

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

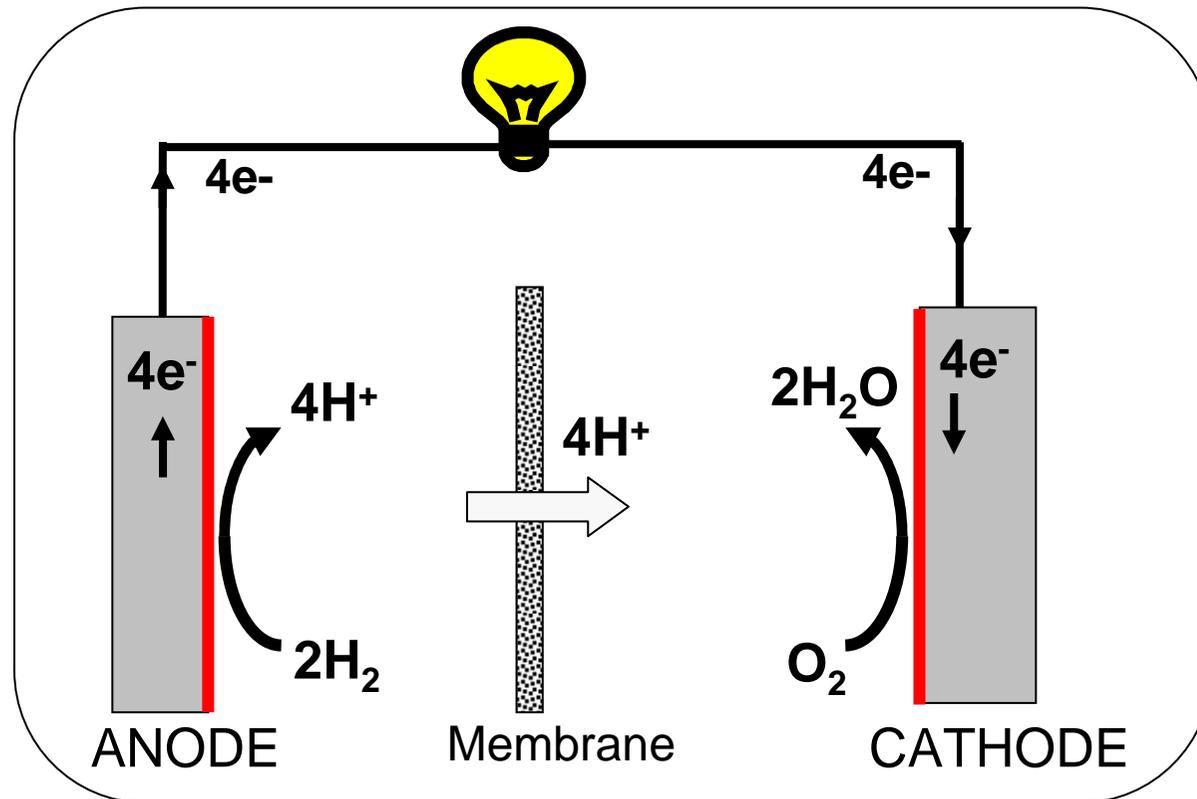


Alain BERGEL
Laboratoire de Génie Chimique, CNRS

alain.bergel@ensiacet.fr



Principe général des piles à combustible (H_2/O_2)



Densité de puissance nominale environ 7 kW/m^2
Maximum de l'ordre de 14 kW/m^2

Comparaison: photovoltaïque nominal environ 100 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**

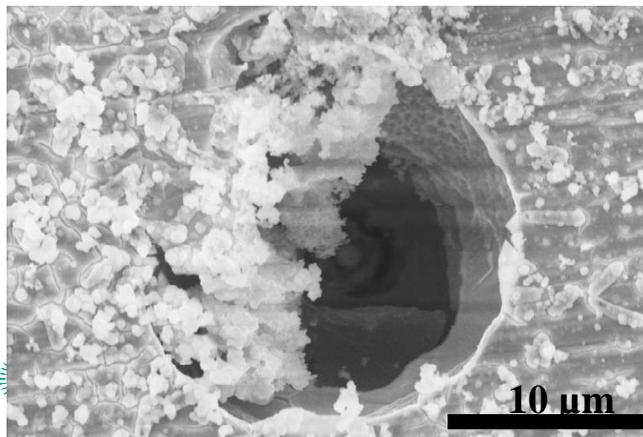
Corrosion microbienne

Corrosion

1 à 4 % du PNB des pays industrialisés

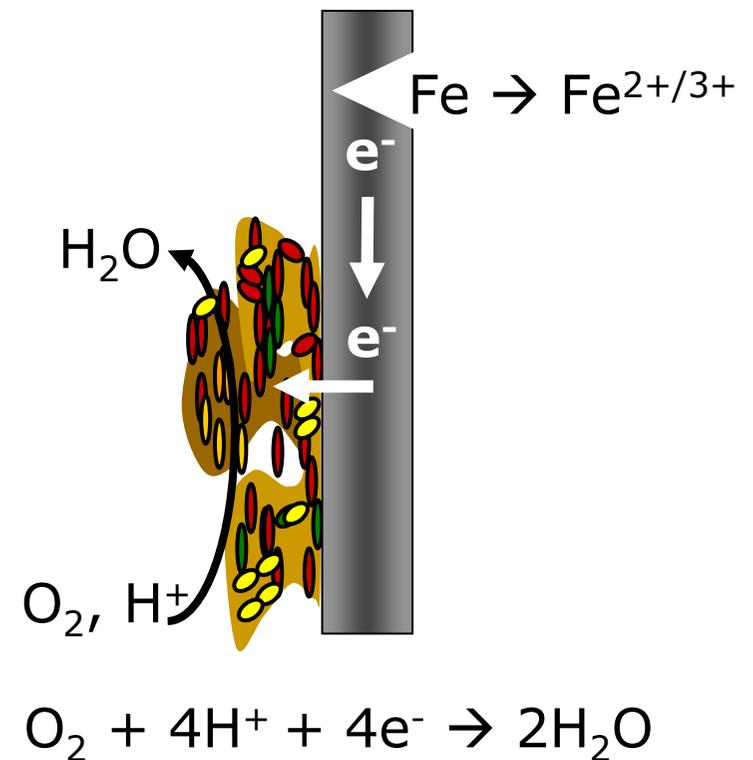
NACE 2002, USA 276 milliard\$/an soit 3.1% PNB

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

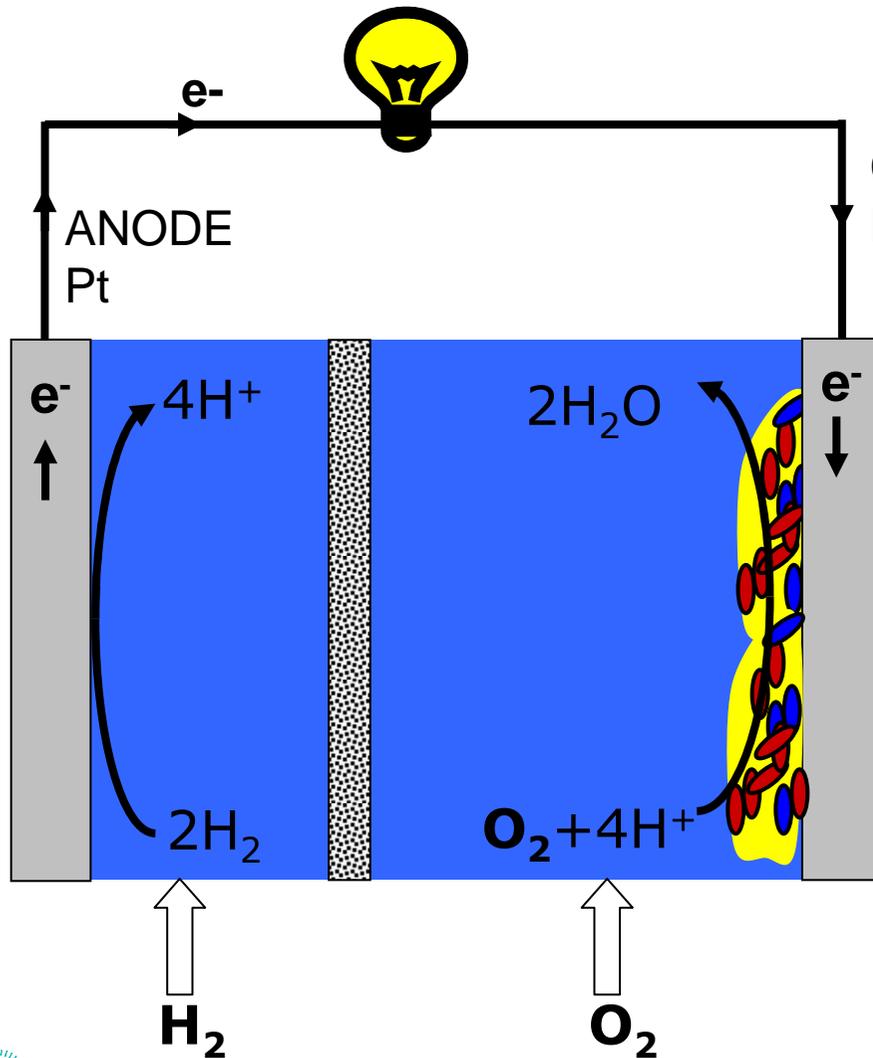


M.Mehanna et al.,
Corrosion Science
51 (2009) 2596

Mécanisme aérobie

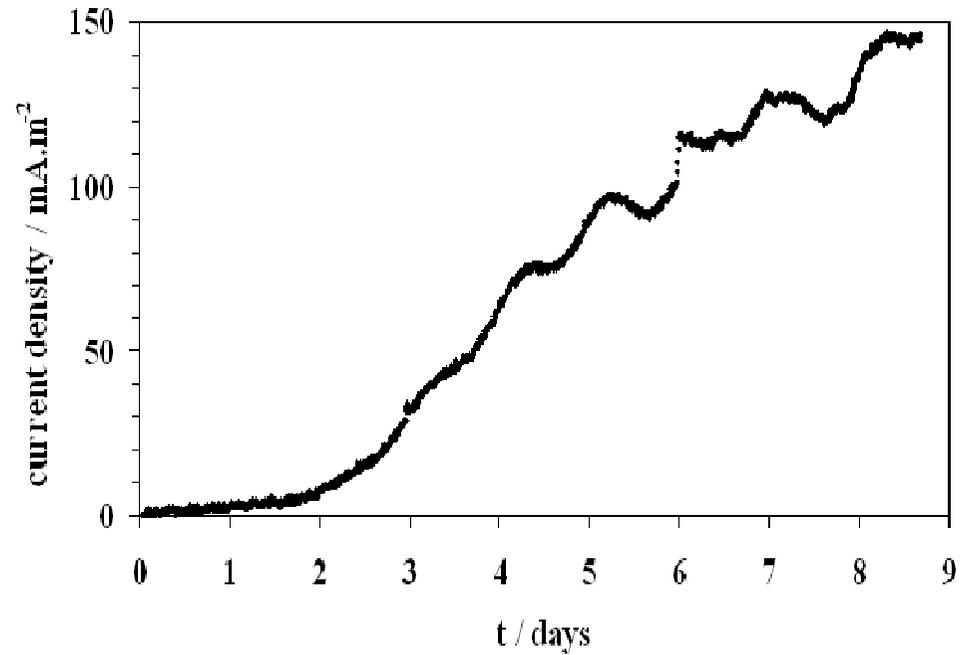
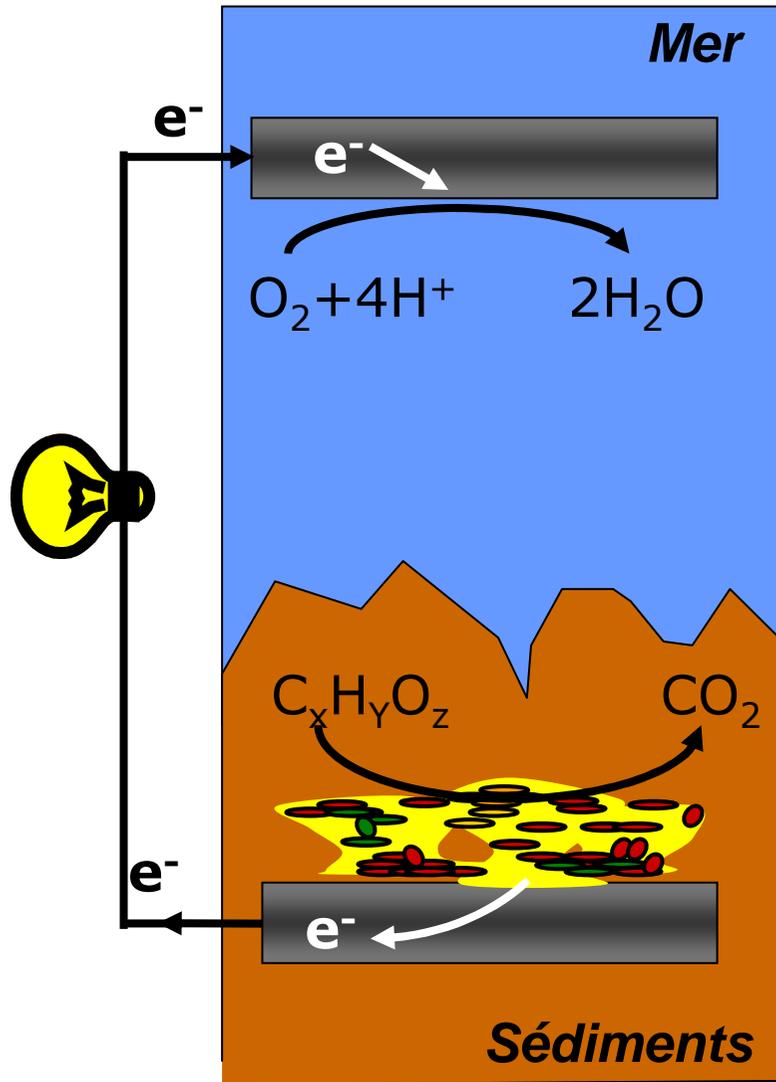


Catalyse par les biofilms microbiens: Cathode



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 H₂ et autres molécules, pour la dépollution, association au solaire...

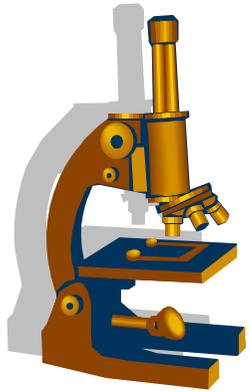
PAC microbiennes: Avantages

- ✓ 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 CO₂ 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*

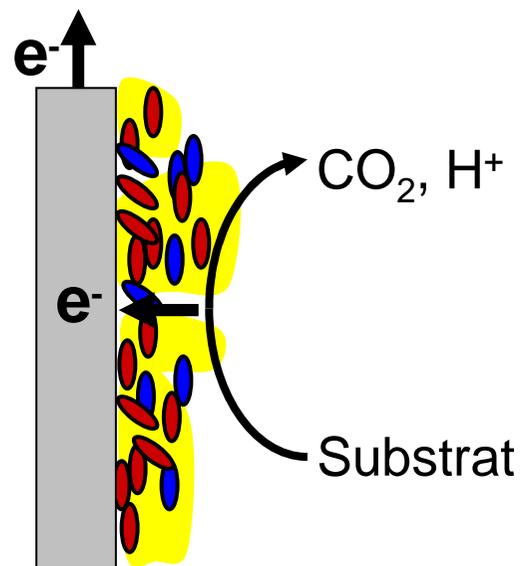


Les mécanismes fondamentaux

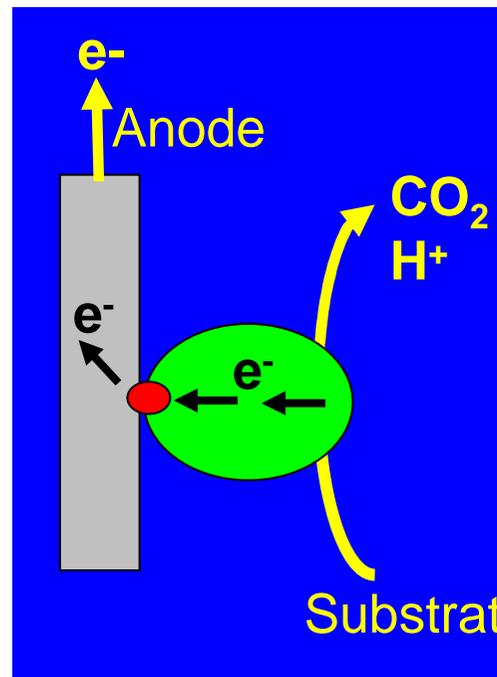
Que se passe-t-il au sein d'un biofilm électroactif?

Un nouveau concept: le transfert direct

Du biofilm
multi-espèces ...



...à la culture pure



Le micro-organisme
adhère à l'électrode

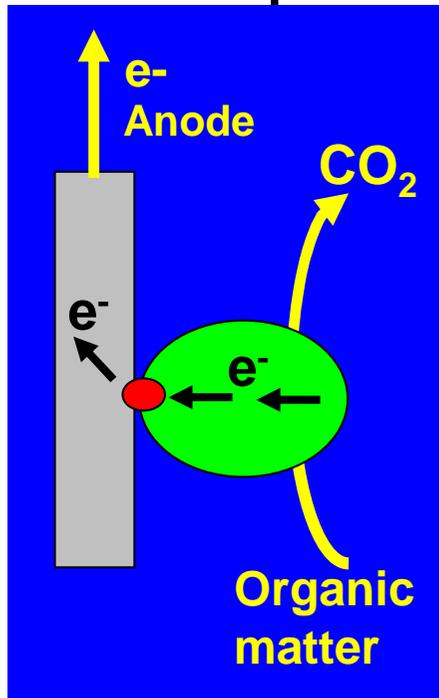
Le transfert d'électrons
est réalisé par des
molécules rédox
membranaires
(cytochromes)

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

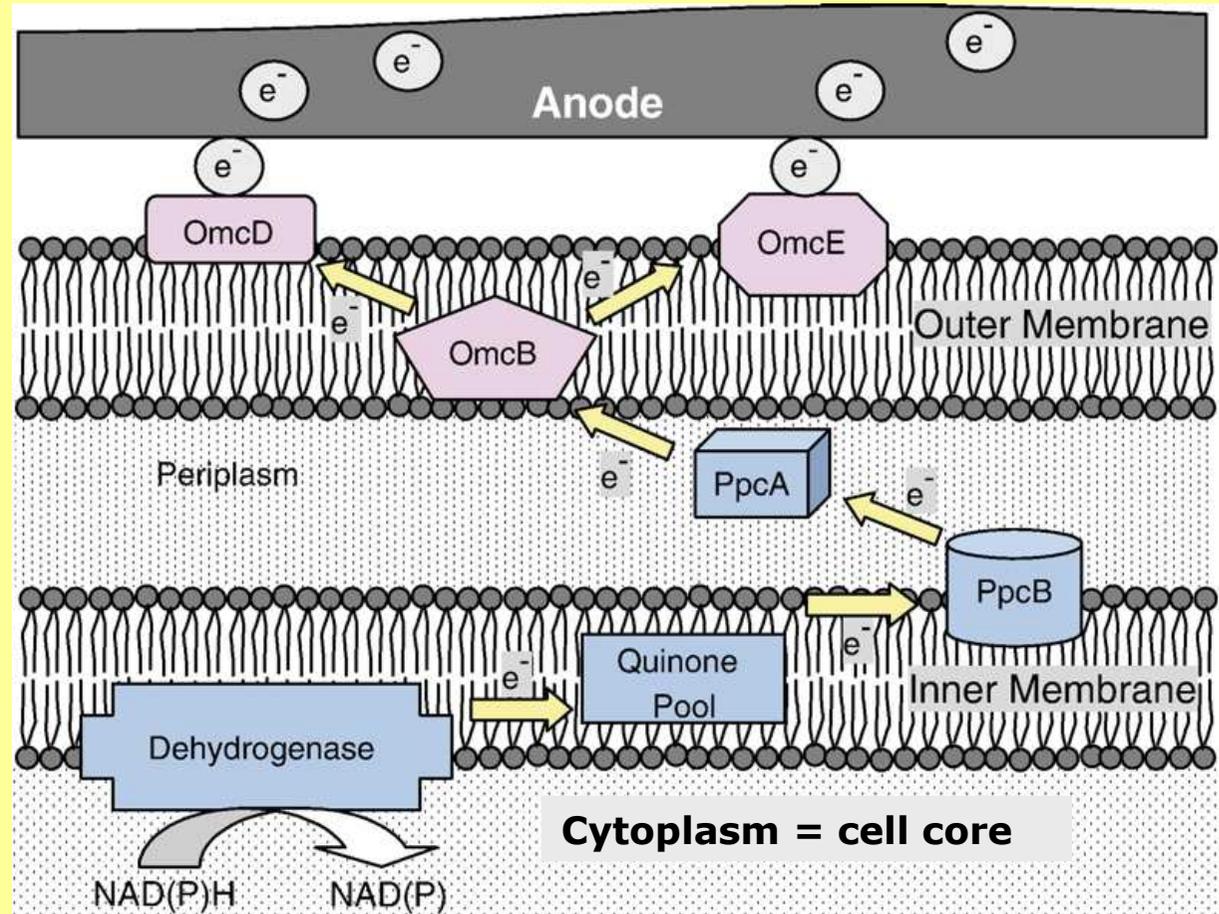
Bond et al., Science 295 (2002) 483

Transfert direct

Pas si simple...



Proposed ET chain from *Geobacter* cells to anode

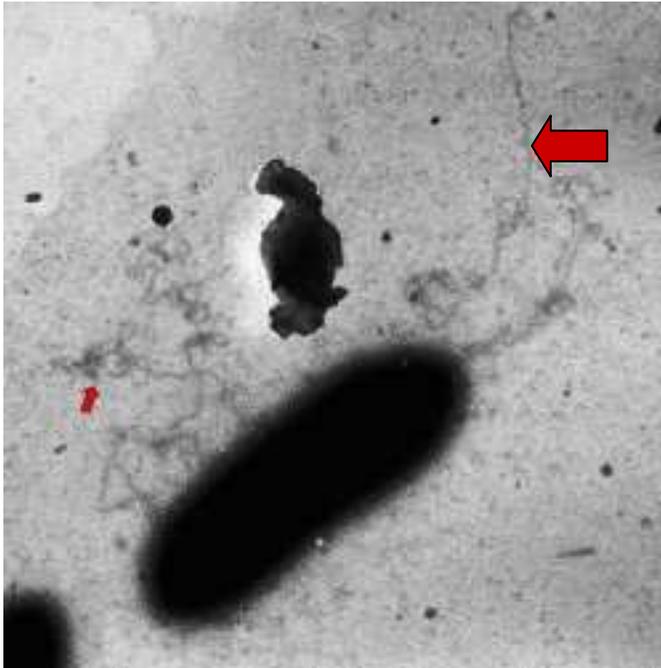


Z.Du et al., *Biotechnology Advances* 25 (2007) 464

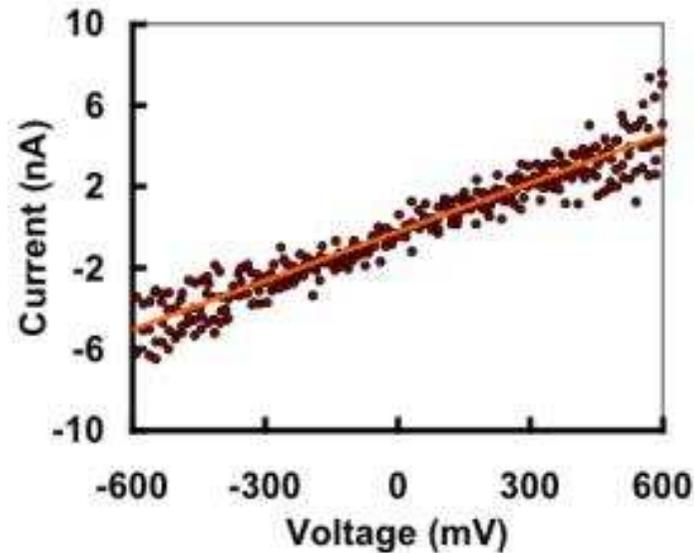
Nanowires

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

- 3-5 nm diameter and up to 20 μm length
- electrical nano-wires which allow electron transfer to the electrode surface (?) or to the first layer of cells



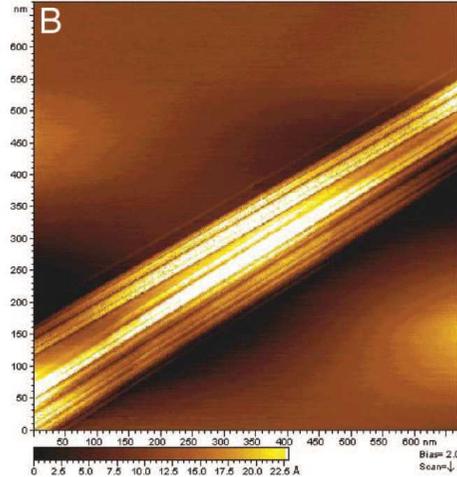
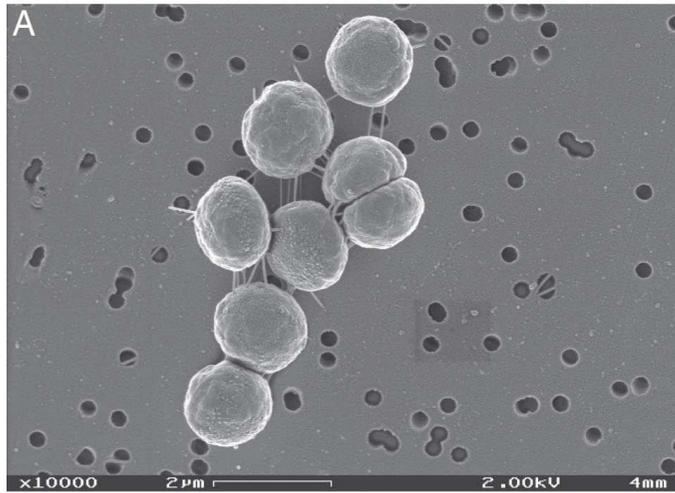
G. sulfurreducens cell
expressing pili (arrow)



Pilus ohmic
response

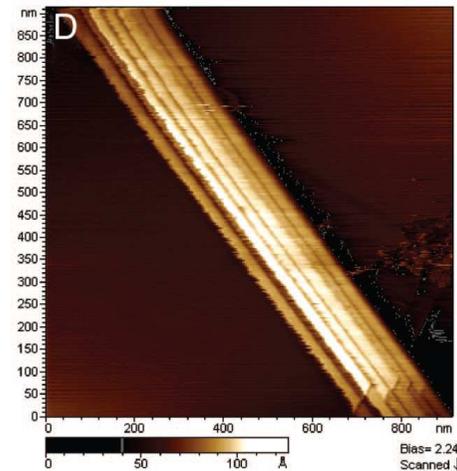
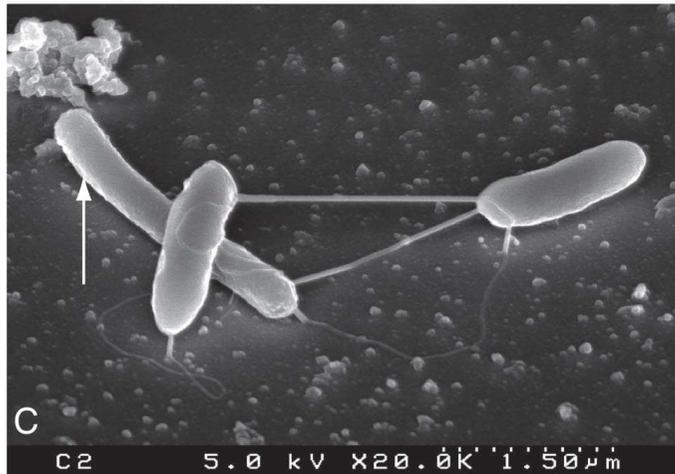
D.L. Lovley et al. Nature, June 23 2005

Nanowires: Notion de réseau



(A) SEM image of *Synechocystis* sp. PCC 6803 cultivated with CO₂ limitation and excess light.

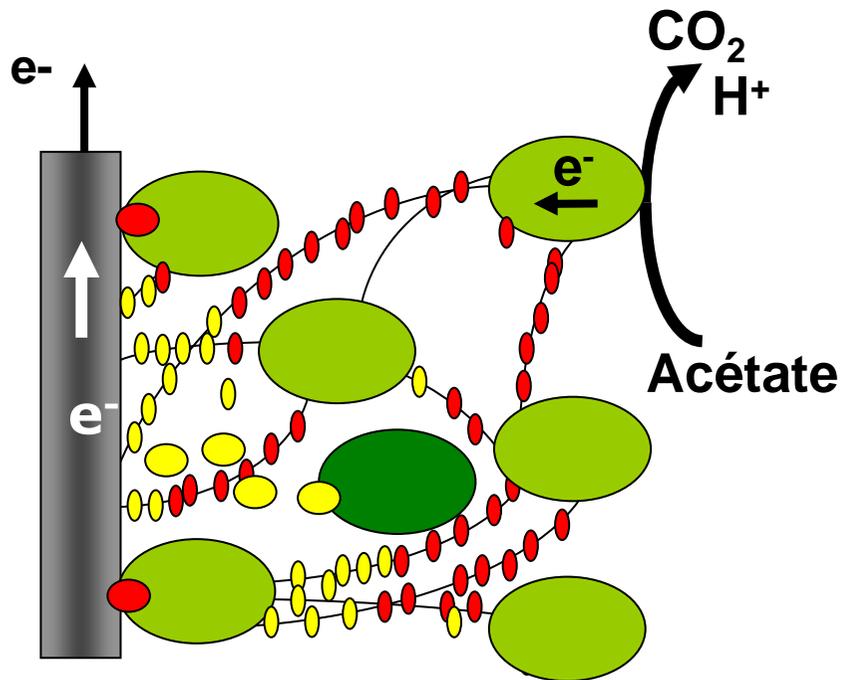
(B) STM imagery confirms that the extracellular appendages produced are highly electrically conductive, with morphological similarities to nanowires produced by *S. oneidensis* MR-1.



(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.

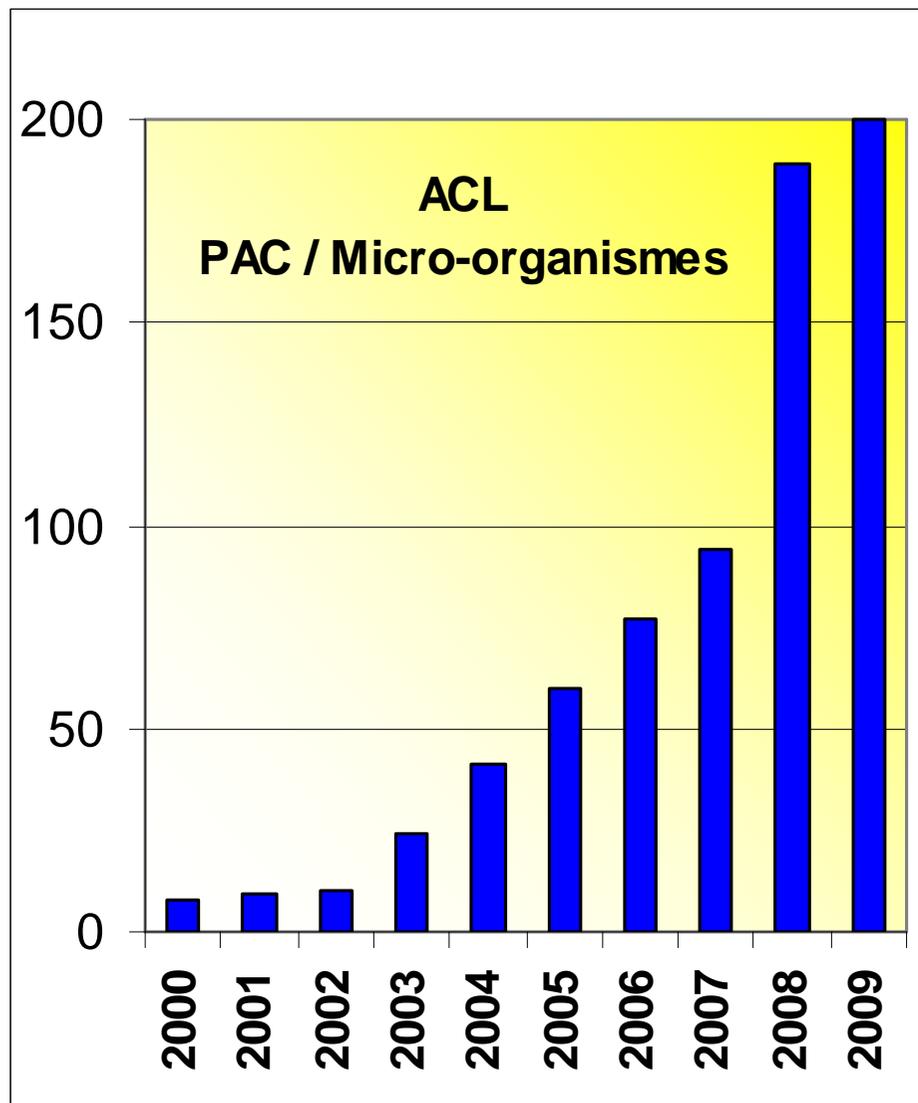
Vivre connecté: un mode de vie naturel des micro-organismes au sein des milieux hétérogènes ?



“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

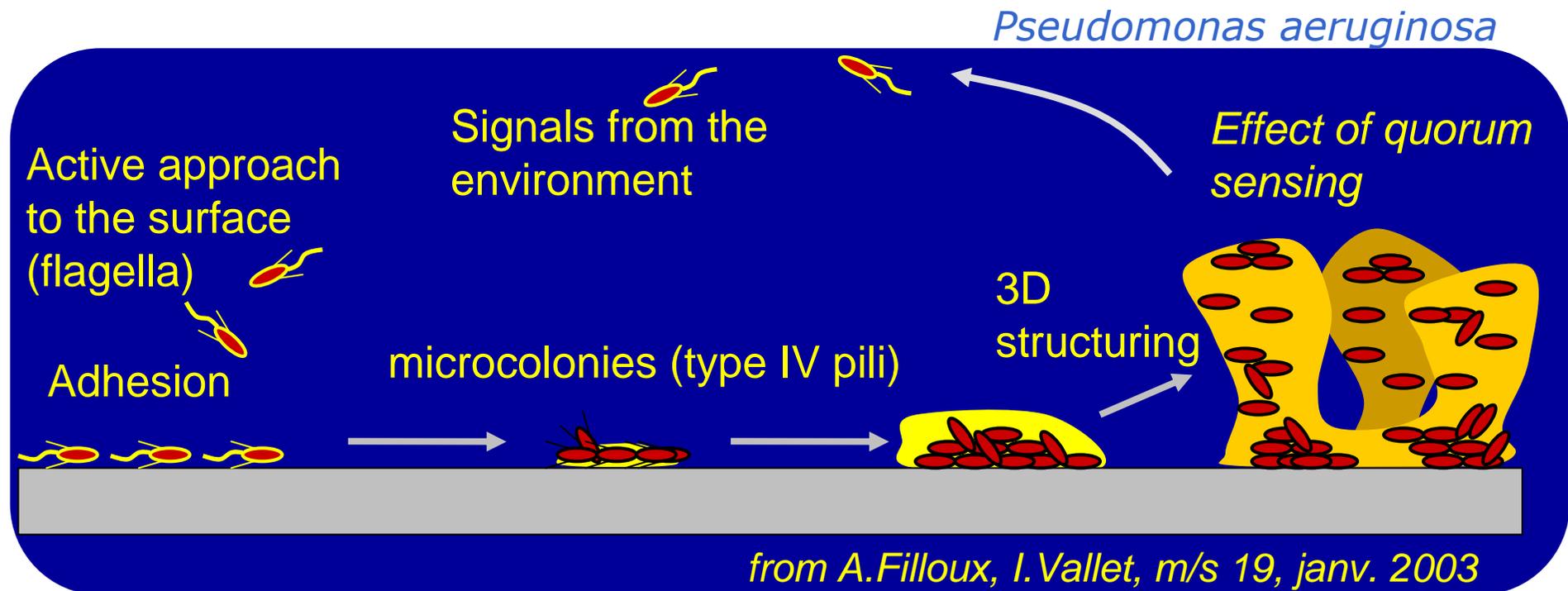


LGC 27 articles
6 brevets
depuis 2008

Biofilms microbiens ?

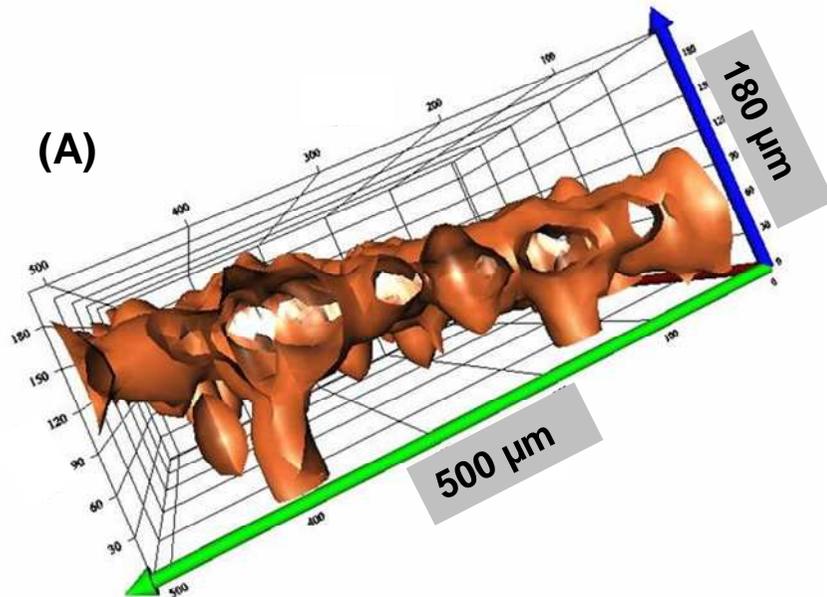


Biofilms: a different world



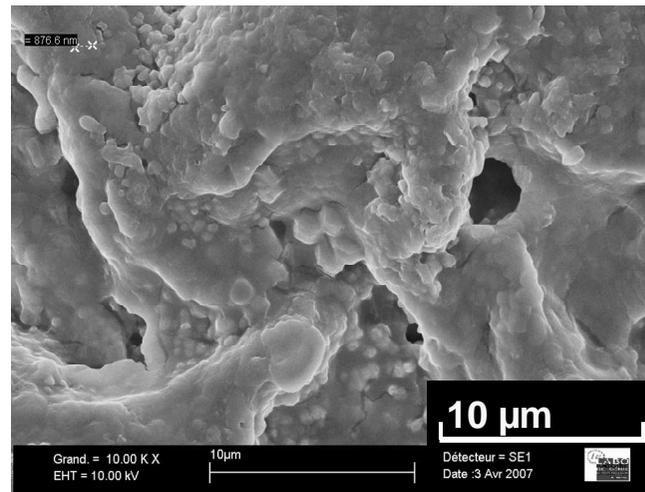
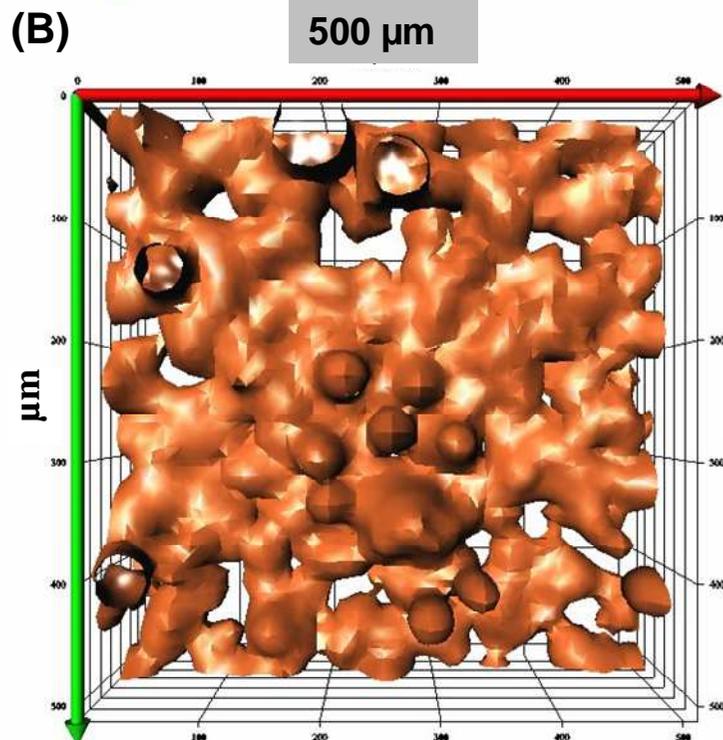
- Conditions (pH, O₂, chimiques...) très différentes de celles du milieu et hétérogènes
- Structure interne complexe et organisée (canaux, interactions, quorum sensing...)
- Phénotype biofilm

Biofilms



Biofilm sauvage formé sur acier inoxydable suprausténitique par 18 jours de polarisation à -0.1V/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

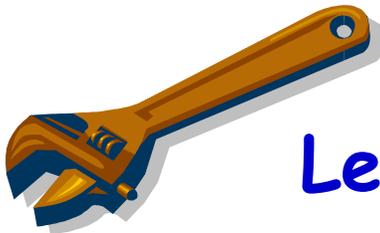
Une expérience de structuration d'un domaine multidisciplinaire: le PNIR Biofilms

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.

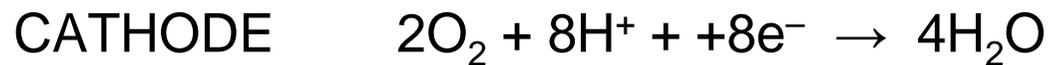
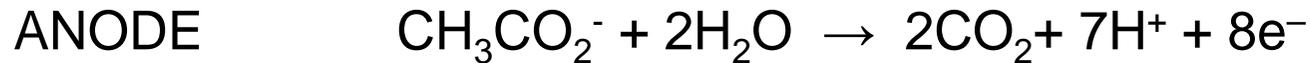
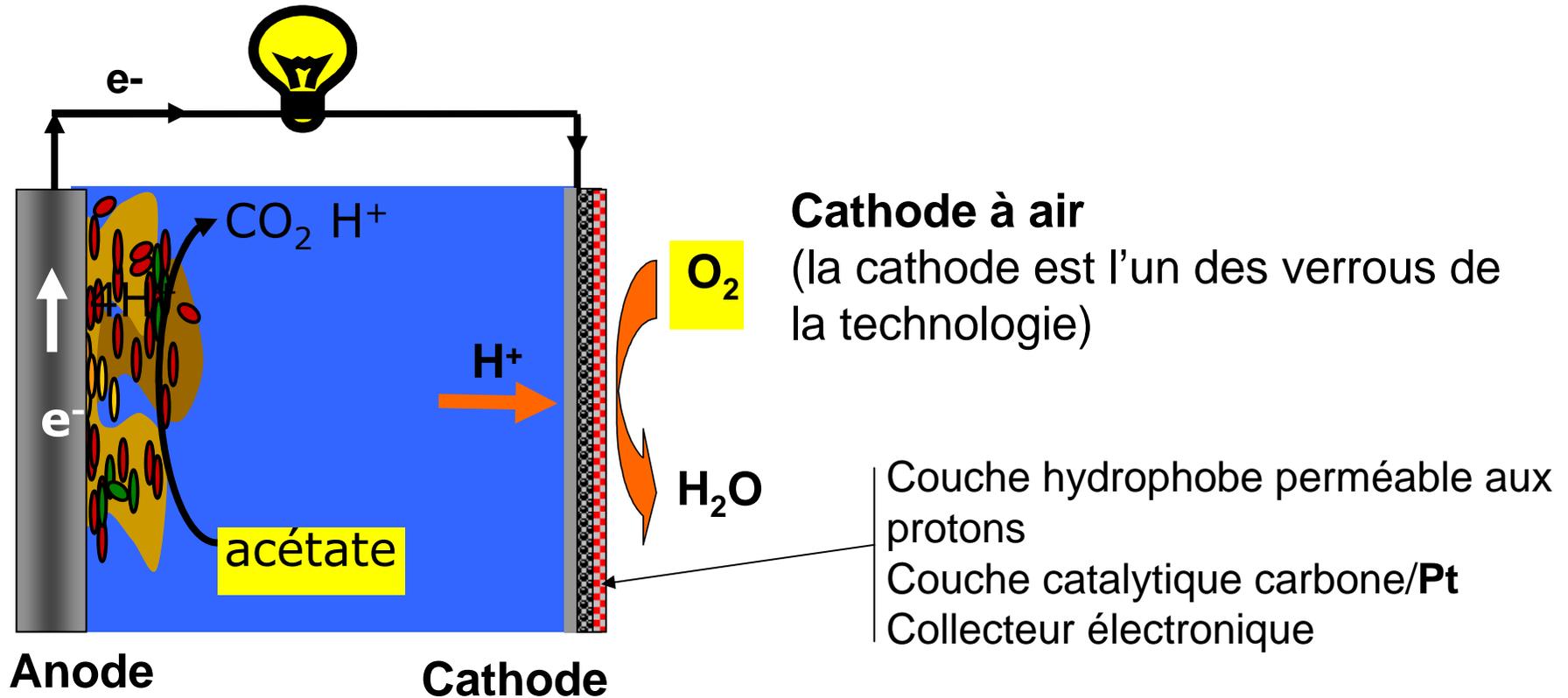
o Budget alloué sur 4 ans	283 k€
o Budget acquis sur projet sur 3 ans	3 100 k€

Piles à combustible microbiennes



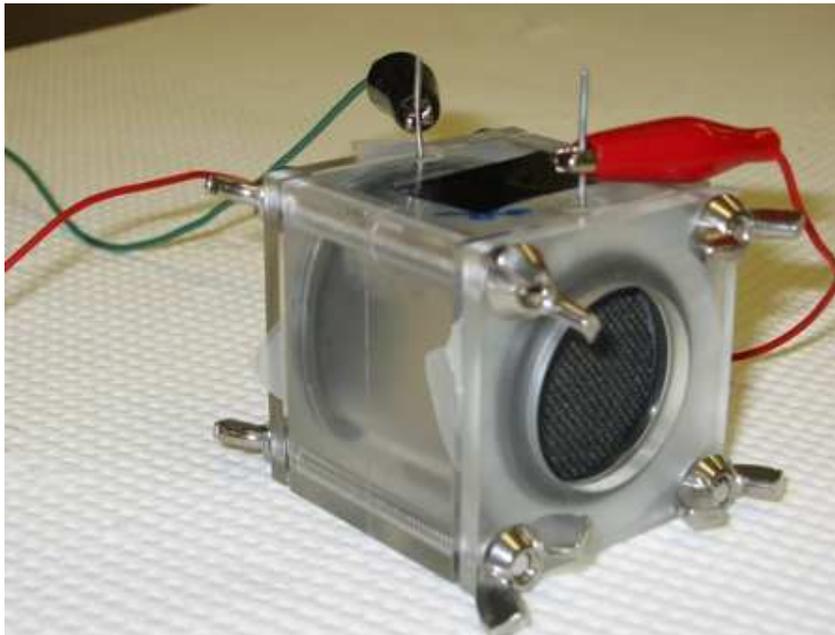
Les réacteurs, les puissances

PAC microbiennes: Le dispositif le plus utilisé



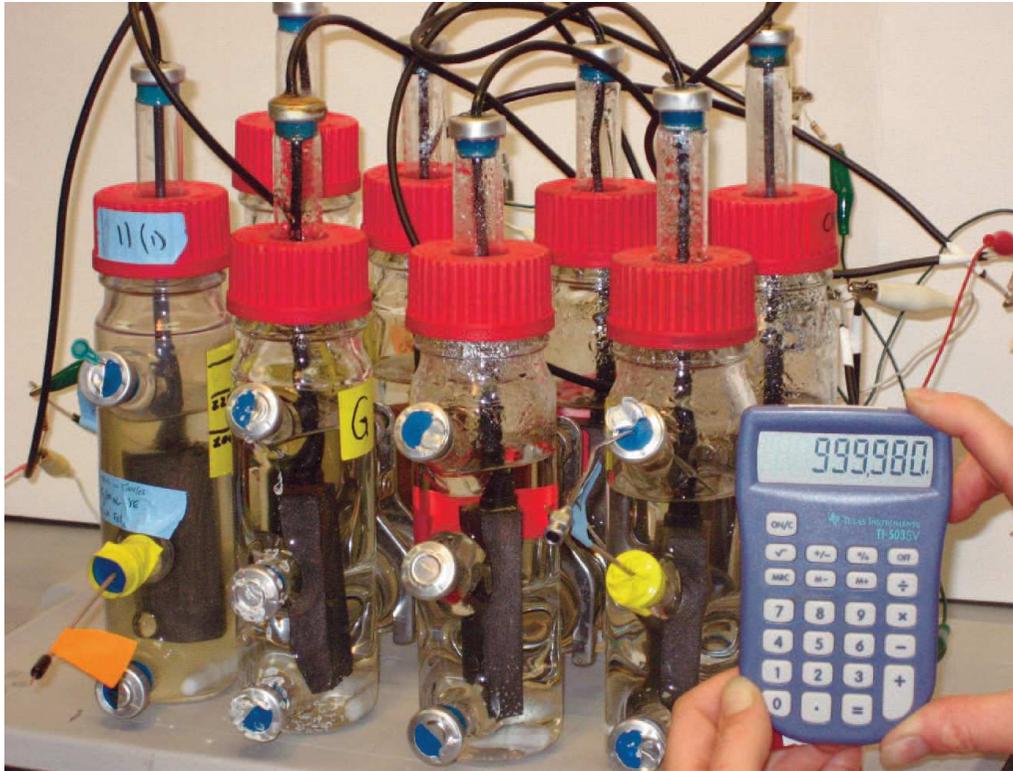
PAC microbiennes de laboratoire

**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



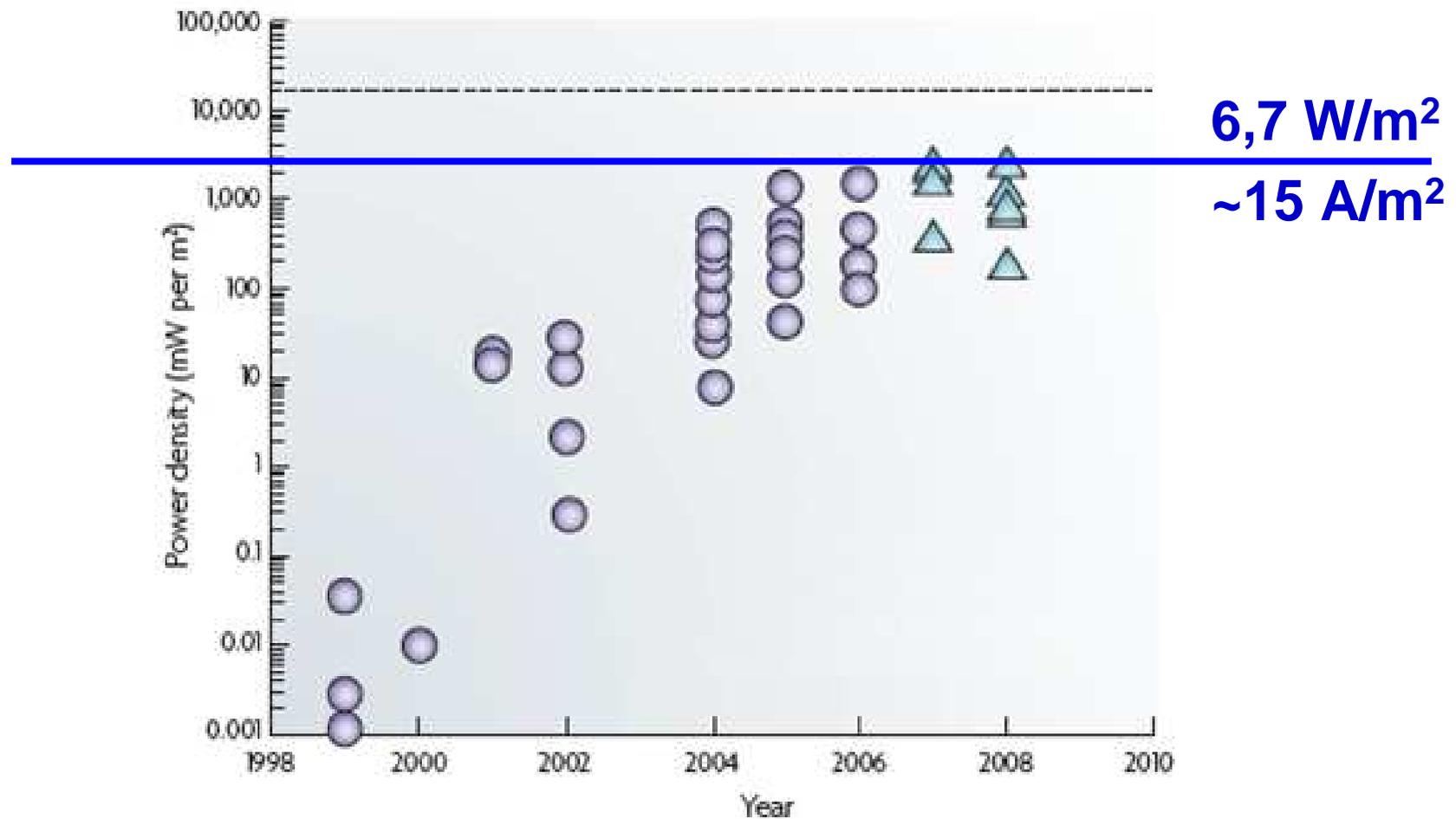
12 modules, each 3 m high,
total volume around 1 m³

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 m³

« 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*

PAC microbiennes: Evolution des puissances



B.E.Logan, Nat Rev Microbiol 7 (2009) 375-381

Densité de puissance normalisée par rapport à la surface de la cathode.



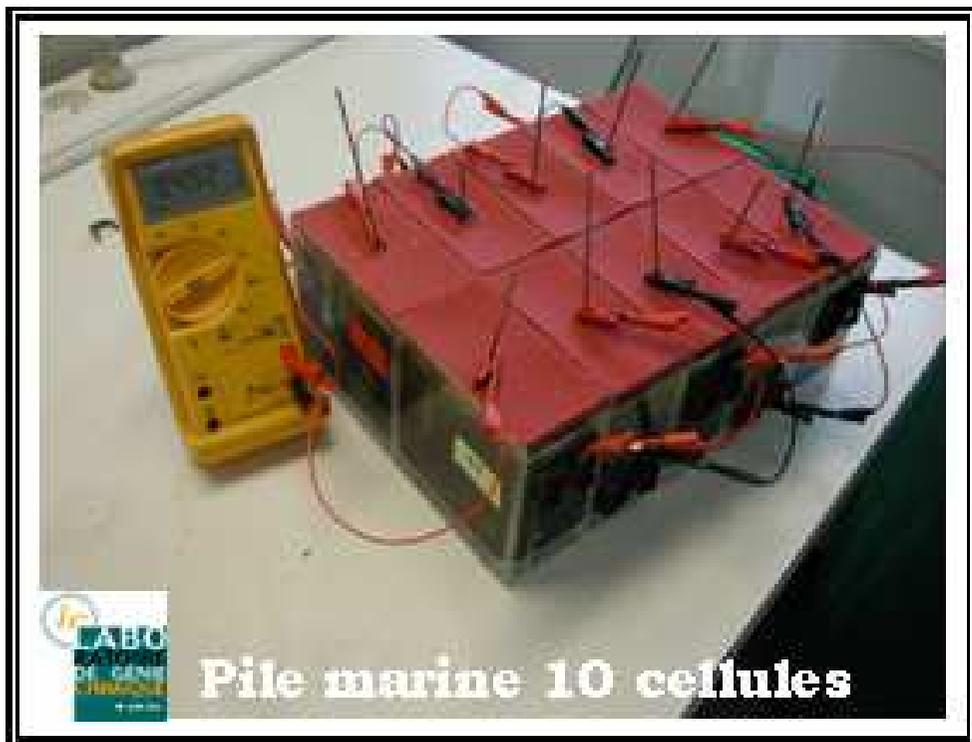
Piles à combustible microbiennes



Que fait le LGC ?



LGC: Sédiments et cathode à air



LGC-CNRS (Toulouse)

5 W/m² de surface d'électrode
(vs. cathode air) sous 15 A/m²

Juin 2011

7 W/m² (vs. anode area) sous 17 A/m²

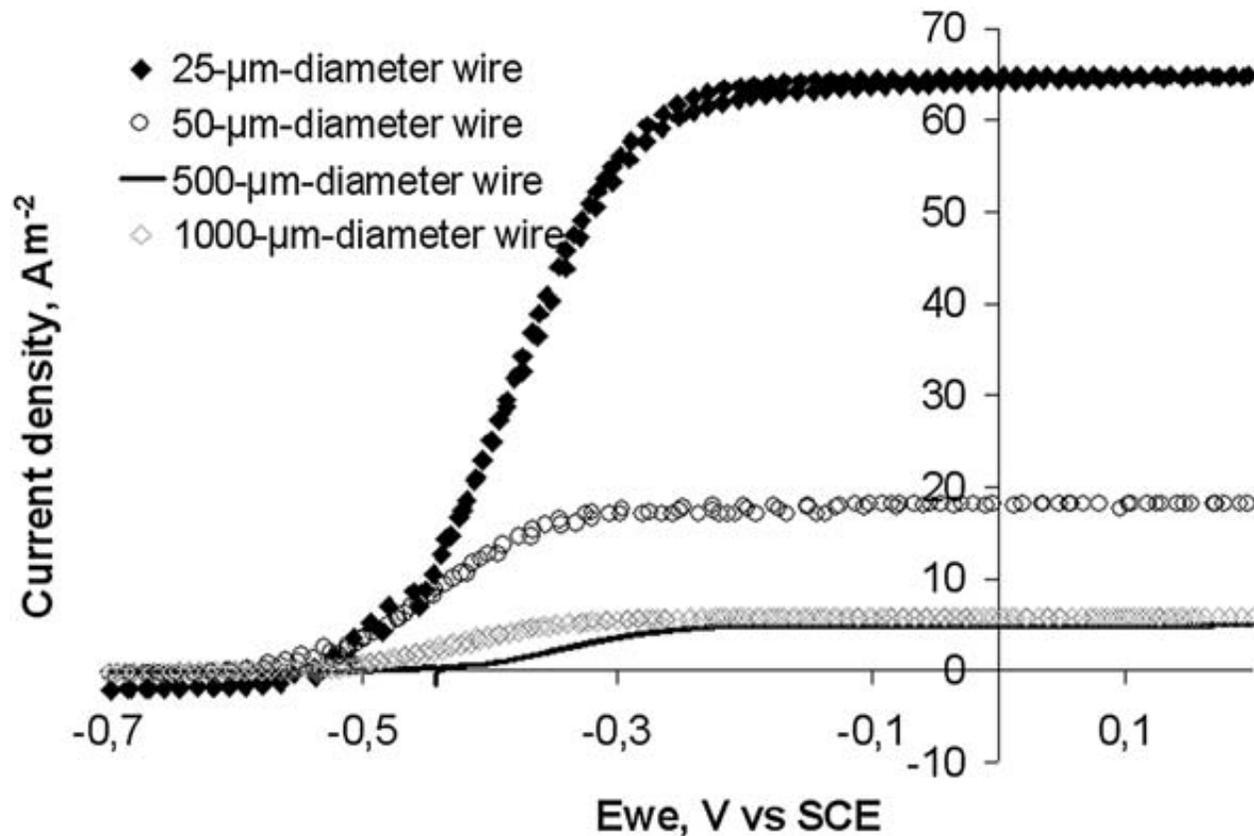
30 A/m² en mode potentiostatique

Identique aux meilleures performances publiées

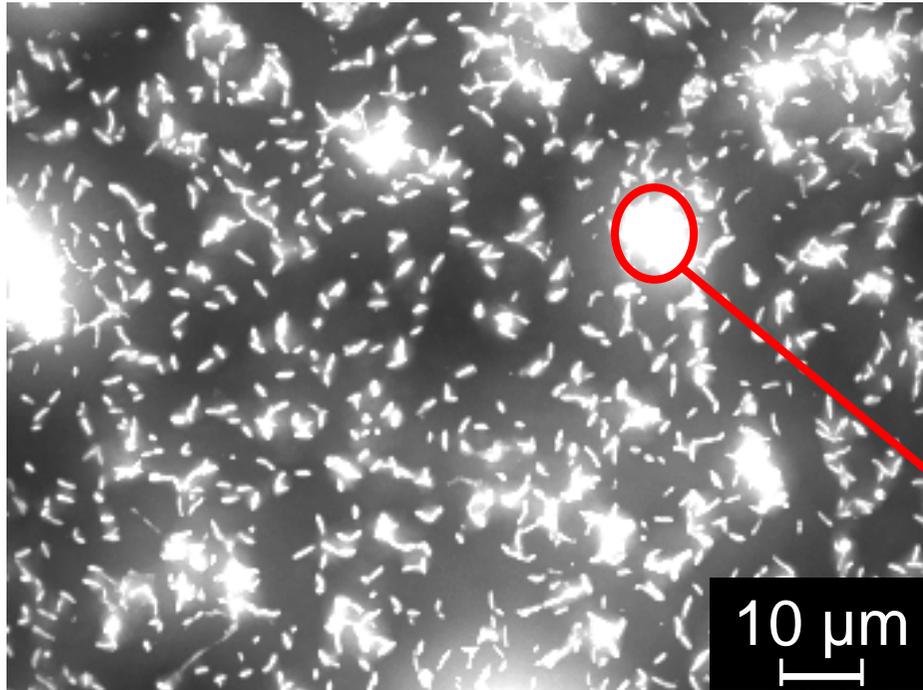
Un résultat de recherche fondamentale

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



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 A/m^2

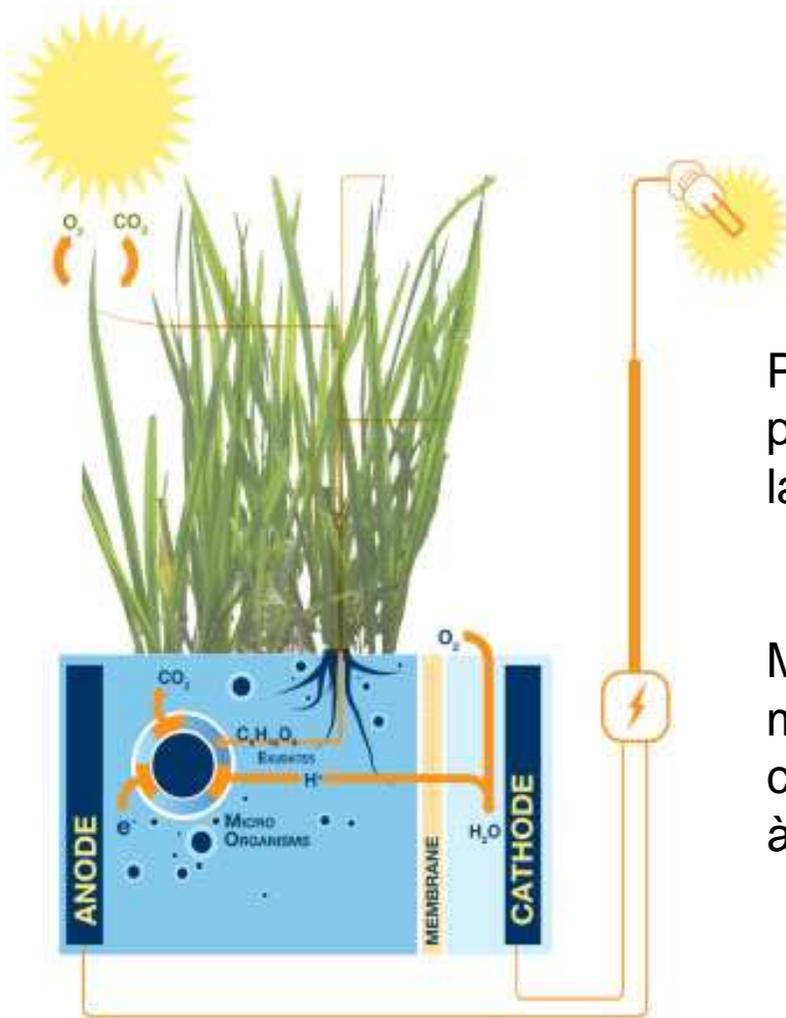
L.Pons, M.-L.Délia, A.Bergel, Bioresource Technology
102 (2011) 2678–2683

Technologies associées



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

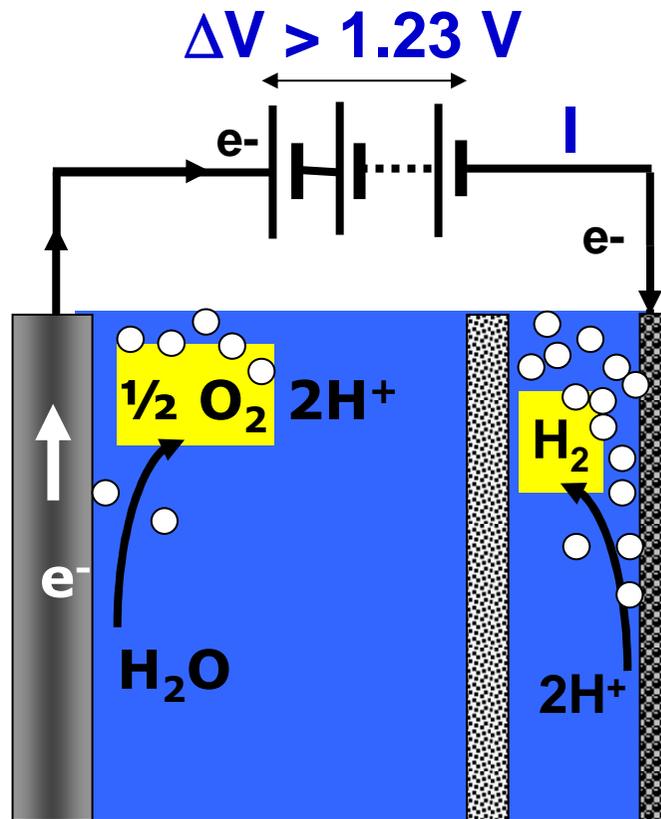
Des "Plant MFC" aux microbial solar cells



Plant MFC: La plante capte 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 CO_2 et lumière pour fournir le combustible à la pile

Electrolyse de l'eau: Procédé conventionnel



ΔV équilibre = 1,23V (conditions standard)

Tension pratique: 2V en milieu alcalin

Puissance consommée = $\Delta V \cdot I$

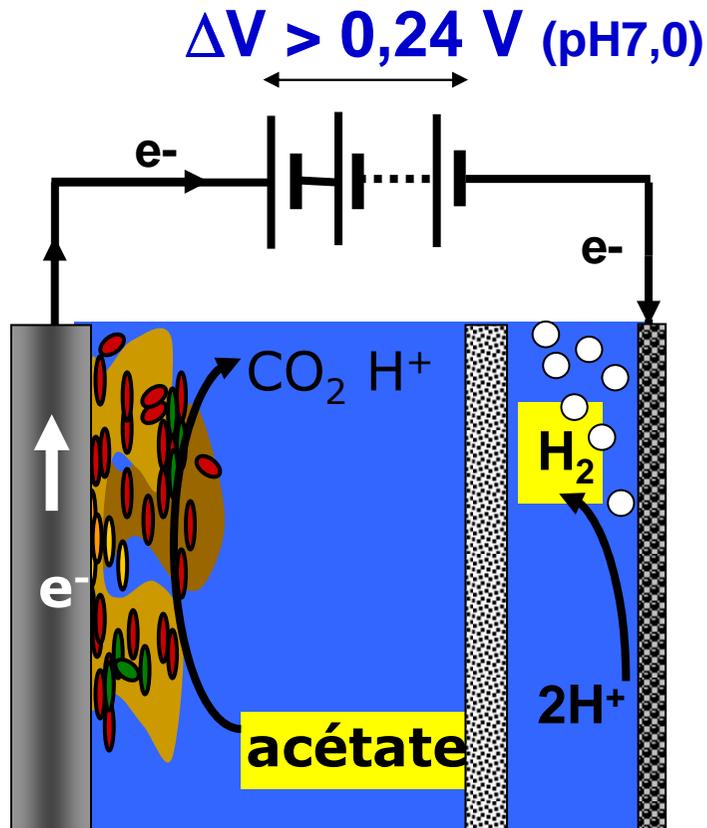
Anode



Cathode



Electrolyse microbienne: Production de H₂

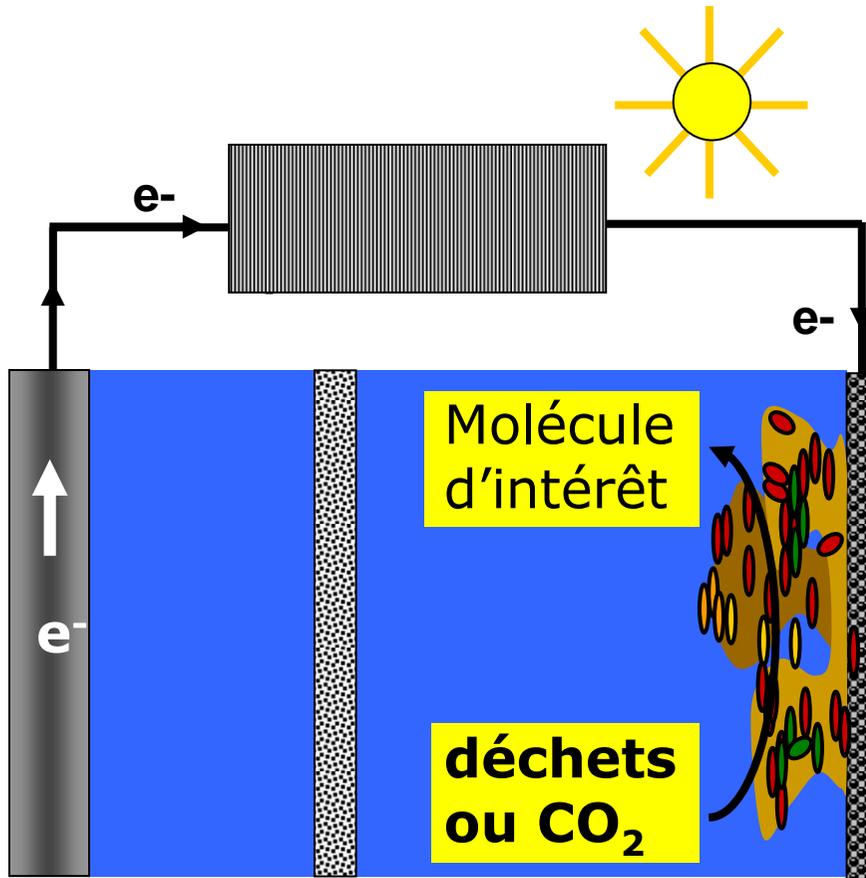


‘Seule’ l’anode est changée pour passer de l’oxydation de l’eau à l’oxydation de matière organique (acétate)

Actuellement: 5 L/h/m² (11 A/m²) 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 CO_2

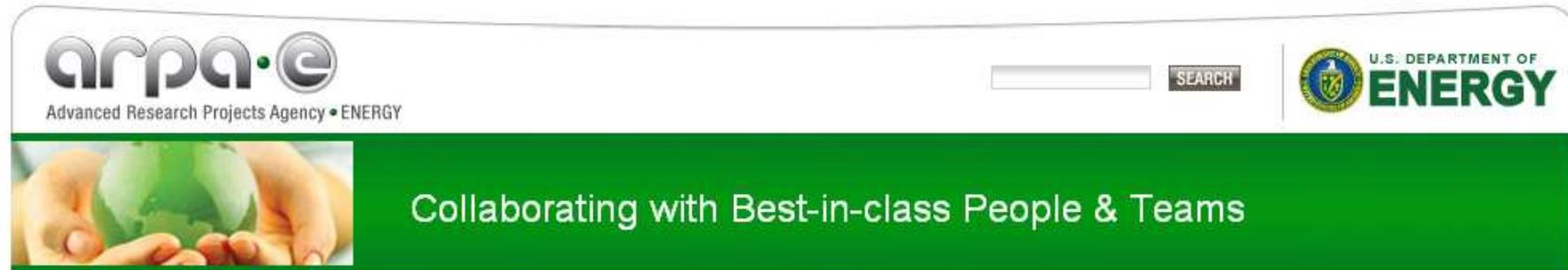


Lorsque la molécule produite est un carburant, les chercheurs US ont introduit le concept de “**Electrofuel**”

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

