air cathode in alkaline solution*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2003. **557**: p. 127-134.
283. Lair, V., H. Antony, L. Legrand, and A. Chaussé, *Electrochemical reduction of ferric corrosion products and evaluation of galvanic coupling with iron*. Corrosion Science, 2006. **48**(8): p. 2050-2063.
284. Cercado-Quezada, B., M.-L. Delia, and A. Bergel, *Electrochemical micro-structuring of graphite felt electrodes for accelerated formation of electroactive biofilms on microbial anodes*. Electrochemistry Communications, 2011. **13**(5): p. 440-443.
285. Torsvik, V., R. Sørheim, and J. Goksøyr, *Total bacterial diversity in soil and sediment communities—A review*. Journal of Industrial Microbiology, 1996. **17**(3-4): p. 170-178.
286. Parot, S., M.L. Delia, and A. Bergel, *Forming electrochemically active biofilms from garden compost under chronoamperometry*. Bioresour Technol, 2008. **99**(11): p. 4809-16.
287. Cercado, B., N. Byrne, M. Bertrand, D. Pocaznoi, M. Rimboud, W. Achouak, and A. Bergel, *Garden compost inoculum leads to microbial bioanodes with potential-independent characteristics*. Bioresource Technology, 2013. **134**(0): p. 276-284.
288. Holmes, D.E., D.R. Bond, R.A. O'Neil, C.E. Reimers, L.R. Tender, and D.R. Lovley, *Microbial communities associated with electrodes harvesting electricity from a variety of aquatic sediments*. Microb Ecol, 2004. **48**(2): p. 178-90.
289. Cha, J., Choi, Soojung., Yu, Hana., Kim, Hyosoo., Kim, Changwon, *Directly applicable microbial fuel cells in aeration tank for wastewater treatment*. Bioelectrochemistry, 2010. **78**(1): p. 72-79.
290. Pocaznoi, D., Erable, Benjamin., Etcheverry, Luc., Delia, Marie-Line., Bergel, Alain, *Towards an engineering-oriented strategy for building microbial anodes for microbial fuel cells*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2012. **14**(38): p. 13332-13343.
291. Pocaznoi, D., *L'optimisation d'anodes microbiennes à partir de lixiviat de sol pour la conception de piles à combustible microbiennes*. 18 juillet 2012, Université Toulouse.
292. Sun, M., Z.-X. Mu, Y.-P. Chen, G.-P. Sheng, X.-W. Liu, Y.-Z. Chen, Y. Zhao, H.-L. Wang, H.-Q. Yu, L. Wei, and F. Ma, *Microbe-Assisted Sulfide Oxidation in the Anode of a Microbial Fuel Cell*. Environmental Science & Technology, 2009. **43**(9): p. 3372-3377.
293. Thauer, R.K., K. Jungermann, and K. Decker, *Energy conservation in chemotrophic anaerobic bacteria*. Bacteriol Rev, 1977. **41**(1): p. 100-80.

- 
294. Allen, P.L. and A. Hickling, *Electrochemistry of sulfur. Part 1. Overpotential in the discharge of the sulfide ion*. Trans. Faraday Soc, 1957. **53**: p. 1626–1635.
295. Wang, X., Y.J. Feng, Y.P. Qu, D.M. Li, H. Li, and N.Q. Ren, *Effect of temperature on performance of microbial fuel cell using beer wastewater*. Huanjing Kexue/Environmental Science, 2008. **29**(11): p. 3128-3132.
296. Wang, X., S. Cheng, X. Zhang, X.-y. Li, and B.E. Logan, *Impact of salinity on cathode catalyst performance in microbial fuel cells (MFCs)*. International Journal of Hydrogen Energy, 2011. **36**(21): p. 13900-13906.
297. Gil, G.-C., I.-S. Chang, B.H. Kim, M. Kim, J.-K. Jang, H.S. Park, and H.J. Kim, *Operational parameters affecting the performance of a mediator-less microbial fuel cell*. Biosensors and Bioelectronics, 2003. **18**(4): p. 327-334.
298. Clauwaert, P., P. Aelterman, T.H. Pham, L. De Schampelaire, M. Carballa, K. Rabaey, and W. Verstraete, *Minimizing losses in bio-electrochemical systems: The road to applications*. Applied Microbiology and Biotechnology, 2008. **79**(6): p. 901-913.
299. Martin, E., B. Tartakovsky, and O. Savadogo, *Cathode materials evaluation in microbial fuel cells: A comparison of carbon, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and platinum materials*. Electrochimica Acta, 2011. **58**(0): p. 58-66.
300. Harnisch, F., S. Wirth, and U. Schröder, *Effects of substrate and metabolite crossover on the cathodic oxygen reduction reaction in microbial fuel cells: Platinum vs. iron(II) phthalocyanine based electrodes*. Electrochemistry Communications, 2009. **11**(11): p. 2253-2256.
301. Suraniti, E., M. Abintou, F. Durand, and N. Mano, *Heat and drying time modulate the O<sub>2</sub> reduction current of modified glassy carbon electrodes with bilirubin oxidases*. Bioelectrochemistry, 2012. **88**(0): p. 65-69.

# Annexes

## ANNEXE 1 : Substrats et produits utilisés

La nature, la provenance commerciale et la surface géométrique des substrats utilisés pour élaborer les électrodes sont précisées dans le tableau 1.

<i>Substrats</i>	<i>Provenance</i>	<i>Surface (cm<sup>2</sup>)</i>	<i>Utilisation</i>
Disque d'acier inoxydable- AISI 304-Fe/Cr18/Ni10	Goodfellow	1,54 cm <sup>2</sup>	Cathode et Anode
Disque d'or (99,95%)	Goodfellow	0,50 cm <sup>2</sup>	Cathode et Anode
Grille d'acier inoxydable- AISI 304-Fe/Cr18/Ni10	Goodfellow	25 cm <sup>2</sup>	Cathode
Disque de feutre de graphite (99,8%)	Jiffy	1,54cm <sup>2</sup>	Cathode

**Tableau 1** : Caractéristiques des substrats utilisés

Avant utilisation, les substrats d'acier inoxydable sont polis au papier abrasif de granulométrie 220 puis rincés avec de l'eau Milli-Q.

Sur les disques d'acier inoxydable et d'or, nous avons appliqué une couche d'encre fine (Electridage PF-407A) puis sur l'interface ainsi constituée, nous avons compacté 18 mg d'un des solides suivants : A (*FeP/G*), B (*SP/G*), C (*FePS/G*), D (*FePS (1/1)/G*), E (*FePS (2/1)/G*) et F (*FePS (1/2)/G*) manuellement. L'encre a pour finalité de maintenir la cohérence entre le substrat et le composé. Les anodes ainsi constituées sont utilisées pour les tests électrochimiques dans la cellule électrochimique.

Les disques d'acier inoxydable et d'or et de feutre de graphite ont été utilisés pour les études relatives à la glucose oxydase et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Les disques d'acier inoxydable ont été aussi utilisés comme substrats pour électrodéposer MnOx et réaliser des études électrochimiques et physico-chimiques du film électrodéposé. Enfin, la grille d'acier inoxydable a été utilisée comme substrat sur lequel nous avons déposé un film de MnOx qui a été ensuite testé dans une PCM.

Les solutions suivantes ont été préparées et utilisées dans les études :

- 
- Solution 1 : solution de  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  (pureté 99%, Sigma Aldrich) à 0,1 mol/L, pH 4,5.
  - Solution 2 :  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (pureté  $\geq 99\%$ , Sigma Aldrich) à 0,005 mol/l dans la solution 1 ; le pH est ajusté avec  $\text{NaOH}$  0,1 mol/L (Fluka, 1mol/L) à 7,5 afin de former le précipité de phosphate de fer,  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8(\text{H}_2\text{O})$ .
  - Solution 3 :  $\text{Na}_2\text{S} \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (pureté  $\geq 60\%$ , Roth) à 0,01 mol/L dans la solution 1 ; le pH est ajusté avec  $\text{NaOH}$  0,1 mol/L (Fluka, 1mol/L) à 7,5 afin de former l'espèce  $\text{HS}^-$ .
  - Solution 4 :  $\text{CH}_3\text{COONa}$  (pureté 99%, Sigma Aldrich) à 0,1 mol/L et à pH=6.
  - Solution 5 :  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (pureté  $\geq 98\%$ , Sigma Aldrich) à 0,1 mol/L dans la solution 5 et à pH=6.
  - Solution 6 :  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (Sigma Aldrich) 0,1 mol/L et à pH=6.
  - Solution 7 :  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Riedel- de HAEN, 30% en poids  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) 0,01 et 0,1 mol/L et pH=7 dans la solution 1.
  - Solution 8 : glucose (Sigma Aldrich), 0,05 mol/L et pH=7 dans la solution 1.
  - Solution 9 : glucose oxydase (Sigma Aldrich), 1 g/L.
  - Solution 10 : anthraquinone 2,6disulfonate (pureté  $\geq 98\%$ , Sigma Aldrich) saturée dans l'eau ; sa solubilité dans l'eau est 10 mg/mL.

---

## ANNEXE 2 : Appareillages

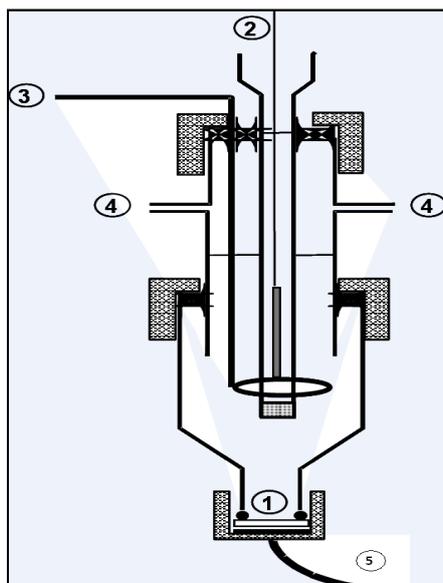
### *Méthodes électrochimiques*

Les techniques suivantes : voltammétrie cyclique, chronoampérométrie et potentiométrie ont été réalisées à l'aide d'un potentiostat Autolab PGSTAT30 piloté par le logiciel GPES.

Les mesures électrochimiques sont effectuées dans une cellule de mesure à trois électrodes :

- une électrode de référence constituée par un fil d'argent (99,99%, Goodfellow) recouvert d'un dépôt d'AgCl plongeant dans une solution de NaCl 0,1 mol/L à l'intérieur d'une allonge avec verre fritté.
- une électrode auxiliaire constituée d'un fil de nickel de 9 cm de long et 1 mm de diamètre, (99,99%, Goodfellow).
- une électrode de travail dont la nature dépend des études réalisées.

La figure suivante présente le schéma de la cellule électrochimique utilisée pour les études électrochimiques effectuées dans le chapitre II. Un bullage d'argon est maintenu au dessus de la solution afin de chasser l'oxygène si besoin.



**Figure 2.1** : Schéma de la cellule électrochimique utilisée dans les études des comportements électrochimiques des électrodes fabriquées avec: 1) Electrode de travail : disque de 1,54 cm<sup>2</sup>, 2) Electrode de référence : AgCl/Ag dans NaCl 0,1 mol/L, 3) Contre électrode : fil de nickel, 4) Entrée et sortie d'air et 5) Contact électrique de l'électrode de travail

Tous les potentiels indiqués dans ce document sont donnés par rapport à l'électrode de référence Ag/AgCl, NaCl 0,1 mol/L, 0,245 V/ENH.

### Spectrométrie *infrarouge*

La spectrométrie infra rouge à transformée de Fourier est une technique d'analyses basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, de déterminer la nature des fonctions chimiques présentes dans l'échantillon.

Les spectres infrarouge ont été obtenus à l'aide d'un spectromètre infrarouge Bruker IFS 28 à transformé de Fourier piloté à l'aide du logiciel OPUS. Les échantillons en poudre sont mélangés avec du KBr ; les mélanges sont ensuite compactés à l'aide d'une presse hydraulique (5 à 6 tonnes/cm<sup>2</sup> pendant 30 secondes) et analysés en mode transmission. Les échantillons en couche mince sont analysés directement en mode réflexion-absorption avec un angle de 30° par rapport à la normale. 20 balayages sont effectués pour l'acquisition d'un spectre. Le blanc est obtenu en

analysant le support métallique nu pour des échantillons en couches minces et par une simple mesure dans l'air pour les poudres.

### **Diffraction des rayons X**

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique qui permet d'identifier des phases inconnues à partir de leur structure cristalline. L'analyse des raies observées sur les diffractogrammes est effectuée en se basant sur les fiches JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standard Cards).

Deux appareils pour les caractérisations DRX ont été utilisés :

Les diagrammes de diffraction X en mode  $\theta-2\theta$  des solide FePS ont été obtenus à l'aide d'un diffractomètre Bruker D8 avec une anticathode de cuivre ( $\text{Cu}_{K\alpha} = 1,541 \text{ \AA}$ ), une tension d'accélération de 30 kV et un courant de 30 mA. L'acquisition des diagrammes de diffraction X est effectuée par balayage avec des pas de  $0,05^\circ$  et de 15 s.

Les diagrammes de diffraction des rayons X des films MnOx ont été obtenus à l'aide du diffractomètre PAN alytical MPD équipé d'une anticathode de Cobalt et un détecteur linéaire X'celerator PAN alytical. Les analyses DRX ont été faite en mode  $\theta-2\theta$ , sur support tournant (spinner actif), entre  $2\theta = 10^\circ$  et  $2\theta = 140^\circ$ , avec un mode de balayage continu de pas  $0,02^\circ$  et de temps d'intégration 3 s. La tension sur le générateur est de 45 KV, le courant de 40 mA, pour une anticathode de Cobalt de  $\lambda_{K\alpha 1} = 1.78897 \text{ \AA}$ .

### **Microscopie électronique à balayage**

La microscopie électronique à balayage est une technique d'imagerie qui permet des analyses physiques de matériaux solides. L'échantillon est placé sous vide et sous un faisceau d'électrons. Ces électrons arrachent des électrons à l'échantillon observé sans entrainer de modifications notables de celui-ci. On obtient des informations sur la structure et la topographie de l'échantillon.

L'analyse EDX permet de connaître la composition élémentaire qualitative et/ou quantitative d'un échantillon à partir de la mesure par un détecteur Si(Li) des énergies des photons X émis par la région de l'échantillon bombardée par le faisceau d'électrons.

Les observations MEB ont été faites sur les films de MnOx électrodéposés et sur les matériaux anodiques (FeP/G, SP/G, FePS/G avec les différents rapports molaires  $\text{Fe}^{2+}/\text{HS}^-$  à l'aide de deux microscopes électroniques à balayage : un JEOL JSM-6100 et un LEO 1530.

### **Spectroscopie Raman**

La spectroscopie Raman est une technique d'analyse non destructive, basée sur la détection des photons diffusés inélastiquement suite à l'interaction de l'échantillon avec un faisceau de lumière monochromatique. La différence de fréquence entre photon excitateur et photon diffusé renseigne sur la nature chimique de la molécule à l'origine de la diffusion.

Les analyses par spectroscopie Raman ont été effectuées avec un appareil Labram HR80 - Horiba Jobin Yvon, avec une distance focale de 800 mm, un réseau de 800 traits/mm, et une détection par barrette CCD refroidi par effet Peltier, avec une longueur d'onde excitatrice égale à 532 nm. Nous avons analysé seulement deux échantillons avec cette technique.

# ANNEXE 3 : Fiches JCPDS de $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , $\alpha\text{S}_8$ , $\text{Cr}_{0,19}\text{Fe}_{0,7}\text{Ni}_{0,11}\text{Mn}_3\text{O}_4$ , $\text{Mn}_7\text{O}_{13} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ et $\text{MnCO}_3$

Pattern : 00-030-0662		Radiation = 1.540598		Quality : High		
$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  Iron Phosphate Hydrate Vivianite, syn		<i>d</i> (Å)	<i>l</i>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>
		7.93000	13	1	1	0
		6.73000	100	0	2	0
		4.90000	12	2	0	0
		4.55800	5	-1	0	1
		4.34100	2	0	1	1
		4.08100	12	1	3	0
		3.84900	7	1	0	1
		3.76800	1	-1	2	1
		3.36100	1	0	4	0
		3.34300	2	1	2	1
		3.21000	16	0	3	1
		2.98500	10	-3	0	1
		2.96000	8	2	1	1
		2.77000	4	-2	4	0
		2.72800	9	-3	2	1
		2.70600	9	-1	4	1
		2.63700	6	3	3	0
		2.59300	4	-1	5	0
		2.53000	8	1	4	1
		2.51400	3	2	3	1
		2.44800	1	4	0	0
		2.42100	6	3	0	1
		2.32100	7	0	5	1
		2.29600	1	0	0	2
		2.27900	1	3	2	1
		2.23300	5	-3	4	1
		2.19400	5	-2	5	1
		2.17300	2	0	2	2
		2.10800	1	1	1	2
		2.07500	4	-3	5	0
		2.03900	1	2	6	0
		2.01200	2	-1	6	1
		1.96400	2	3	4	1
		1.93600	2	1	6	1
		1.88600	2	1	7	0
		1.81600	2	4	3	1
		1.79300	1	-3	6	1
		1.78600	3	-4	5	1
		1.77200	2	0	7	1
		1.68090	6	0	8	0
		1.65990	2	-3	5	2
		1.59740	3	3	3	2
		1.58340	4	5	5	0
		1.54040	1	1	8	1
<b>Lattice</b> : Monoclinic <b>S.G.</b> : I2/m (12)		<b>Mol. weight</b> = 501.61 <b>Volume [CD]</b> = 619.78 <b>Dx</b> = 2.688		<b>a</b> = 10.03400 <b>b</b> = 13.44900 <b>c</b> = 4.70700 <b>a/b</b> = 0.74608 <b>c/b</b> = 0.34999		<b>beta</b> = 102.65  <b>Z</b> = 2
<b>Optical data</b> : A=1.6(2), B=1.63(3), Q=1.655(2), Sign=+, 2V=60-80° <b>Color</b> : Grayish violet-blue <b>Sample preparation</b> : Made by the reaction of H3 P O4 on Fe S O4. <b>Additional pattern</b> : To replace 3-70. <b>Temperature of data collection</b> : Pattern taken at 25 C. <b>Data collection flag</b> : Ambient.						
Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, volume 16, page 38 (1979)						
<b>Radiation</b> : CuKα1 <b>Lambda</b> : 1.54056 <b>SS/FOM</b> : F30= 50(0.0140,43)		<b>Filter</b> : Monochromator crystal <b>d-sp</b> : Not given <b>Internal standard</b> : Si				

Pattern : 00-008-0247		Radiation = 1.540598		Quality : Indexed		
$\alpha$ -S		<b>2th</b>	<b>i</b>	<b>h</b>	<b>k</b>	<b>l</b>
Sulfur		11.498	6	1	1	1
Sulfur, syn		15.371	14	1	1	3
<b>Also called:</b> brimstone		15.688	6	0	2	2
		18.469	2	2	0	2
		21.187	2	1	1	5
		21.874	12	2	2	0
		22.724	12	1	3	1
		23.083	100	2	2	2
		24.921	8	1	3	3
		25.879	40	0	2	6
		26.347	4	2	2	4
		26.750	25	3	1	1
		27.769	60	0	4	0
		28.681	25	3	1	3
		28.967	18	1	3	5
		29.160	2	0	0	8
		31.452	18	0	4	4
		33.305	2	3	3	1
		33.498	2	2	4	2
		34.183	14	1	3	7
		34.277	4	4	0	0
		34.896	8	3	3	3
		35.877	8	2	4	4
		37.057	14	3	1	7
		37.377	2	4	0	4
		37.851	4	4	2	2
		38.000	4	3	3	5
		39.348	6	0	2	10
		40.701	2	2	0	10
		42.071	4	1	1	11
		42.781	10	3	1	9
		43.081	2	2	2	10
		43.984	2	5	1	1
		44.347	2	2	4	8
		45.234	2	3	5	3
		45.595	4	4	0	8
		46.359	2	2	6	2
		47.150	2	4	4	4
		47.835	8	5	1	5
		49.043	2	3	1	11
		49.555	2	1	5	9
		49.991	4	2	4	10
		51.254	12	2	6	6
		52.101	8	5	3	5
		53.045	8	6	0	2
		53.956	8	1	3	13
		55.115	2	6	2	2
		55.368	2	2	0	14
		55.770	6	3	5	9
		56.707	6	6	2	4
		57.285	6	4	0	12
		57.519	2	6	0	6
		57.756	4	4	6	4
		59.054	2	4	4	10
		59.940	2	3	7	5
		60.415	2	0	0	0
		61.121	2	3	5	11
		61.617	2	1	7	9
		62.260	2	2	8	4
		62.965	2	6	2	8
		63.638	2	7	1	3
		64.729	4	4	4	12
		65.495	4	0	8	8
		65.755	2	7	1	5
		67.253	2	3	5	13
		68.883	2	5	7	3
		69.348	4	7	3	5
<b>Lattice :</b> Face-centered orthorhombic		<b>Mol. weight =</b> 32.06				
<b>S.G. :</b> Fddd (70)		<b>Volume [CD] =</b> 3281.99				
<b>a =</b> 10.45000	<b>Z =</b> 128	<b>Dx =</b> 2.076				
<b>b =</b> 12.84000		<b>Dm =</b> 2.070				
<b>c =</b> 24.46000						
<b>a/b =</b> 0.81386						
<b>c/b =</b> 1.90498						
<b>Optical data:</b> A=1.9579, B=2.0377, Q=2.2452, Sign=+, 2V=69°						
<b>Color:</b> Yellow						
<b>Melting point:</b> 112.8°						
<b>Additional pattern:</b> Validated by calculated pattern 24-733.						
<b>General comments:</b> Other data 21-1066.						
<b>Additional pattern:</b> To replace 1-478.						
<b>Data collection flag:</b> Ambient.						
de Wolff, P., Technisch Physische Dienst, Delft, The Netherlands., ICDD Grant-in-Aid						
CAS Number: 7704-34-9						
<b>Radiation :</b> CuK $\alpha$ 1		<b>Filter :</b> Not specified				
<b>Lambda :</b> 1.54050		<b>d-sp :</b> Debye-Scherrer				
<b>SS/FOM :</b> F30= 30(0.0230,44)						

Pattern : 00-033-0397		Radiation = 1.788970		Quality : High		
Cr <sub>0.19</sub> Fe <sub>0.7</sub> Ni <sub>0.11</sub>		<b>2th</b>	<b>i</b>	<b>h</b>	<b>k</b>	<b>l</b>
Chromium Iron Nickel <i>Also called:</i> 304-stainless steel		51.072	100	1	1	1
		59.738	45	2	0	0
		89.576	26	2	2	0
		111.397	30	3	1	1
		119.250	12	2	2	2
		170.003	3	4	0	0
<b>Lattice :</b> Face-centered cubic		<b>Mol. weight =</b> 55.43				
<b>S.G. :</b> Fm3m (225)		<b>Volume [CD] =</b> 46.31				
<b>a =</b> 3.59110		<b>Dx =</b> 7.950				
	<b>Z =</b> 4					
<p><b>Color:</b> Black  <b>Analysis:</b> Quantitative analysis by Atomic Absorption Spectroscopy: chromium 17.9%, nickel 11.4%, molybdenum &lt;0.01%, silicon 0.88%.  <b>General comments:</b> Austenitic Steel.  <b>Data collection flag:</b> Ambient.</p>						
Pfoertsch, Ruud, Penn State University, University Park, Pennsylvania, USA., ICDD Grant-in-Aid (1982)						
<b>Radiation :</b> CuK $\alpha$		<b>Filter :</b> Monochromator crystal				
<b>Lambda :</b> 1.54188		<b>d-sp :</b> Diffractometer				
<b>SS/FOM :</b> F6= 57(0.0177,6)		<b>Internal standard :</b> Si				

Pattern : 00-024-0734		Radiation = 1.788970		Quality : High			
Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>		<b>2th</b>	<b>i</b>	<b>h</b>	<b>k</b>	<b>l</b>	
Manganese Oxide Hausmannite, syn		20.933	30	1	0	1	
		33.665	40	1	1	2	
		36.176	17	2	0	0	
		37.707	85	1	0	3	
		42.159	100	2	1	1	
		42.590	20	2	0	2	
		44.407	20	0	0	4	
		52.098	20	2	2	0	
		53.243	1	2	1	3	
		58.564	7	2	0	4	
		59.639	25	1	0	5	
		63.460	10	3	1	2	
		66.084	8	3	0	3	
		69.151	25	3	2	1	
		70.791	50	2	2	4	
		71.770	2	2	1	5	
		74.836	3	1	1	6	
		76.772	20	4	0	0	
		77.698	3	3	2	3	
		80.520	4	2	0	6	
		80.646	2	4	1	1	
		83.092	6	3	0	5	
		86.497	1	3	3	2	
		87.937	2	4	2	0	
		88.866	10	4	1	3	
		92.036	6	4	2	2	
		93.259	5	4	0	4	
		94.187	1	3	2	5	
		96.623	5	2	1	7	
		97.088	4	3	1	6	
		98.179	4	0	0	8	
		102.881	2	4	3	1	
		104.457	4	4	2	4	
		105.396	8	4	1	5	
		108.915	2	5	1	2	
		109.562	1	2	0	8	
		111.428	8	4	3	3	
		114.558	3	5	2	1	
		120.070	5	3	2	7	
		121.841	3	2	2	8	
		122.861	6	4	4	0	
		127.323	1	4	2	6	
		130.616	5	4	3	5	
		133.294	5	2	1	9	
		135.225	2	5	3	2	
		143.265	3	6	1	1	
		145.862	2	4	4	4	
		151.835	2	1	1	10	
		153.525	2	5	1	6	
		155.923	6	4	0	8	
<b>Lattice :</b> Body-centered tetragonal <b>S.G. :</b> I41/amd (141) <b>a =</b> 5.76210 <b>c =</b> 9.46960 <b>Z =</b> 4		<b>Mol. weight =</b> 228.81 <b>Volume [CD] =</b> 314.41 <b>Dx =</b> 4.834 <b>Dm =</b> 4.840 <b>l/lcor =</b> 1.50					
<b>Optical data:</b> A=2.15(2), B=2.46(2), Sign=- <b>Color:</b> Brownish black <b>Sample source or locality:</b> Optical data on specimen from Plumas Co., CA, USA. <b>Sample preparation:</b> The sample was prepared by heating Mn O <sub>2</sub> from J.T. Baker Chemical Co., Phillipsburg, NJ, USA, to 1000 C for 3 days. <b>Temperature of data collection:</b> Pattern taken at 25 C. <b>Additional pattern:</b> To replace 16-154 and 18-791. <b>General comments:</b> Opaque mineral optical data on specimen from Thuringia, East Germany: R <sub>3</sub> R%=19.6-17.6, Disp.=Std., VHN=100=536-566, Ref.: IMA Commission on Ore Microscopy QDF. <b>General comments:</b> Pattern reviewed by Martin, K., McCarthy, G., North Dakota State Univ, Fargo, ND, USA, <i>ICDD Grant-in-Aid</i> (1990). Agrees well with experimental and calculated patterns. Additional weak reflections [indicated by brackets] were observed. <b>General comments:</b> Optical data on specimen from Plumas County, CA, USA. <b>Data collection flag:</b> Ambient.							
Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, volume 10, page 38 (1972)							
<b>Radiation :</b> CuKα1 <b>Lambda :</b> 1.54056 <b>SS/FOM :</b> F30= 95(0.0093,34)		<b>Filter :</b> Monochromator crystal <b>d-sp :</b> Diffractometer <b>Internal standard :</b> W					



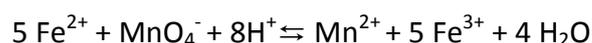
Pattern : 00-044-1472		Radiation = 1.788970		Quality : High		
MnCO <sub>3</sub>		<b>2th</b>	<b>i</b>	<b>h</b>	<b>k</b>	<b>l</b>
Manganese Carbonate Rhodochrosite, syn		28.237	29	0	1	2
		36.583	100	1	0	4
		39.973	1	0	0	6
		43.861	15	1	1	0
		48.497	19	1	1	3
		52.991	17	2	0	2
		58.393	7	0	2	4
		60.582	23	0	1	8
		60.824	29	1	1	6
		69.979	2	2	1	1
		71.152	8	1	2	2
		75.135	2	1	0	10
		75.809	5	2	1	4
		77.750	3	2	0	8
		78.769	2	1	1	9
		79.246	2	1	2	5
		80.611	6	3	0	0
		86.308	2	0	0	12
		88.238	1	2	1	7
		91.261	1	0	2	10
		93.825	3	1	2	8
		94.056	2	3	0	6
		96.656	1	2	2	0
		100.031	1	2	2	3
		102.394	1	1	1	12
		103.578	1	3	1	2
		107.496	2	2	1	10
		108.221	3	1	3	4
		110.477	2	2	2	6
		111.491	1	0	1	14
		115.906	1	1	2	11
		126.293	1	4	0	4
		128.659	2	3	1	8
		129.951	1	2	2	9
		130.193	1	2	0	14
		137.799	1	1	1	15
		138.497	1	2	1	13
		139.132	1	1	0	0
		140.615	2	3	0	12
		*140.615	2	3	2	1
		142.448	1	2	3	2
		150.545	1	3	2	4
		154.721	1	0	4	8
		157.569	1	1	2	14
		158.317	1	2	3	5
		162.318	1	4	1	0
<b>Lattice</b> : Rhombohedral		<b>Mol. weight</b> = 114.95				
<b>S.G.</b> : R-3c (167)		<b>Volume [CD]</b> = 311.86				
<b>a</b> = 4.79010		<b>Dx</b> = 3.672				
<b>c</b> = 15.69400		<b>l/cor</b> = 2.80				
<b>Z</b> = 6						
<p><b>Color</b>: Light brown  <b>Sample source or locality</b>: Sample was obtained from Johnson Matthey Company.  <b>General comments</b>: Average relative standard deviation in intensity of the ten strongest reflections for three specimen mounts = 1.6%.  <b>Additional pattern</b>: Validated by calculated pattern.  <b>Optical data</b>: A=1.597, B=1.816, Sign=-  <b>Additional pattern</b>: To replace 7-268.  <b>Data collection flag</b>: Ambient.</p>						
<p>Sailer, R., McCarthy, G., North Dakota State University, Fargo, North Dakota, USA., ICDD Grant-in-Aid (1992)  CAS Number: 14476-12-1</p>						
<b>Radiation</b> : CuKα1		<b>Filter</b> : Monochromator crystal				
<b>Lambda</b> : 1.54056		<b>d-sp</b> : Diffractometer				
<b>SS/FOM</b> : F30=173(0.0056,31)		Si				

Pattern : 00-005-0586		Radiation = 1.788970		Quality : High		
CaCO <sub>3</sub>		<b>2th</b>	<b>i</b>	<b>h</b>	<b>k</b>	<b>l</b>
Calcium Carbonate Calcite, syn		26.798	12	0	1	2
		34.282	100	1	0	4
		36.650	3	0	0	6
		42.018	14	1	1	0
		46.091	18	1	1	3
		50.550	18	2	0	2
		55.315	5	0	2	4
		55.755	17	0	1	8
		56.987	17	1	1	6
		66.750	4	2	1	1
		67.788	8	1	2	2
		68.615	2	1	0	10
		71.825	5	2	1	4
		72.208	4	2	0	8
		72.651	3	1	1	9
		74.782	2	1	2	5
		76.803	5	3	0	0
		77.958	3	0	0	12
		82.546	1	2	1	7
		83.830	2	0	2	10
		87.206	2	1	2	8
		88.316	1	3	0	6
		91.666	1	2	2	0
		92.818	2	1	1	12
		97.812	1	3	1	2
		98.640	3	2	1	10
		99.404	1	0	1	14
		101.656	3	1	3	4
		103.057	1	2	2	6
		105.409	1	1	2	11
		114.878	1	2	0	14
		117.318	3	4	0	4
		117.788	4	3	1	8
		119.553	2	1	0	
		121.861	1	2	1	13
		124.270	2	3	0	12
		129.372	1	3	2	1
		130.591	1	2	3	2
		132.247	1	1	3	10
		132.646	3	1	2	14
		135.775	2	3	2	4
		136.335	4	0	4	8
		138.605	1	0	2	
		143.119	2	4	1	0
		145.114	2	2	2	12
<b>Lattice</b> : Rhombohedral <b>S.G.</b> : R-3c (167) <b>a</b> = 4.98900 <b>c</b> = 17.06200 <b>Z</b> = 6		<b>Mol. weight</b> = 100.09 <b>Volume [CD]</b> = 367.78 <b>Dx</b> = 2.711 <b>Dm</b> = 2.710 <b>l/lcor</b> = 2.00				
<b>Optical data</b> : A=1.487, B=1.659, Sign=- <b>Color</b> : Colorless <b>Sample source or locality</b> : Sample from Mallinckrodt Chemical Works. <b>Analysis</b> : Spectroscopic analysis: <0.1% Sr; <0.01% Ba; <0.001% Al, B, Cs, Cu, K, Mg, Na, Si, Sn; <0.0001% Ag, Cr, Fe, Li, Mn. <b>Temperature of data collection</b> : Pattern taken at 26 C. <b>General comments</b> : Other form: aragonite. <b>General comments</b> : Pattern reviewed by Parks, J., McCarthy, G., North Dakota State Univ., Fargo, ND, USA, <i>ICDD Grant-in-Aid</i> (1992). <b>General comments</b> : Agrees well with experimental and calculated patterns. <b>General comments</b> : Additional weak reflections [indicated by brackets] were observed. <b>Data collection flag</b> : Ambient.						
Swanson, Fuyat., Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, volume II, page 51 (1953) CAS Number: 13397-26-7						
<b>Radiation</b> : CuKα1 <b>Lambda</b> : 1.54050 <b>SS/FOM</b> : F30= 57(0.0159,33)		<b>Filter</b> : Beta <b>d-sp</b> : Not given				

## ANNEXE 4 : Dosage du Fe(II) et des sulfures

### 4.1 Dosage du Fe(II) par le permanganate de potassium

La quantité d'ions ferreux est déterminée par dosage redox avec une solution de  $\text{KMnO}_4$  en milieu acide :



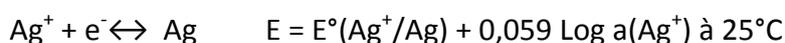
Après filtration sous argon, on récupère la totalité du filtrat qu'on acidifie par ajout de 1mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 95% (pureté 99%, Sigma Aldrich). Le dosage consiste à ajouter ensuite une solution de  $\text{KMnO}_4$  0,02 mol/L (pureté 99%, SDS) jusqu'à apparition d'une coloration violette indiquant l'équivalence.

### 4.2 Dosage des ions sulfures

Les ions sulfures ont été dosés par potentiométrie ou détectés via une réaction de précipitation.

#### - *Dosage potentiométrique*

Ce dosage consiste à mesurer la différence de potentiel à courant nul qui s'établit entre une électrode indicatrice d'argent et une électrode de référence (électrode au sulfate mercureux). Le principe du dosage repose sur la demi-équation électrochimique et la réaction de précipitation suivantes :



Le mode opératoire est le suivant. Dans un bécher de 100 ml, on met 2,52g de  $\text{KNO}_3$  (réactif ACS Sigma Aldrich,  $\geq 99,0\%$ ), 12,5 ml de filtrat et 12,5 ml de la solution de  $\text{NH}_4\text{OH}$  1mol/L (réactif ACS Sigma Aldrich, 95-98%). On vérifie que le pH de la solution est bien compris entre 11 et 14. Dans cette solution sous agitation constante, on plonge les électrodes puis on ajoute progressivement une solution titrante de  $\text{AgNO}_3$  0,05mol/L (réactif ACS, 99% Sigma Aldrich). On

---

relève la différence de potentiel pour chaque ajout et on détermine le point d'équivalence à partir du saut de potentiel de la courbe  $\Delta E=f(\text{volume})$ .

- **Détection par précipitation**

Les ions hydrogénosulfures ( $\text{HS}^-$ ) forment avec les ions  $\text{Pb}^{2+}$  un précipité noir de sulfure de plomb  $\text{PbS}\downarrow$  selon la réaction suivante :



On prélève quelques mL de filtrat à pH 7,5 et on y ajoute quelques cristaux de nitrate de plomb  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  (Prolabo, pureté 97%) ; l'observation du précipité noir caractéristique permet de statuer sur la présence des ions hydrogénosulfure (degré -II).

## ANNEXE 5 : Méthodes de préparation des solides A', C' et G

### 5.1 Solides A' et C'

Les solide sans graphite A' (FeP) et C' (FePS), utilisés dans la caractérisation IRTF (Chapitre II.1.2.), ont été préparés via une réaction de précipitation réalisée sous argon et à température ambiante à partir des solutions suivantes :

- pour le solide A', nous avons préparé une solution de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  à 0,005 mol/L dans  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  0,1 mol/L ajustée à pH 7,5 avec la soude NaOH (0,1 mol/L)

- pour le solide C', nous avons préparé un mélange de deux solutions ;  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  à 0,005 mol/L, dans  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  0,1 mol/L + solution de  $\text{Na}_2\text{S} \cdot x\text{H}_2\text{O}$  à 0,01 mol/L dans  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  0,1 mol/L. Le mélange est ajusté à pH 7,5 avec NaOH (0,1 mol/L).

Après l'ajustement du pH, les solutions sont agitées pendant 15 minutes sous argon puis filtrées afin de récupérer les précipités. Le séchage des précipités est réalisé sous flux d'argon pendant deux heures à température ambiante.

### 5.2 Solide G (FePS/G, 0,25-1)

Le solide G (FePS/G, 0,25-1) utilisé dans l'étude de l'influence du rapport molaire  $n(\text{Fe}^{2+})/n(\text{HS}^-) = 0,25/1$  (Chapitre III) a été préparé via une réaction de précipitation réalisée sous argon et à température ambiante à partir du mélange suivant :

- solution de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  à 0,005 mol/L, dans  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  0,1mol/L, + graphite (17,0 mg) solution de  $\text{Na}_2\text{S} \cdot x\text{H}_2\text{O}$  à 0,01 mol/L dans  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  0,1mol/L (32,5mg). Le pH du mélange est ajusté à pH 7,5 avec NaOH (0,1 mol/L).

Après l'ajustement du pH, les solutions sont agitées pendant 15 minutes sous argon puis filtrées afin de récupérer les précipités. Le séchage des précipités est réalisé sous flux d'argon pendant deux heures à température ambiante. La masse du composé FePS récupérée est 22,3 mg.

## ANNEXE 6

## Pile PCM1b

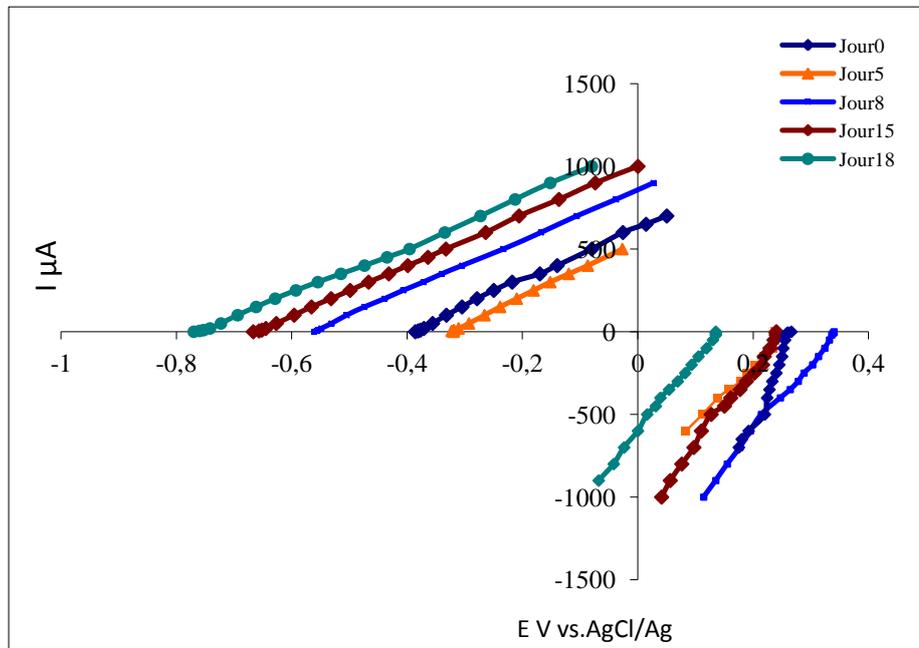


Figure 6.1 : Courbes intensité-potential des électrodes de la pile PCM1b

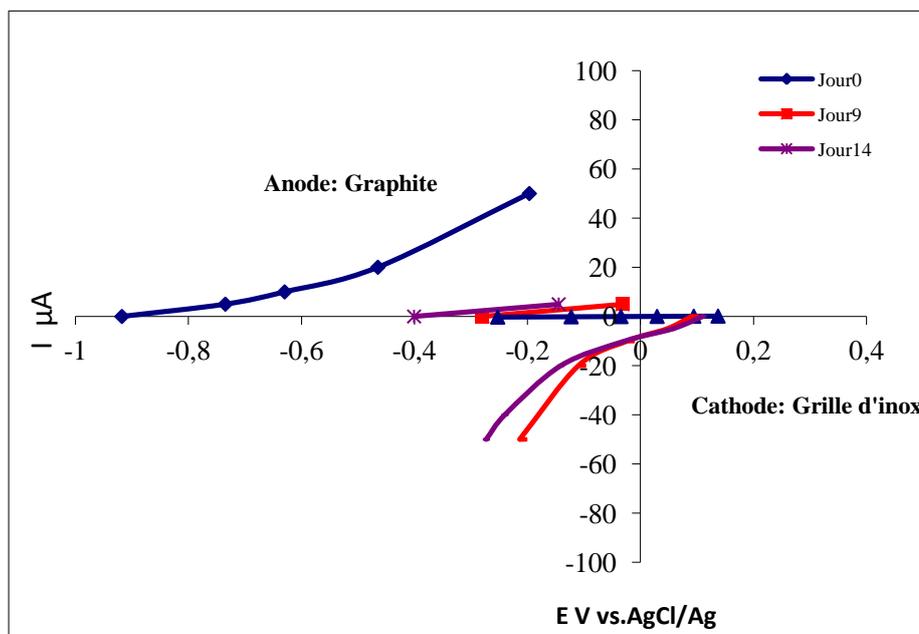


Figure 6.2 : Courbes intensité-potential effectuées sur une anode de Graphite et une cathode de grille d'acier inoxydable

## ANNEXE 7

La société CORRODYS a été sollicitée pour réaliser la caractérisation microbiologique des biofilms présents sur les anodes et les cathodes de plusieurs PCM ou de solutions utilisées dans le compartiment anodique.

### 7.1 Méthode de prélèvement

Un ingénieur de CORRODYS s'est déplacé au LAMBE (Evry) le mardi 15 mai 2012 pour effectuer les prélèvements. Chaque cathode a été prélevée avec le papier essuie-tout humide et conservée à 4°C dans un flacon stérile. Après retrait des cathodes, chaque cellule (anode + solution anodique) a été scellée avec du Parafilm, puis conservée à 4°C. La solution de terreau utilisée pour réaliser l'ensemble des PCM a été prélevée dans un flacon stérile et également conservée à 4°C. Les échantillons ont été traités au laboratoire CORRODYS moins de 24H après le prélèvement sur site. Chaque anode a été retirée de la cellule après récupération de la solution de terreau du compartiment anodique.

### 7.2 Méthodes d'analyses microbiologiques

Pour réaliser les analyses microbiologiques, les micro-organismes ont été extraits de la surface des anodes et des cathodes. Pour chaque type de prélèvement, les micro-organismes revivifiables listés dans le tableau 1 ont été recherchés et quantifiés.

Anode et Anolyte	Cathode
- Flore Totale Hétérotrophe anaérobie (FTHan)	- Flore Totale Hétérotrophe aérobie(FTHa)
- Bactéries Sulfato-Réductrices (BSR)	
- Bactéries Thiosulfato-Réductrices (BTR)	- Bactéries Mangano-Oxydantes (BMO)
- Bactéries Ferro-Réductrices (BFR)	- Bactéries Ferro-Oxydantes (BFO)

**Tableau 7.1 :** Micro-organismes recherchés et quantifiés pour chaque type de prélèvement

Le dénombrement des FTHan et FTHa a été réalisé par un comptage des Unités Formant des Colonies (UFC) sur géloses nutritives non sélectives après ensemencement et incubation de ces

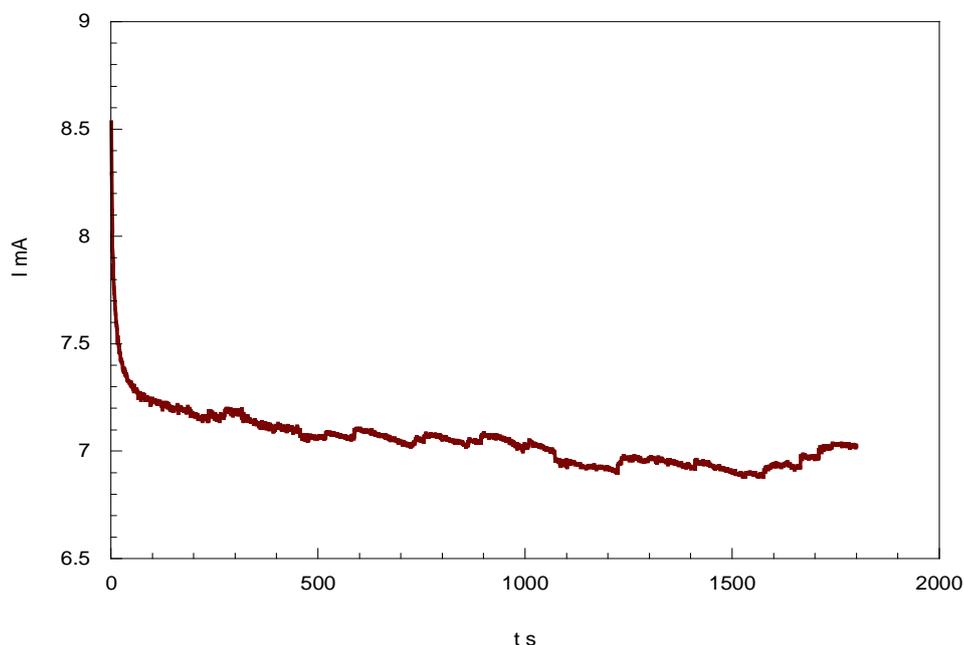
dernières à 30°C pendant 48H minimum. Le dénombrement des BSR, BTR, BFR, BMO et BFO a été réalisé par la méthode du Nombre le Plus Probable (NPP). Cette technique consiste à mettre en culture des dilutions successives d'un prélèvement jusqu'au point d'extinction, chaque dilution étantensemencée en 3 exemplaires dans des tubes avec un milieu sélectif pour chaque groupe de micro-organismes. L'ensemble des tubes a ensuite été incubé pendant 3 semaines à 30°C. Après incubation, chaque tube a été testé/observé pour vérifier la croissance des micro-organismes recherchés. La concentration cellulaire a ensuite été calculée à l'aide de la table de « Mac Crady » à 3 tubes.

## ANNEXE 8 : Anode AQDS

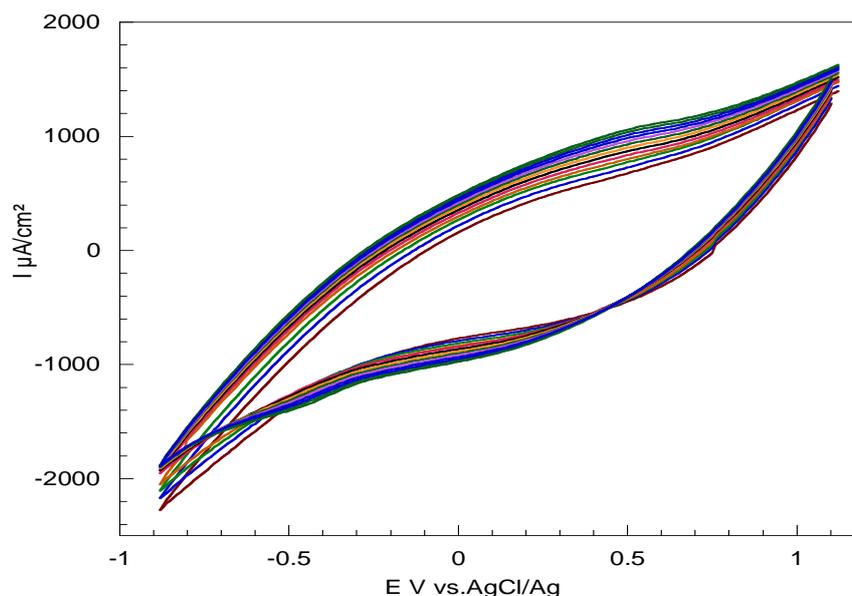
### 8.1 Préparation du matériau anodique

Dans la cellule électrochimique, on travaille avec un disque d'acier inoxydable ( $S = 1,3 \text{ cm}^2$ )/encre/poudre de graphite (18 mg) comme électrode de travail, une électrode Ag/AgCl comme électrode de référence et un fil de nickel comme contre-électrode. La solution électrolytique  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  0,1 mol/L, pH 7,5 est maintenue sous argon.

- **Etape 1** : activation de la surface par imposition d'un potentiel de 3 V pendant 30 min (**figure 8.1**).
- **Etape 2** : réalisation de 15 cycles voltampérométriques entre -0,9 et +1,1 V (Ag/AgCl) à la vitesse de balayage de 100 mV/s (**figure 8.2**).
- **Etape 3** : adsorption d'AQDS (anthraquinone-2,6-disulfonate par immersion de l'électrode dans une solution aqueuse saturée pendant 2 h.



**Figure 8.1** : Chronoampérogramme correspondant à l'étape 1 de l'activation.  $E_{\text{imp}}=3 \text{ V}$  pendant 30min, solution  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  0,1mol/L pH 7,5, sous argon



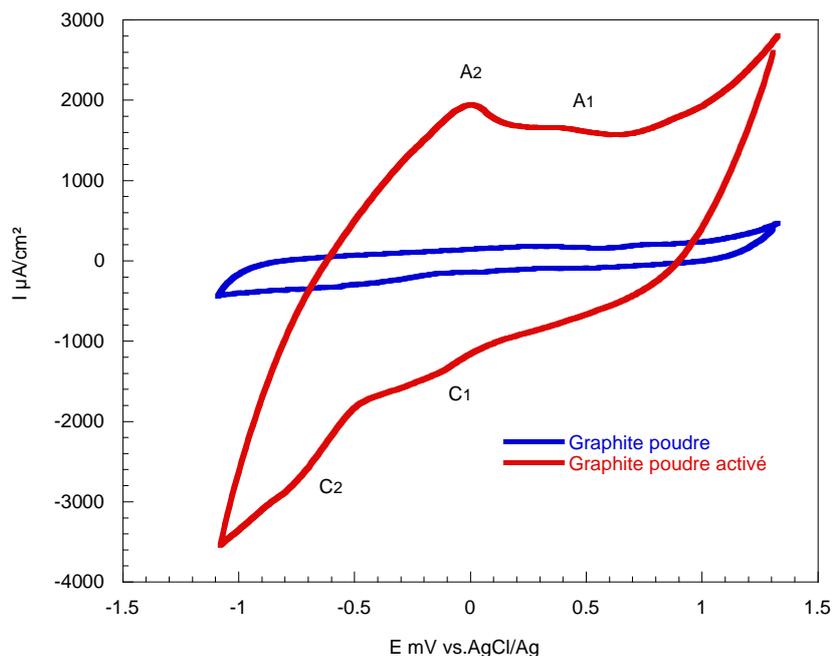
**Figure 8.2** : Cycles voltampérométriques correspondant à l'étape 2

## 8.2 Comportement électrochimique de l'anode graphite activé/AQDS

La comparaison des courbes voltampérométrique du graphite non activé et activé (**Figure 8.3**) permet de mettre en évidence une augmentation du courant capacitif lié à l'augmentation de la surface spécifique. La **Figure 8.3** montre deux processus d'oxydation et de réduction. Le premier processus ( $A_1/C_1$ ) est lié probablement à des groupements fonctionnels électroactifs formés à la surface du graphite à l'issue de l'activation. Le deuxième processus ( $A_2/C_2$ ) correspond au couple redox adsorbé AQDS/AH<sub>2</sub>QDS dont la demi-réaction électronique s'écrit :



Le potentiel réversible déterminé à partir de la courbe voltampérométrique pour ce système est de -0,370 V / AgCl/Ag. Le potentiel standard apparent  $E'^\circ$  à pH=7,5 et 25°C, calculé à partir de la valeur « théorique » du potentiel standard ( $E^\circ = 0,228 \text{ V/ENH}$ ), est égal à -0,215 V/ENH, soit  $E'^\circ = -0,460 \text{ V / AgCl/Ag}$ . On constate une différence de 0,090 V due au fait qu'il s'agit d'espèces adsorbées.



**Figure 8.3** : Courbes voltampérométriques effectuées sur graphite ou graphite activé + AQDS dans un milieu  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  0,1 mol/L, pH 7,5, à la vitesse de balayage de 50 mV/s, sous argon

### 8.3 Application dans une PCM

Nous avons préparé une pile PCM16 comprenant une anode graphite activé/AQDS (18 mg,  $S = 1,3 \text{ cm}^2$ ), 25 mL d'une solution de terreau + NaCl 0,01 mol/L pH 7 et une cathode constituée de  $\text{MnO}_x$  électrodéposé sur grille d'acier inoxydable ( $Q = 3,5 \text{ C}$  ;  $S = 25 \text{ cm}^2$ ). Nous avons utilisé les mêmes conditions opératoires que pour la pile PCM1a (chapitre III). Les caractéristiques électriques sont données dans les **Figures 8.4 à 8.6**.

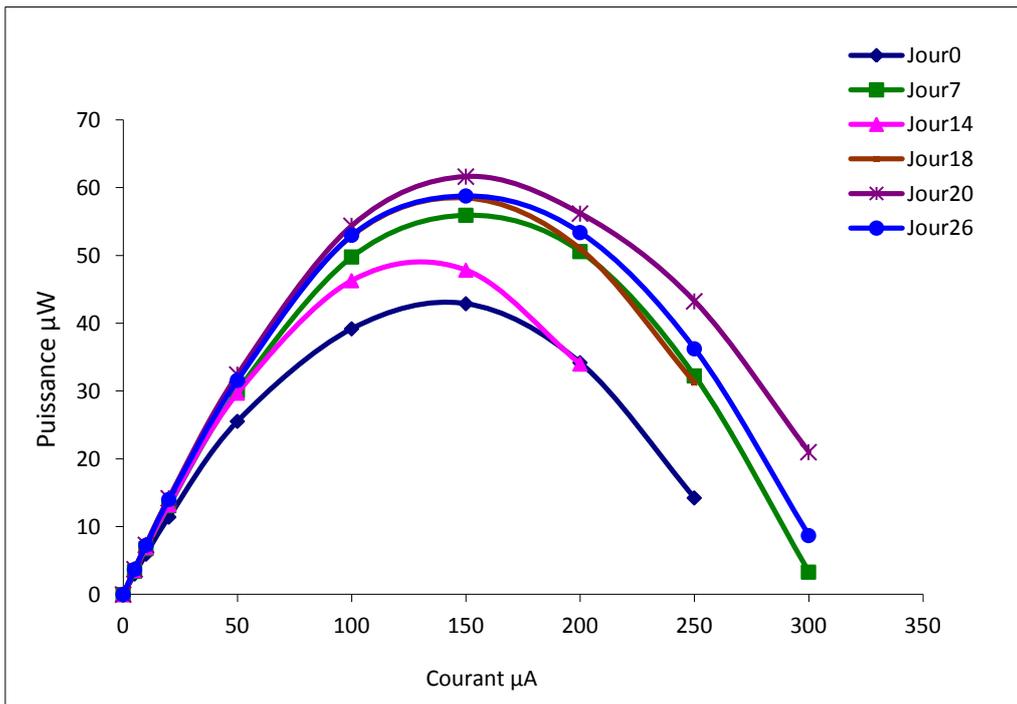


Figure 8.4: Courbes puissance-courant de PCM16

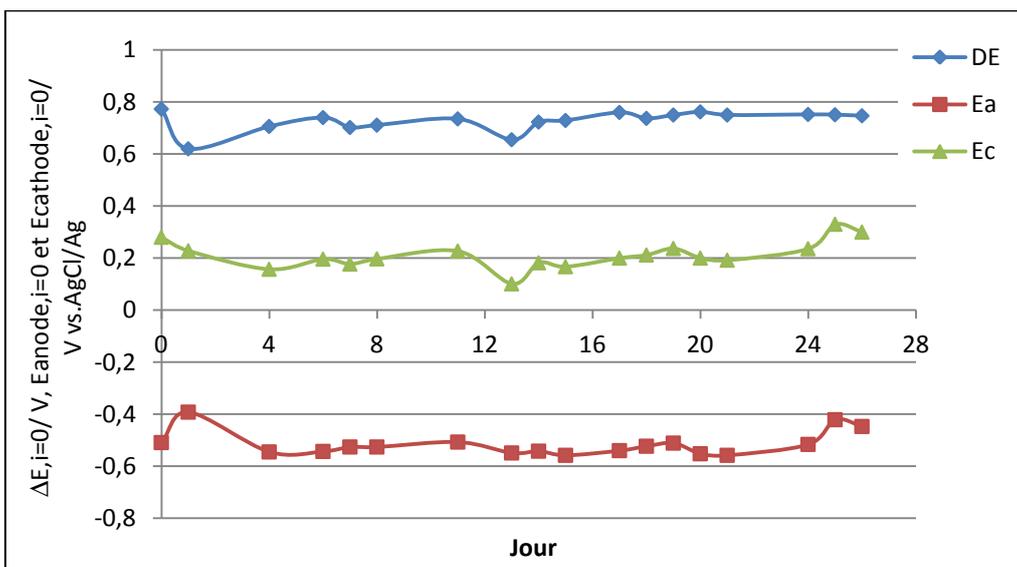
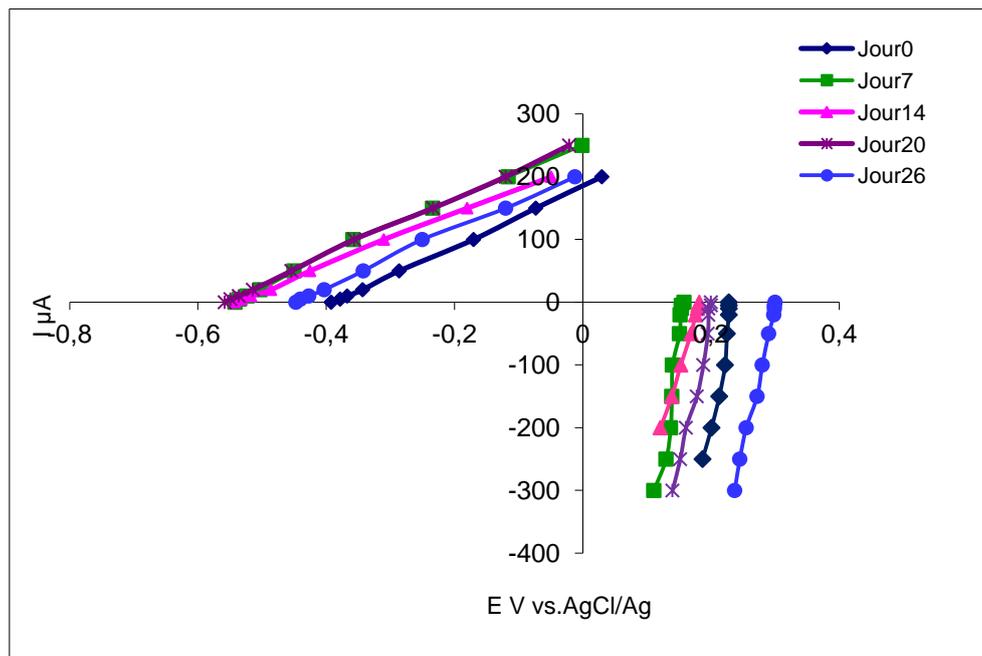


Figure 8.5 : Evolution de  $\Delta E_{i=0}$ ,  $E_{anode,i=0}$  et  $E_{cathode,i=0}$  de PCM16 AQDS au cours du temps



**Figure 8.6** : Courbes intensité-potential des électrodes de PCM16