

**Rendez-vous science et société**  
**Questions d'énergies**  
16-17 Nov. 2011

**Nouvelles synergies entre sciences**  
**Un cas d'étude:**  
**La pile à combustible microbienne**

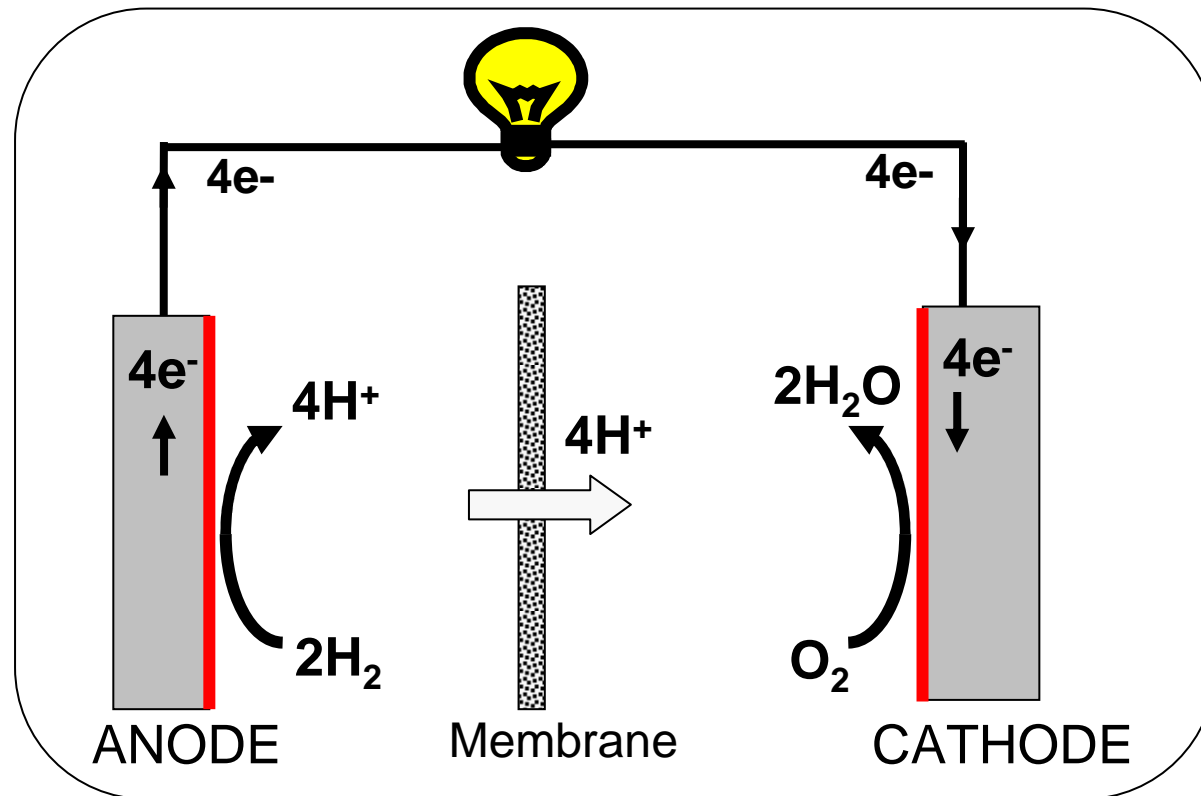


**Alain BERGEL**  
**Laboratoire de Génie Chimique, CNRS**

[alain.bergel@ensiacet.fr](mailto:alain.bergel@ensiacet.fr)



# Principe général des piles à combustible ( $H_2/O_2$ )



Densité de puissance nominale environ  $7 \text{ kW/m}^2$   
Maximum de l'ordre de  $14 \text{ kW/m}^2$

*Comparaison: photovoltaïque nominal environ  $100 \text{ W/m}^2$*

# Sommaire

- I Laboratoire de Génie Chimique
- II Pile à combustible microbienne: fondamentaux ...et perspectives
- III *Vous avez dit biofilms*
- IV La réalité des piles à combustible microbiennes ...et perspectives
- V Technologies associées

# Le Laboratoire de Génie Chimique



**106** 90 Enseignants-chercheurs (42 HDR)  
17 Chercheurs CNRS (12 HDR)  
4 Prof. Emérites

**55** 19 ITA  
36 BIATOS

**133** 97 Doctorants  
36 Post-doctorants et al.



Institut National Polytechnique

Université Paul Sabatier

Associé au CNRS depuis 1973



# Le Laboratoire de Génie Chimique



**GIMD**      **Génie des Interfaces et des Milieux Divisés**



**RMS**      **Réacteur, Mélange, Séparation**



**PE**      **Procédés Electrochimiques**



**PSE**      **Procédés et Systèmes Industriels**



**BioSyM**      **Bioprocédés et Systèmes Microbiens**

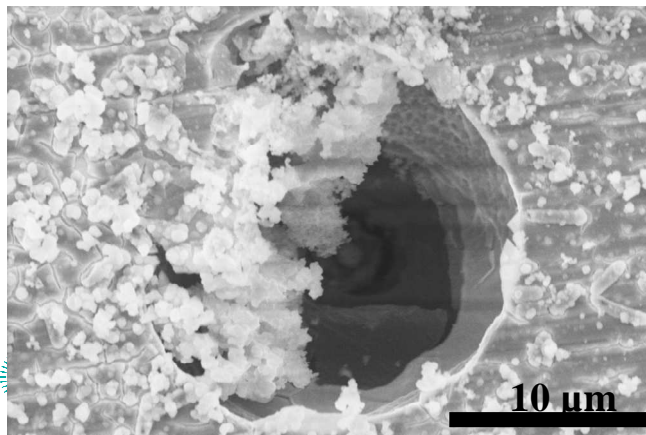
# Corrosion microbienne

## Corrosion

1 à 4 % du PNB des pays industrialisés

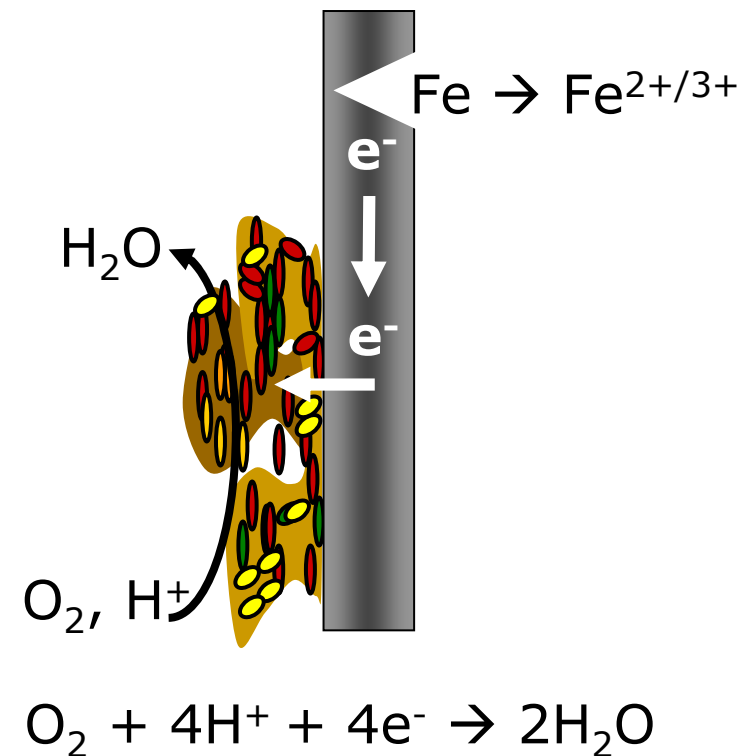
NACE 2002, USA 276 milliard\$/an soit 3.1% PNB

dont 20 à 50(?)% dues à des phénomènes microbiens

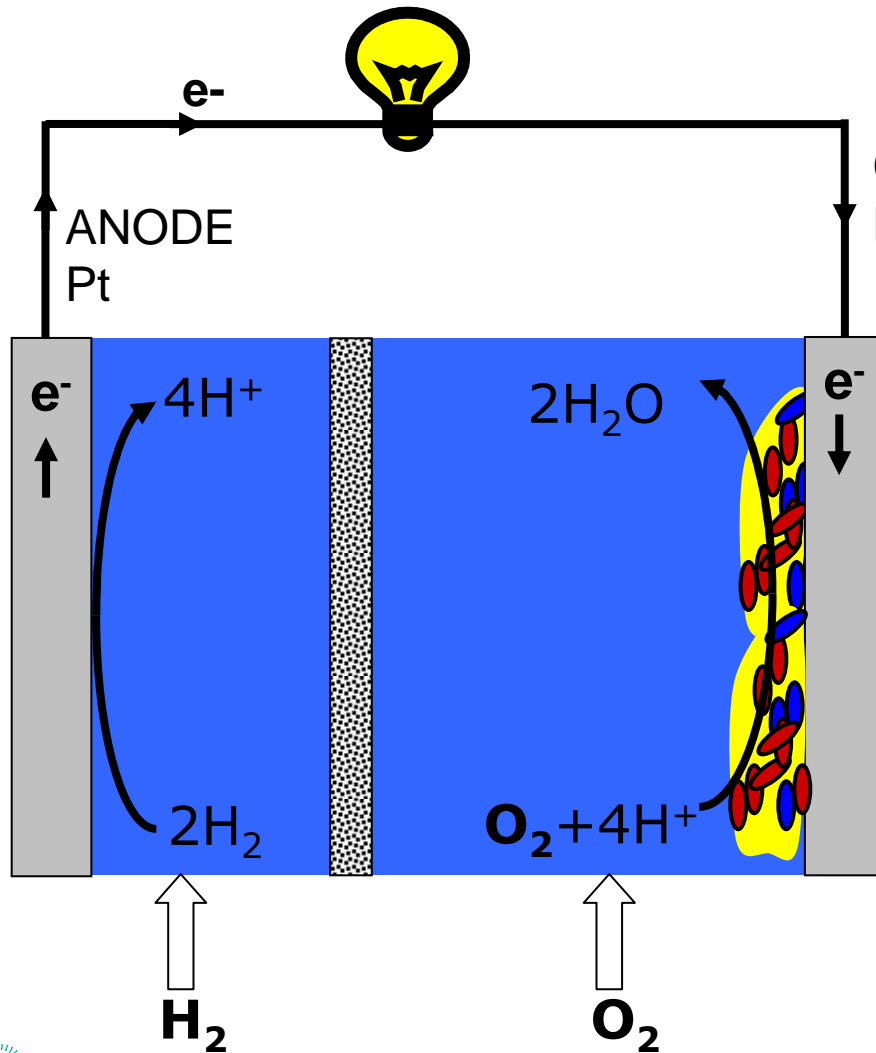


M.Mehanna et al.,  
Corrosion Science  
51 (2009) 2596

## Mécanisme aérobie

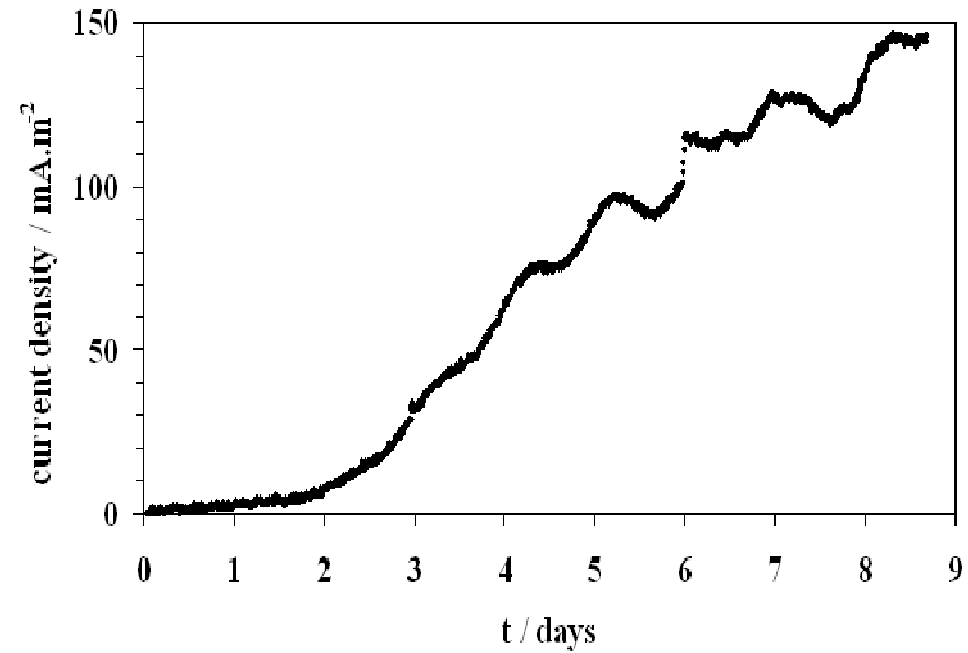
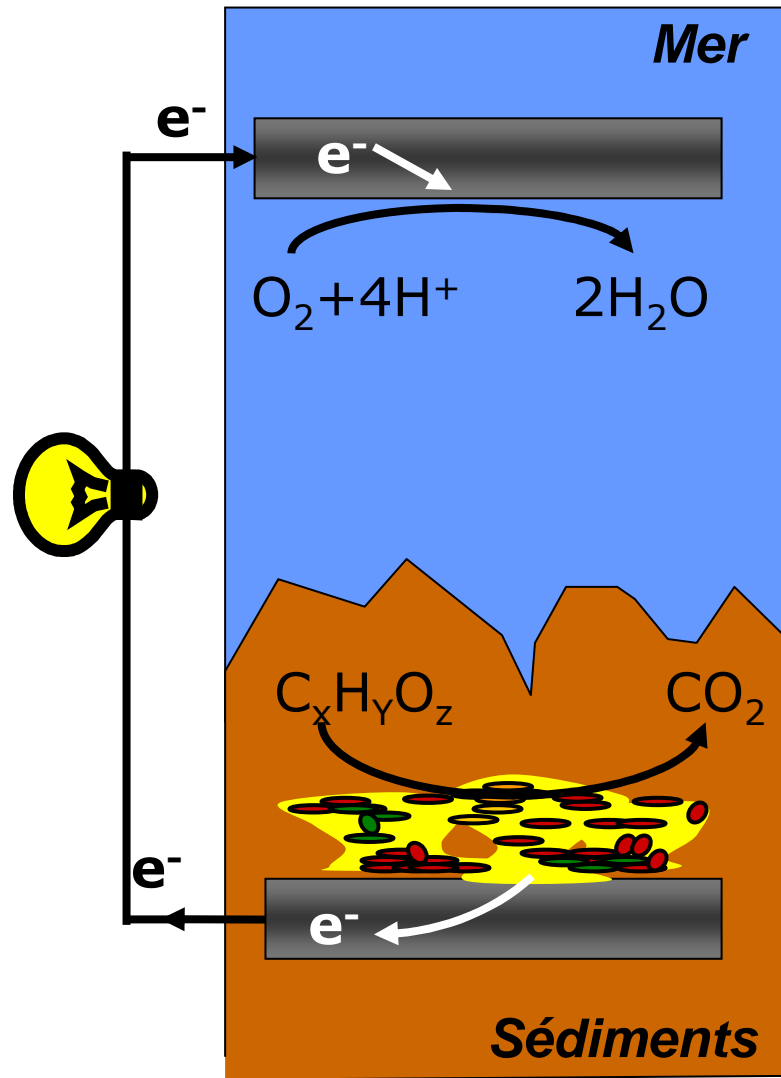


# Catalyse par les biofilms microbiens: Cathode



Pile à combustible utilisant des biofilms en tant que catalyseur des réactions cathodique et/ou anodique  
Brevet CNRS-CEA, FR 02 10009 (2002)  
A.Bergel, D.Féron

# Catalyse par les biofilms microbiens: Anode



Tender et al., Nature Biotechnology  
20 (2002) 821

Bond et al., Science 295 (2002) 483



# PAM microbiennes: Avantages

- ✓ En milieu naturel le catalyseur se maintient et s'adapte spontanément à la variabilité de la source de combustible
- ✓ Electrodes en matériaux peu coûteux, le plus souvent graphite, carbone, parfois acier inoxydable
- ✓ Les PACM qui consomment de la matière organique sont aussi des **procédés de traitement des effluents** ou comme un moyen d'intensification des traitements
- ✓ **Nombreuses technologies associées**: capteur, électrolyseurs pour la production de H<sub>2</sub> et autres molécules, pour la dépollution, association au solaire...

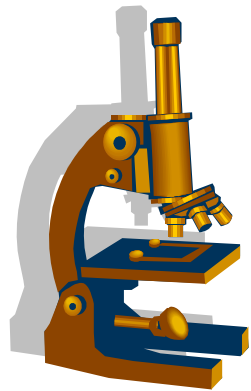
# PAC microbiennes: Avantages

- ✓ Exploite de nombreux combustibles: acétate, acides gras volatils, sucres, alcools...
- ✓ **From waste to power:** N'exigent pas de combustibles pur (comme PEMFC) mais exploite directement les combustibles dans des matières organiques à bas coûts: sédiments marins, déchets industriels, effluents industriels et urbains, biomasse, lisiers...
- ✓ Le CO<sub>2</sub> produit ne provient pas de ressources fossiles
- ✓ Le catalyseur microbien se développe spontanément à la surface de l'électrode

# PAC microbiennes: Les applications prédites\*

- ✓ Production d'énergie électrique dans des sites éloignés des réseaux de distribution
- ✓ Production d'énergie électrique sur des sites industriels et agricoles à partir des effluents
- ✓ Alimentation de capteurs distribués
- ✓ Alimentation de balises et instruments marins (piles benthiques)
- ✓ Domo-production d'énergie électrique
- ✓ Recyclage des déchets organiques en station spatiales
- ✓ Alimentation de robots autonomes
- ✓ .....

*\* ...mais discutables*



# Les mécanismes fondamentaux

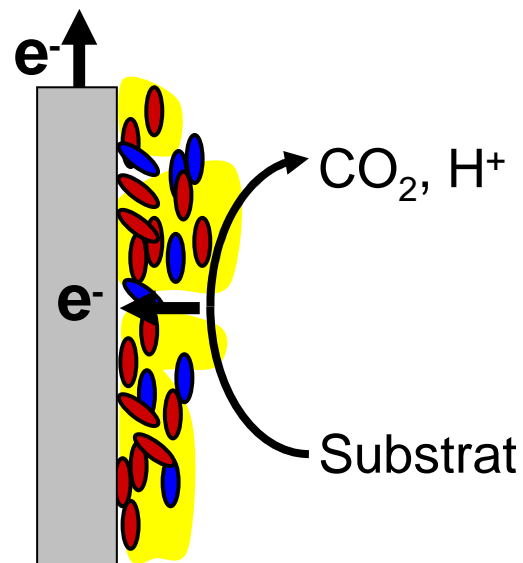
---

Que se passe-t-il au sein d'un biofilm électroactif?

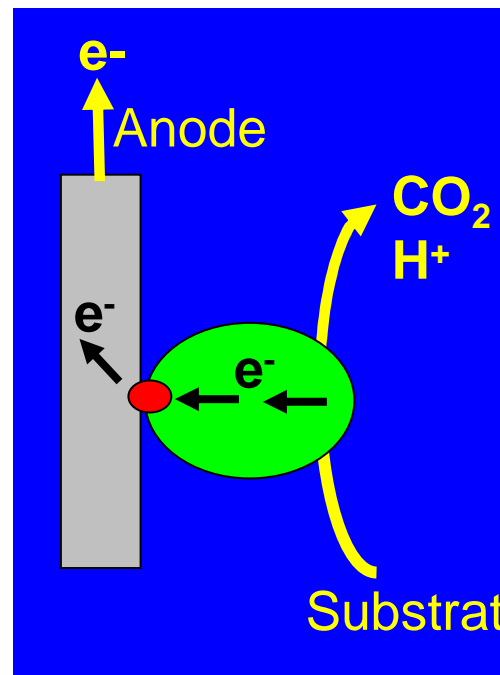
# Un nouveau concept: le transfert direct

Du biofilm

multi-espèces ...



...à la culture pure



Le micro-organisme adhère à l'électrode

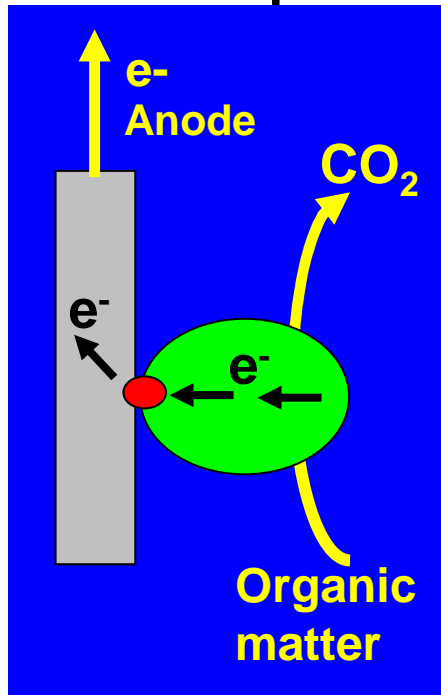
Le transfert d'électrons est réalisé par des molécules rédox membranaires (cytochromes)

Tender et al., Nature Biotechnology 20 (2002) 821

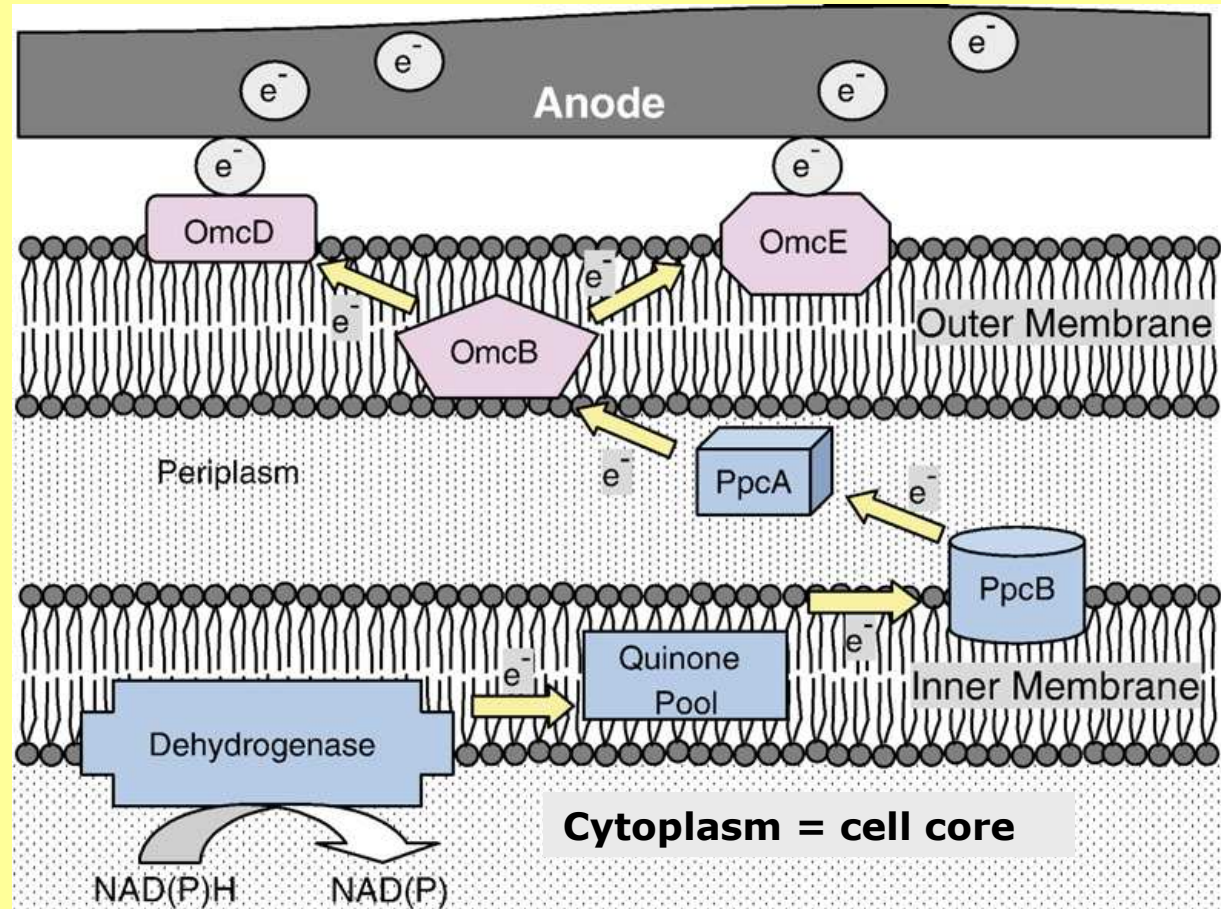
Bond et al., Science 295 (2002) 483

# Transfert direct

Pas si simple...



Proposed ET chain from *Geobacter* cells to anode

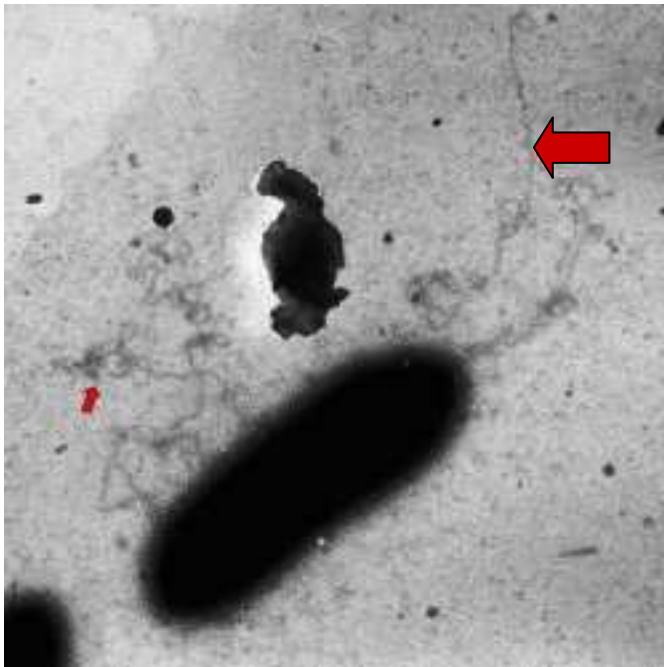


Z.Du et al., *Biotechnology Advances* 25 (2007) 464

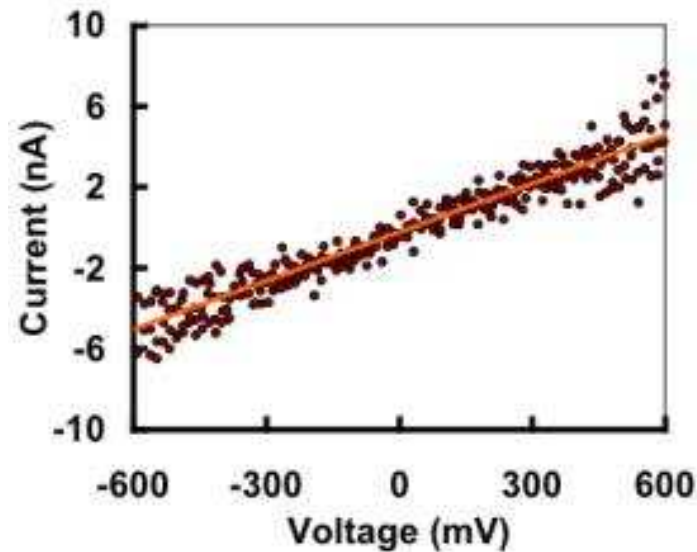
# Nanowires

Some bacteria (*Geobacter sp.*, *Shewanella sp.*) produce conductive nano-wires (pili)

- 3-5 nm diameter and up to 20  $\mu\text{m}$  length
- electrical nano-wires which allow electron transfer to the electrode surface (?) or to the first layer of cells



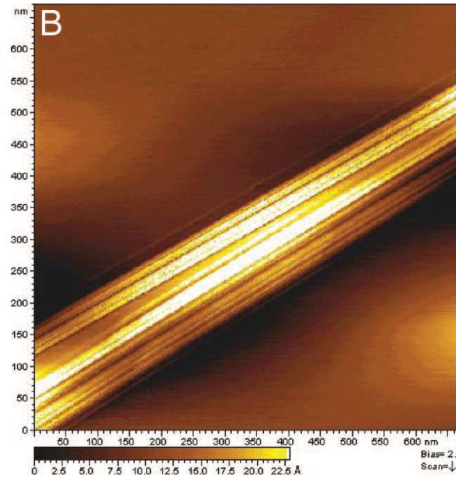
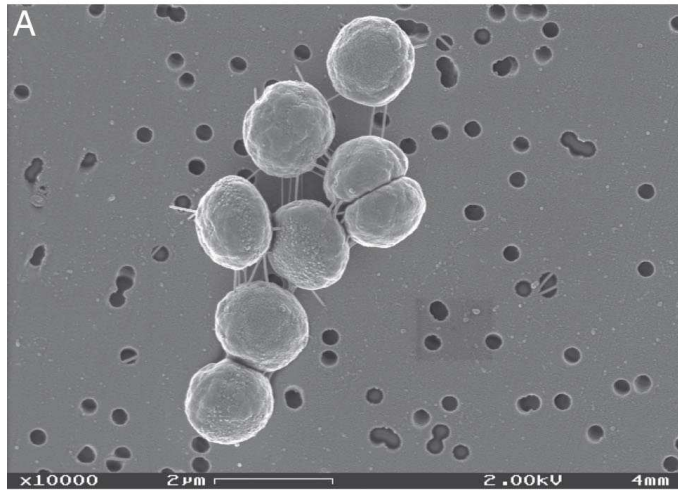
*G. sulfurreducens* cell  
expressing pili (arrow)



Pilus ohmic  
response

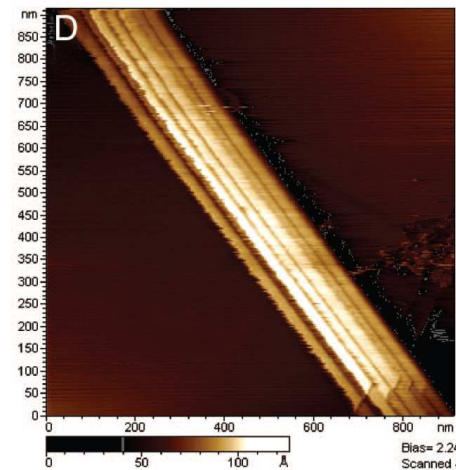
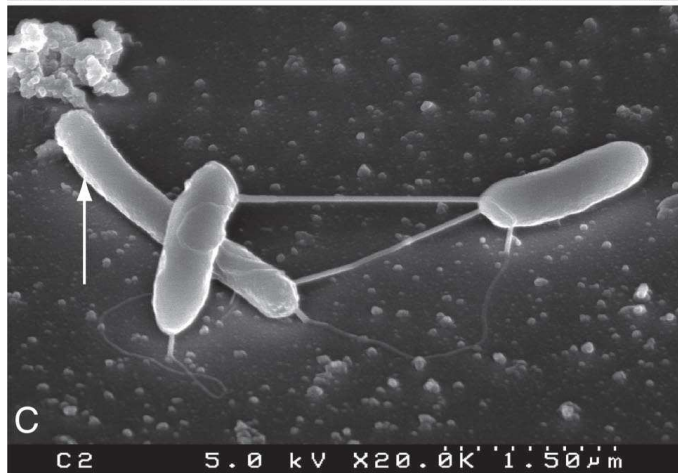
D.L. Lovley et al. Nature, June 23 2005

# Nanowires: Notion de réseau



(A) SEM image of *Synechocystis* sp. PCC 6803 cultivated with CO<sub>2</sub> limitation and excess light.

(B) STM imagery confirms that the extracellular appendages produced are highly electrically conductive, with morphological similarities to nanowires produced by *S. oneidensis* MR-1.

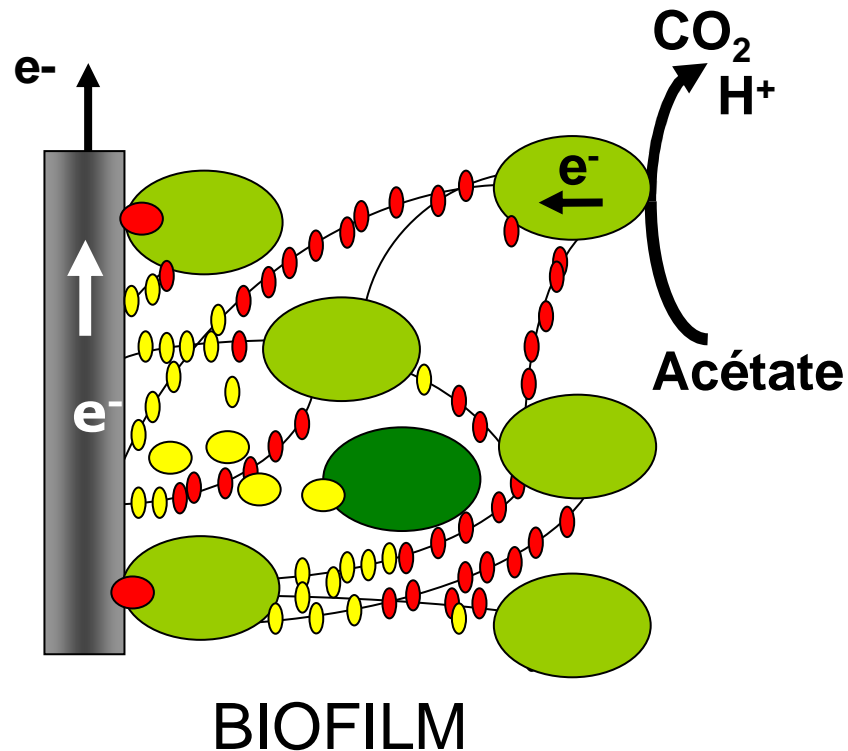


(C) SEM image of *P. thermopropionicum* and *M. thermoautotrophicus* (arrow) in methanogenic cocultures showing nanowires connecting the two genera, as reported by Ishii *et al.* (12).

(D) STM images confirm that these nanowires are highly conductive and composed of bundles of individual filaments.



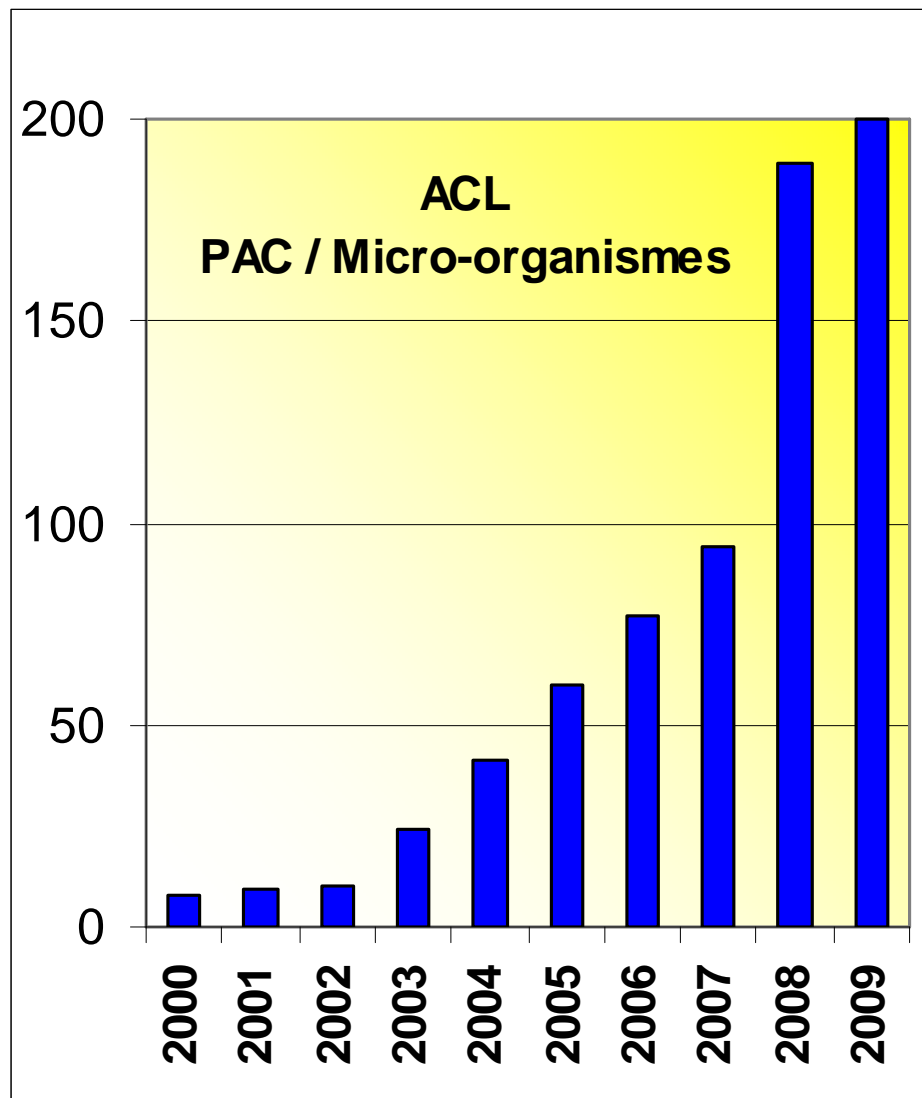
# Vivre connecté: un mode de vie naturel des micro-organismes au sein des milieux hétérogènes ?



“I think we will find that it’s a dominant lifestyle for microbes to live in an electrically connected community.”

Y. Gorby, Nature 449, 27 September 2007

# Un domaine en émergence exponentielle

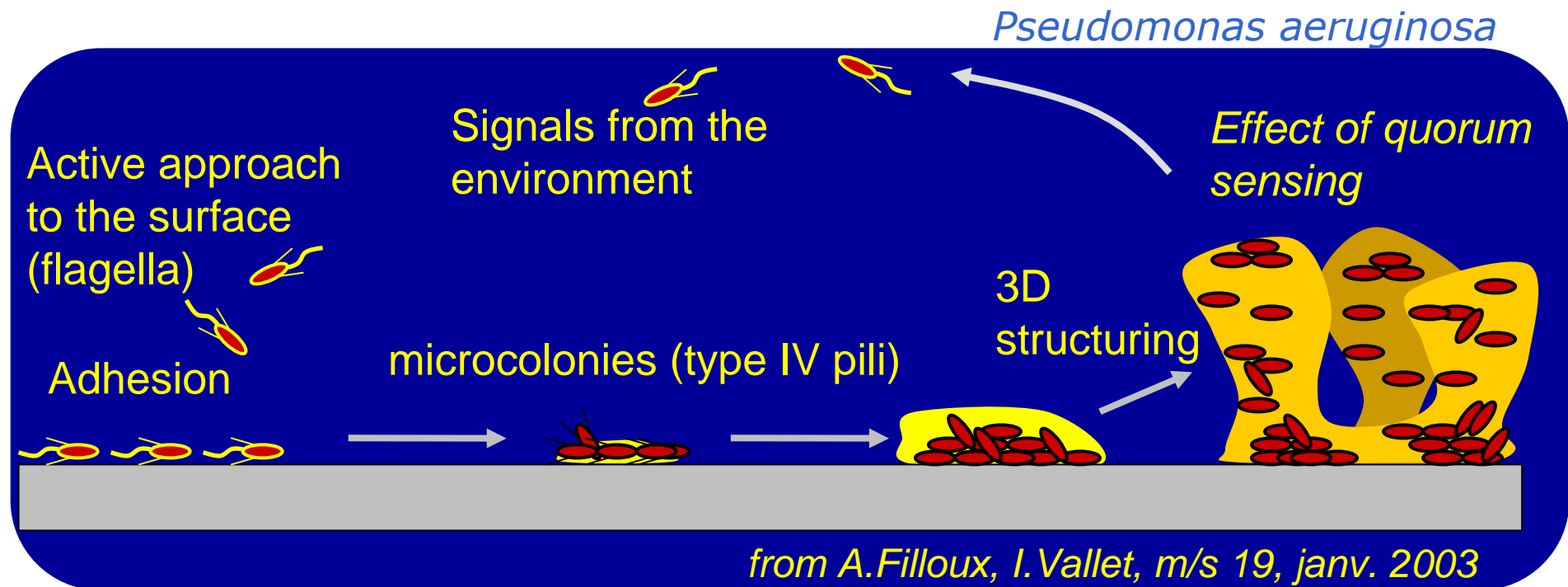


**LGC** 27 articles  
6 brevets  
depuis 2008

# Biofilms microbiens ?

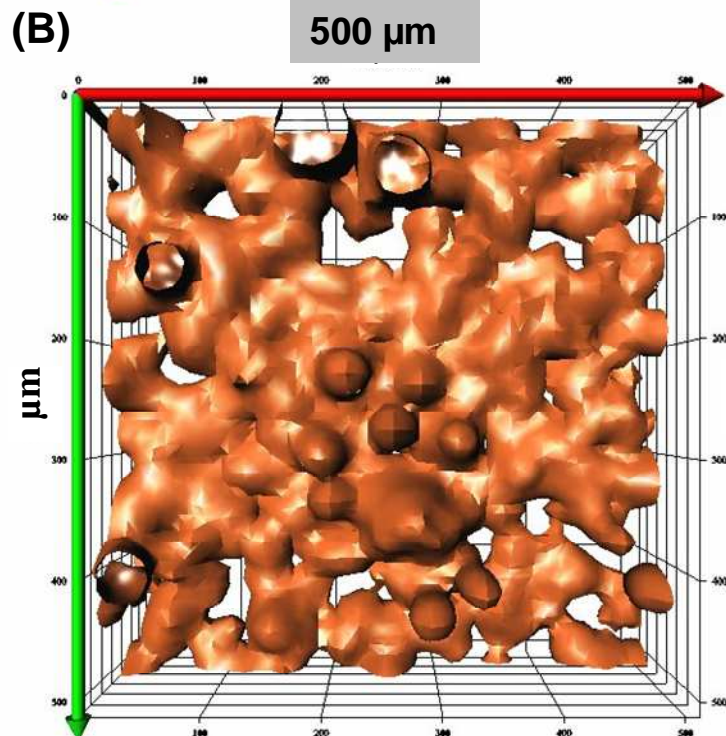
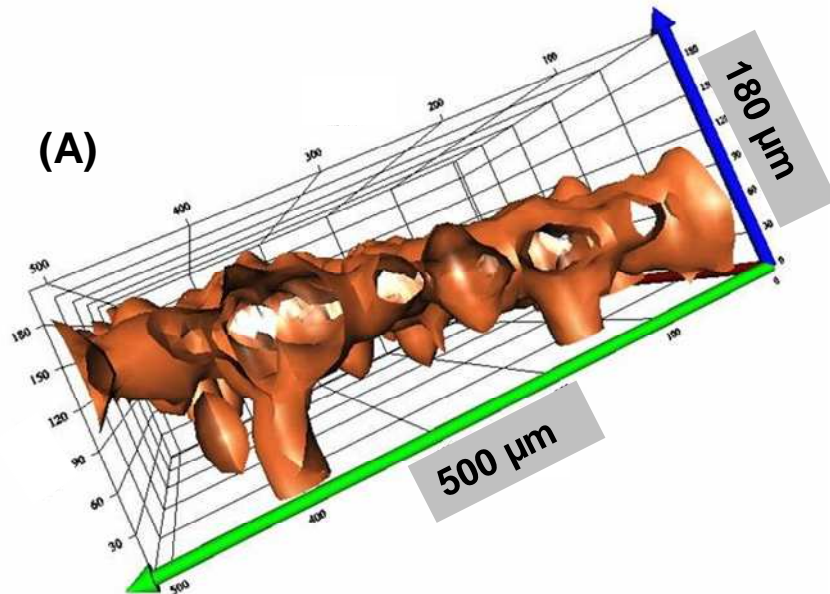


# Biofilms: a different world



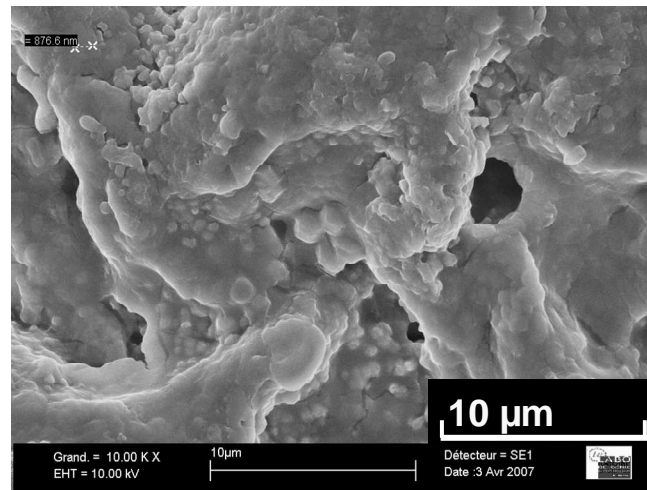
- Conditions (pH, O<sub>2</sub>, chimiques...) très différentes de celles du milieu et hétérogènes
- Structure interne complexe et organisée (canaux, interactions, quorum sensing...)
- Phénotype biofilm

# Biofilms



Biofilm sauvage formé sur acier inoxydable suprausténitique par 18 jours de polarisation à  $-0.1\text{V}/\text{ECS}$  en eau de mer.

Microscopie à épifluorescence et reconstruction 3D



B.Erable et al., Bioresource Technology  
100 (2009) 3302

# Biofilms: conséquences et applications



Source: Centre for Biofilm Engineering, Bozeman University, Montana

# Une expérience de structuration d'un domaine multidisciplinaire le PNIR Biofilms (2004-08)

- o Structurer un espace national interdisciplinaire pérenne, capitaliser les connaissances sur le long terme
- o Coordonner les activités des laboratoires pour relever les défis scientifiques et répondre aux interrogations de la société; en particulier déployer des plateformes régionales spécifiques (mutualiser et fédérer)
- o Garder les équipes au sein des meilleurs laboratoires dans leur discipline et leur permettre d'incuber des projets interdisciplinaires ambitieux
- o Accroître la visibilité nationale et internationale vers les autres organismes de recherche, les industries, les décideurs ... et acquérir une force de proposition

# Une expérience de structuration d'un domaine multidisciplinaire: le PNIR Biofilms

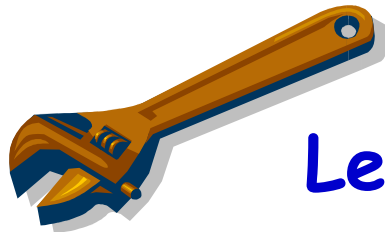
o 21 laboratoires associés au CNRS regroupant des compétence en microbiologie, biologie moléculaire, écologie, chimie, physico-chimie des surfaces, matériaux, hydrodynamique, ingénierie...

o 4 départements scientifiques du CNRS (Sciences pour l'ingénieur, Sciences chimiques, Sciences de la vie, Sciences du l'univers) l'Institut Pasteur, le CEA et 14 instituts, écoles ou universités.

o Budget alloué sur 4 ans	283 k€
o Budget acquis sur projet sur 3 ans	3 100 k€

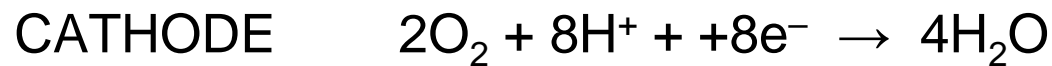
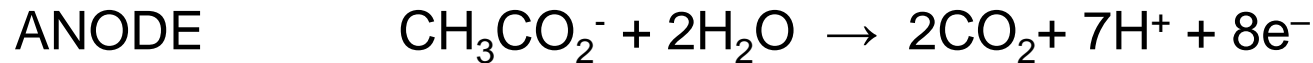
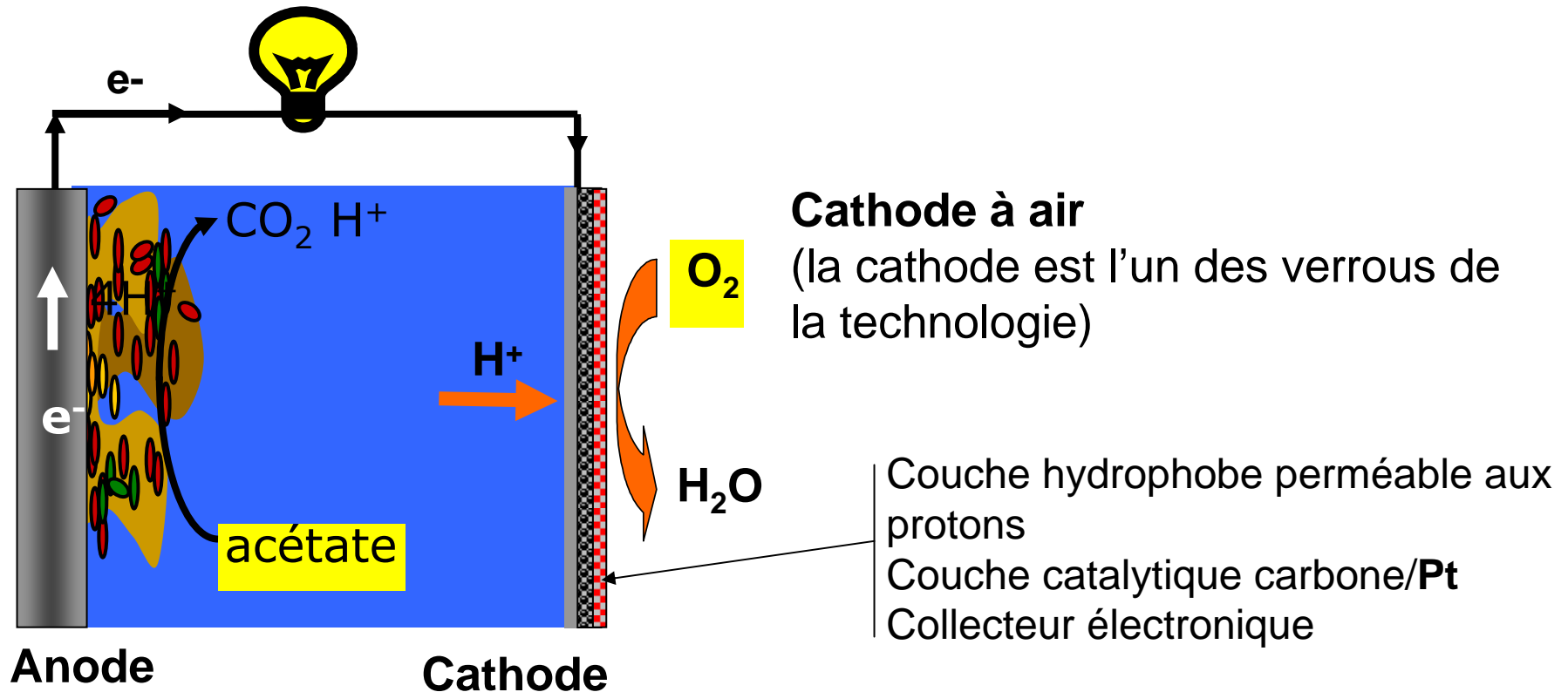


# Piles à combustible microbiennes



Les réacteurs, les puissances

# PAC microbiennes: Le dispositif le plus utilisé



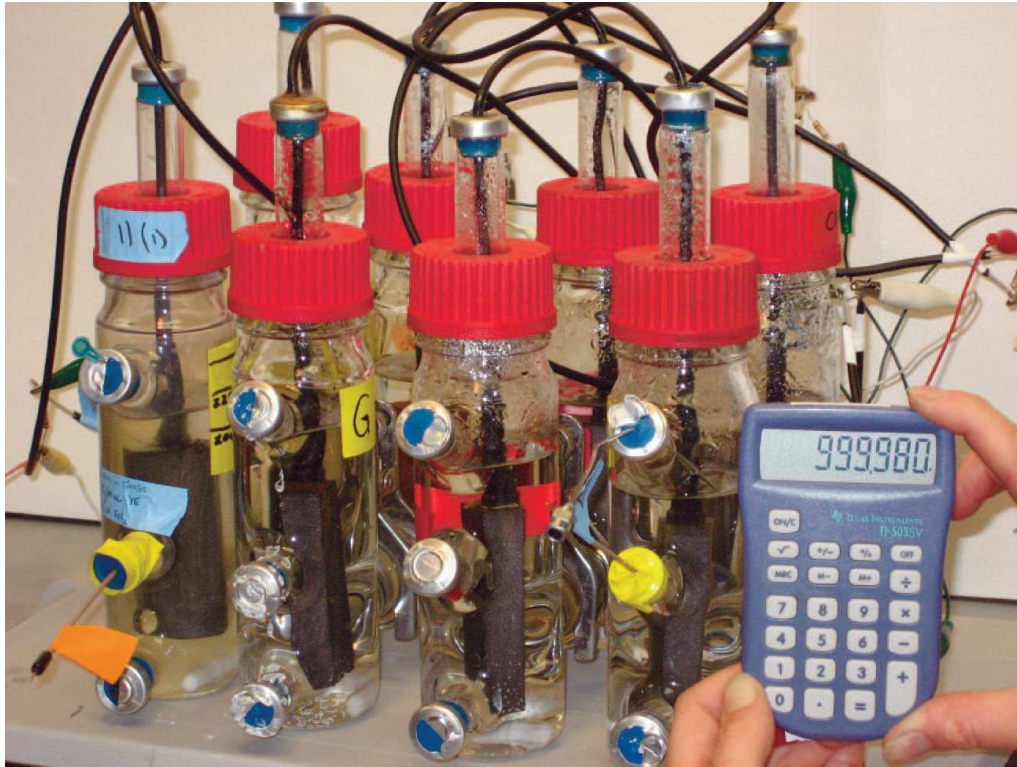
# PAC microbiennes de laboratoire

**PaCM dite à un seul compartiment  
(28 mL) avec cathode à air**  
B.E. Logan Penn State university



**PaCM à 2 compartiments**  
D.E. Lovley, Nature Reviews, Microbiology 4  
(2006) 497

# Couplages de PAC microbiennes



**PaCM à culture pure (*Geobacter sulfurreducens*) alimentant un calculateur**  
D.R. Lovley, Microbe 1 (2006) 323

# PAC microbiennes benthiques

## Sediment MFC, benthic unattended generator (BUG)



← **Resistor** with connections to real-time monitoring devices

← **Cathode** to be positioned in the overlying water

← **Anode** to be buried in mud

D.E.Lovley, Nature Reviews, Microbiology 4 (2006) 497

# Scaling-up PACM



12 modules, each 3 m high,  
total volume around 1 m<sup>3</sup>

University of Queensland, J.Keller, K.Rabaey,  
in Foster's brewery in Yatala, Australia  
12 modules, each 3 m high,  
with a total volume of approximately 1 m<sup>3</sup>

*« Little is known about MFC performance at the site, other than solution conductivity was low, limiting current generation, and that excess biochemical oxygen demand in the wastewater leaving the anode chamber resulted in the buildup of excessive biofilm on the cathodes as the wastewater was exposed to air »*

*B.E. Logan, Appl. Microbiol. Biotechnol. 85  
(2010)1665-1671*





# Piles à combustible microbiennes

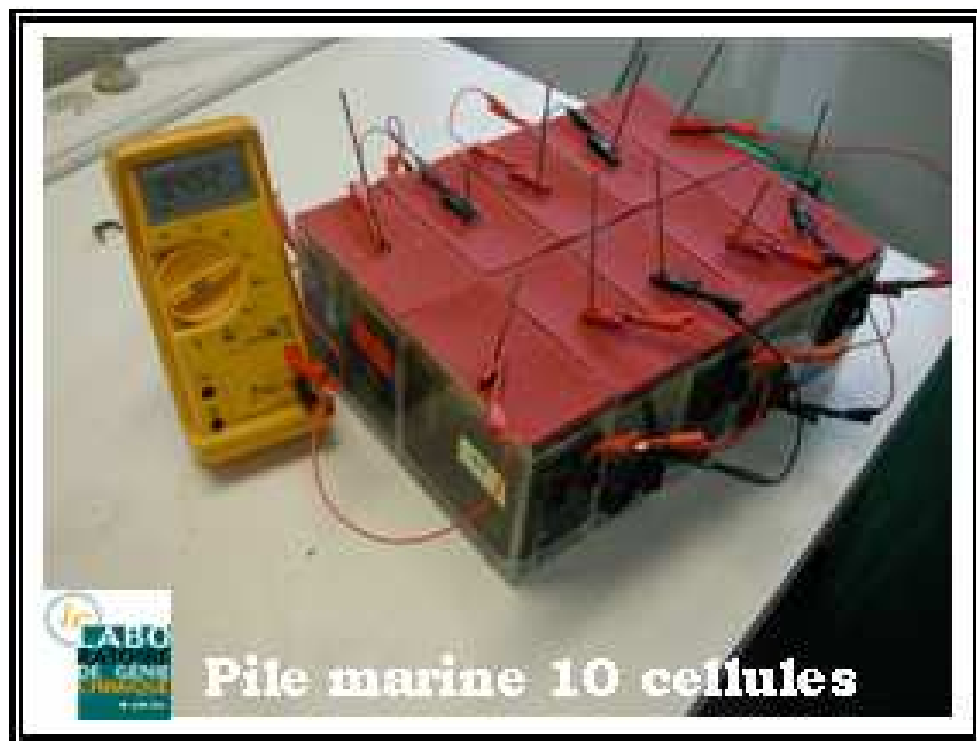


Que fait le LGC ?





## LGC: Sédiments et cathode à air



LGC-CNRS (Toulouse)

5 W/m<sup>2</sup> de surface d'électrode  
(vs. cathode air) sous 15 A/m<sup>2</sup>

Juin 2011

7 W/m<sup>2</sup> (vs. anode area) sous 17 A/m<sup>2</sup>

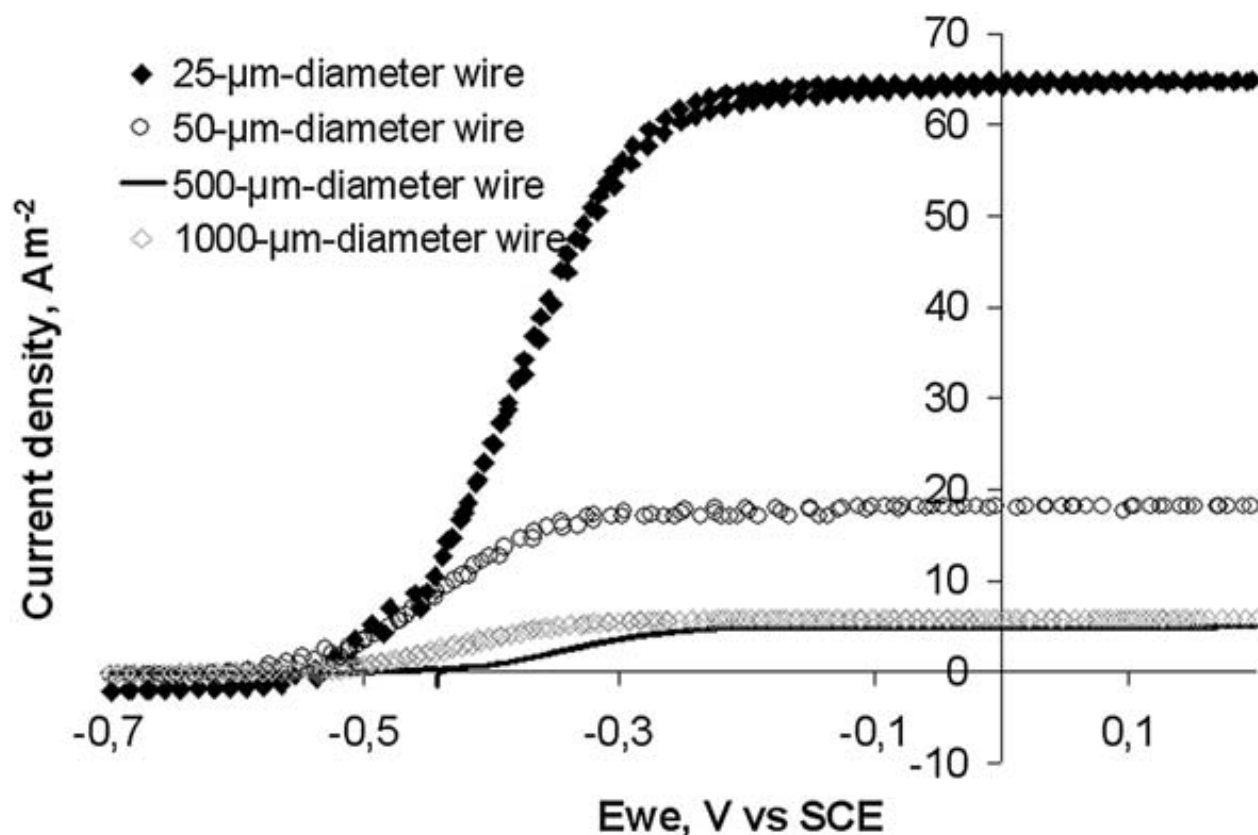
30 A/m<sup>2</sup> en mode potentiostatique

*Identique aux meilleures performances publiées*

# Un résultat de recherche fondamentale

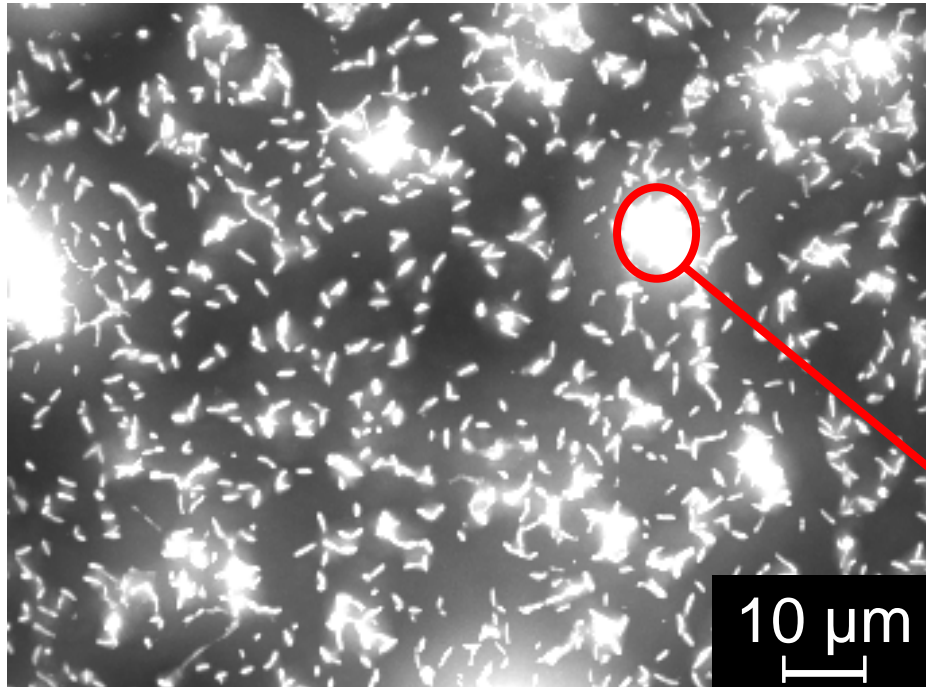
La formation du biofilm autour d'une ultra-microélectrode densifie le réseau de transfert d'électrons et accroît les densités de courant

*Un facteur 2 par rapport aux meilleures performances publiées*



D.Pocaznoi et al., Energy & Environmental Science, 2011, on line

# Cathode microbienne



Biofilm de *Geobacter sulfurreducens* sur électrode d'acier inoxydable; réduction de fumarate en succinate

Densité de courant évaluée par rapport à la surface couverte par les microorganismes:  $280 \text{ A/m}^2$

L.Pons, M.-L.Délia, A.Bergel, Bioresource Technology  
102 (2011) 2678–2683

# Technologies associées

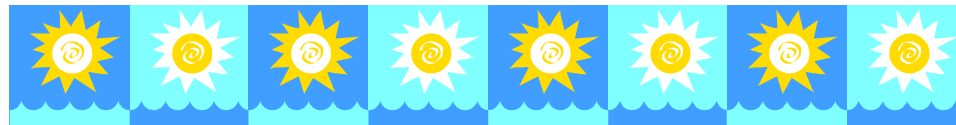
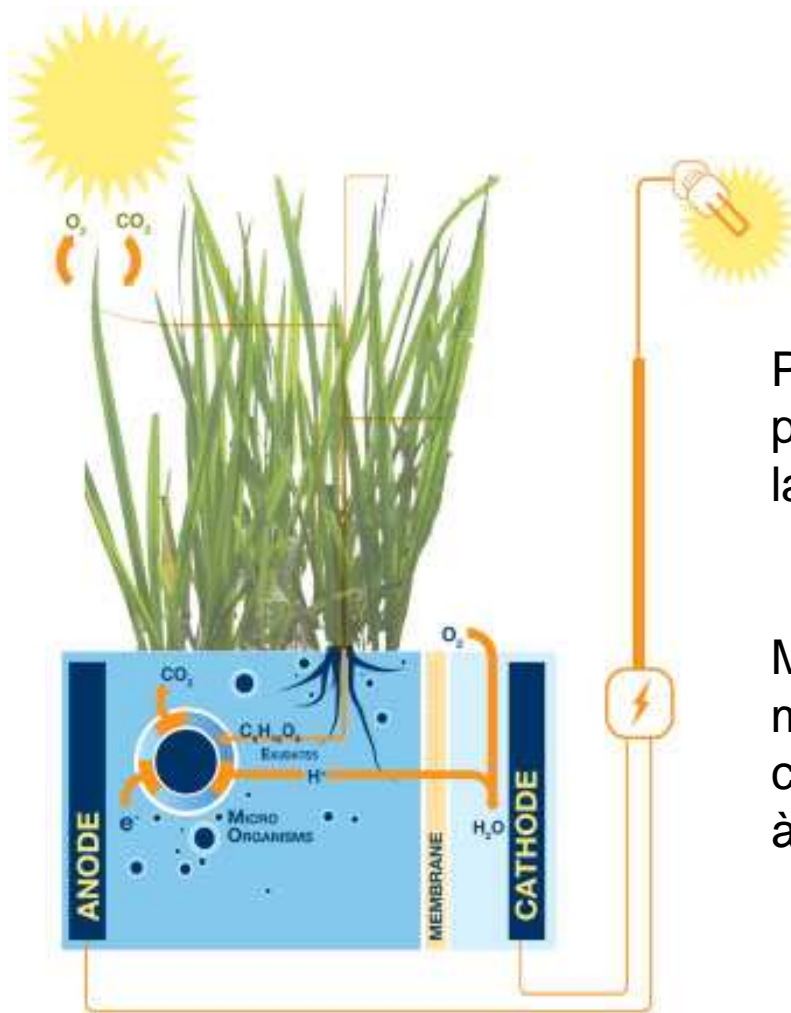


Photo-piles à combustible microbiennes  
Electrolyse pour la production de  $H_2$   
Production de molécules d'intérêt

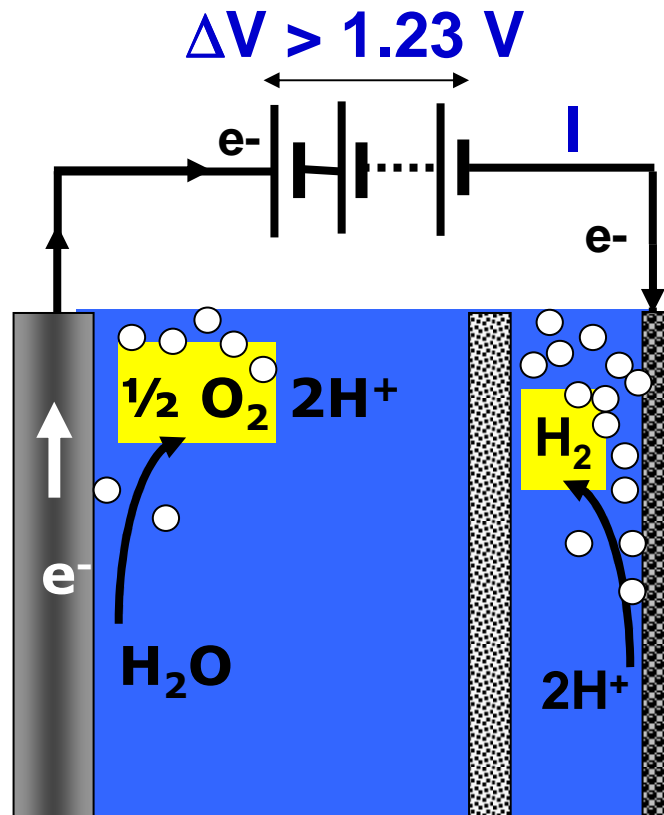
# Des "Plant MFC" aux microbial solar cells



Plant MFC: La plante capte  $\text{CO}_2$  et la lumière et produit des exsudats qui servent de combustible à la pile microbienne enfouie dans le sol.

Microbial solar cell: Même principe qui couple PAC microbienne et microalgues: les microalgues captent  $\text{CO}_2$  et lumière pour fournir le combustible à la pile

# Electrolyse de l'eau: Procédé conventionnel



$\Delta V$  équilibre = 1,23V (conditions standard)

Tension pratique: 2V en milieu alcalin

**Puissance consommée =  $\Delta V \cdot I$**

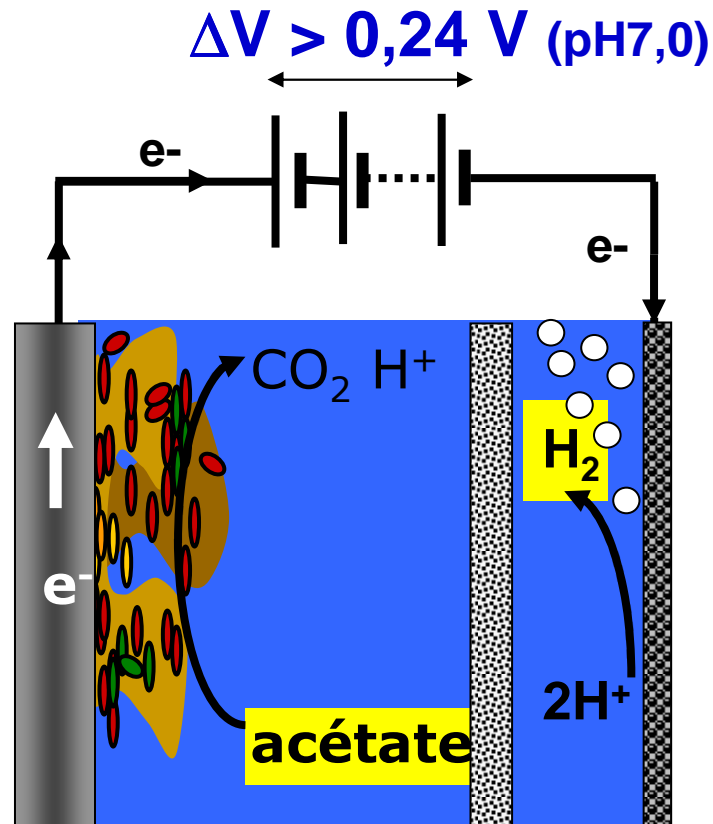
**Anode**



**Cathode**



# Electrolyse microbienne: Production de H<sub>2</sub>

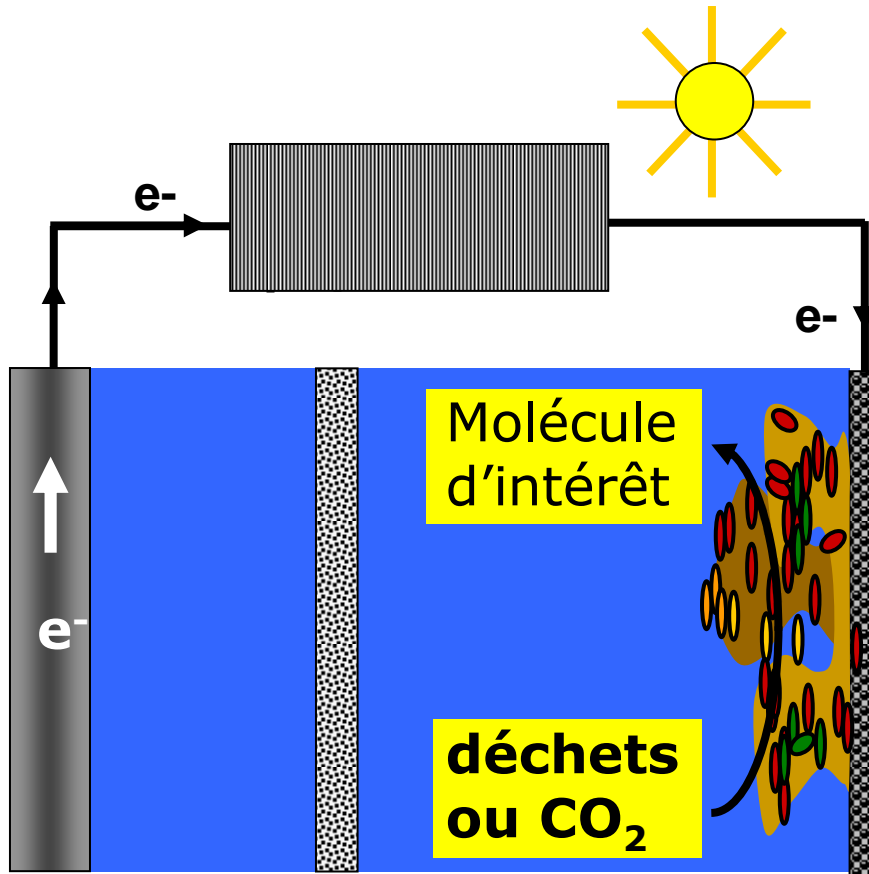


‘Seule’ l’anode est changée pour passer de l’oxydation de l’eau à l’oxydation de matière organique (acétate)

Actuellement: 5 L/h/m<sup>2</sup> (11A/m<sup>2</sup>) sous 0.8V de tension avec l’oxydation de l’acétate

L. DeSilva Munoz et al. Electrochemistry Communications 12 (2010) 183-186  
B. Erable et al., Brevet FR08 59023 (2008)

# Electrolyse microbienne: Synthèse et valorisation de $\text{CO}_2$



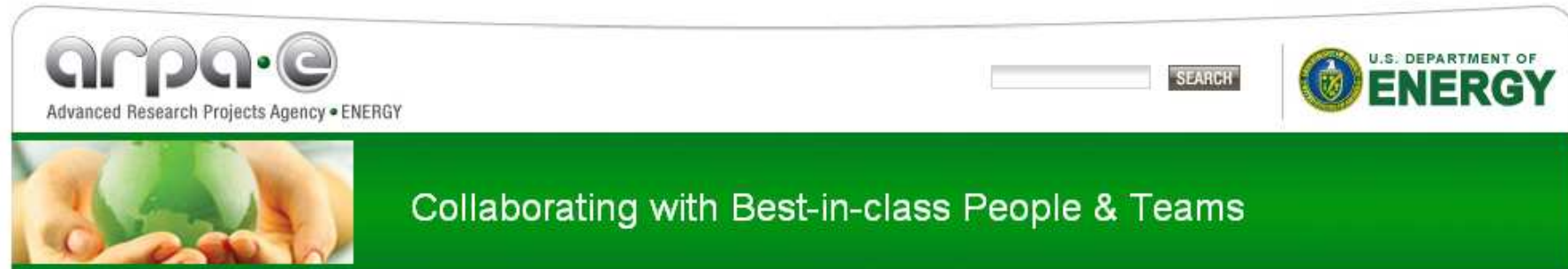
Lorsque la molécule produite est un carburant, les chercheurs US ont introduit le concept de “**Electrofuel**”

En utilisant un capteur photovoltaïque comme générateur, le rendement de production du biocarburant est supérieur à celui de la photosynthèse (micro-algues)

*D.Lovley, University of Massachusetts*



# ARPA-E programme du US Department of Energy: un exemple de réactivité



The Department of Energy's new research agency is offering \$100 million for the best ideas in the fields of **electrofuels**, carbon-capture technologies, and high-density battery storage. This is the second competition held by the Advanced Research Projects Agency-Energy (ARPA-E), created in 2007.

Avril 2010 - Le Département Américain de l'Energie annonce le financement de 13 projets de recherche concernant les **"Electrofuels" : biocarburants produits par bio-électrosynthèse**, pour un budget global de 23 millions de dollars (appel à projets ARPA-E).

# Remerciements

Régine BASSEGUY

Marie-Line DELIA

Luc ETCHEVERRY

Benjamin ERABLE



L'ensemble des doctorants et post-doctorants qui ont travaillé sur les thématiques corrosion microbienne et pile microbienne, en particulier Maha MEHANNA, Liz PONS et Diana POCAZNOI dont j'ai présenté certains résultats

Les partenaires « historiques »: le CNR de Gênes (Alfonso MOLLICA) le CEA Saclay (Damien FERON) et l'ensemble des partenaires des projets EA-Biofilms, Bactériopile, Agri-Elec, DéfiH12, Biorare, Biocatinox.

# Merci pour votre attention

