# Titre

Biopiles à base de plantes : Optimisation multicritère, écoconception, et applications aux capteurs autonomes.

# Résumé

Les biopiles à base de plantes sont des systèmes permettant la conversion de l’énergie solaire en énergie électrique à l’aide de plantes. En effet, ces systèmes électrochimiques produisent de l’électricité à partir de l’oxydation des composés organiques libérés par les racines au cours de la croissance de la plante. De nombreuses plantes ont été utilisées mais majoritairement des plantes d’eau : plants de riz, Spartina anglica, roseaux… Le record de densité de puissance maximal est obtenu avec des plantes des marais salins et une biocathode (réduction du dioxygène catalysée par un biofilm électro-actif). Pour diminuer l’impact économique des biopiles à base de plantes, plusieurs facteurs sont étudiés dans la littérature, mais le système est très complexe, ce qui rend difficile l’identification des causes de l’impact des différents facteurs.

Dans ce contexte, la présente thèse vise l’optimisation multicritère de la technologie des biopiles à base de plante selon une approche écoresponsable, pour une application aux capteurs autonomes.

Premièrement, une méthodologie d’optimisation basée sur une étude multiparamétrique d’un système électrochimique utilisant un couple redox simple, le Ferrocyanure de potassium/Ferricyanure de potassium, est présentée. Grâce à ce modèle, les principaux paramètres de dimensionnement peuvent être étudiés de manière plus fine. Ainsi, il a été montré que l’épaisseur de l’anode peut être réduite en raison d’une faible limitation sur l’impédance du système. La conductivité est un paramètre clé pour l’augmentation de la puissance, mais ne devient plus limitante à partir de 11.5 mS/cm, au-delà de laquelle l’impédance est contrôlée majoritairement par les résistivités des matériaux et le transfert de charge. En outre, la distance inter-électrode est un paramètre majeur sur la résistance ohmique à la condition de faible conductivité. Enfin, par l’altération de la diffusion des ions, le sol impacte fortement la résistance ohmique, notamment lorsque les grains sont plus fins.

Deuxièmement, un travail de réduction des coûts économiques et environnementaux de cette technologie de biopile a été entrepris. Ainsi, un nouveau matériau bio-sourcé, le biochar à base de cèdre, est substitué au feutre de carbone (ce dernier étant issu de dérivés de pétrole) et présenté dans ce rapport. Le biochar est le résidu solide de la pyrolyse de la biomasse, capable de devenir conducteur sous certaines conditions de pyrolyse. Plusieurs biomasses ont été pyrolysées à différentes températures et caractérisées par différentes méthodes. A partir de la définition d’un cahier de spécifications, seuls les biochars à base de bois, pyrolysés à 700 et 900°C, ont été sélectionnés comme potentiels candidats pour être utilisés comme anode dans des biopiles. La condition de température de 900°C ayant donné les meilleurs résultats, ce biochar a été investigué plus en profondeur et comparé avec le feutre de carbone. Dans les biopiles à base de sol, les anodes en biochar ont permis la production de 27% de plus de puissance que les anodes en feutre de carbone. Le biochar est en revanche un mauvais catalyseur de la réduction du dioxygène, bien que sa probable sélectivité de la réduction du dioxygène à 2 électrons en peroxyde d’hydrogène $H\_{2}O\_{2}$ puisse envisager l’utilisation de ce matériau comme agent « anti-biofouling ».

Enfin, les biopiles à base de plantes ont été étudiées dans un contexte d’applications réelles d’alimentation de capteurs autonomes. La mise à l’échelle nécessitant un empilement de plusieurs biopiles entre elles, différentes configurations de mise en série et en parallèle ont été étudiées. L’empilement de biopiles à base de plantes en série donne les meilleures performances mais augmente l’impédance interne du système. Par ailleurs, un phénomène de polarisation inverse décrit dans la littérature intervient dans les modes de fonctionnement à forte intensité de courant. En outre, la connexion ionique entre les biopiles crée des court-circuits lorsqu’elles sont en série, privilégiant la mise en parallèle dans le cas de plantes partageant le même sol. Une fois l’étude des empilements réalisées, la suite du travail s’est concentrée sur la gestion des faibles puissances fournies par les biopiles au moyen de systèmes électroniques. Plusieurs composants de gestion d’énergie ont été testés et sont décrits dans la littérature. Toutefois, beaucoup de ces composants (comme le BQ24550) adaptent leur impédance interne à partir de l’algorithme du « Fractional Open Circuit Voltage », qui n’est pas adapté aux systèmes très capacitifs comme les biopiles à base de plantes. Ainsi, une étude a été menée permettant de proposer des solutions qui ont été testées pour résoudre ce problème.

**Mots clés** : biopiles ; biopiles à base de plantes ; piles à combustible microbiennes ; optimisation ; impédance ; biochar ; empilement ; connexion ionique ; gestion d’énergie

# Abstract

Plant microbial fuel cells are systems that convert solar energy into electrical energy via the growth of plants. In fact, these electrochemical systems can produce electricity from bacterial oxidation of organic compounds released by the roots while the plant is growing. Several plants have been tested, but mostly waterlogged plants : paddy rice, *Spartina Anglica*, reeds, etc. Maximal power density record was obtained with plants growing in salt marsh and a bio-cathode (dioxygen reduction is catalyzed by an electroactive biofilm).To reduce economic impact of plant microbial fuel cells, many factors are studied and optimized in literature. However, the system is quite complex, which make it difficult to identify real impacts of secluded parameters.

In this context, this thesis aims at the multi-criteria optimization of plant-based biofuel technology according to an eco-responsible approach, for an application to autonomous sensors.

First, a novel optimization methodology based on a multiparametric study of an electrochemical system using a simple redox couple as a model, potassium ferricyanide/ferrocyanide is proposed and studied . With this model, the impact of main design parameters has been studied more precisely. It has been shown that anode width could be reduced since it is not a limiting parameter. Conductivity is a key parameter for power increase, but beyond $11.5mS.cm^{-1}$, the impedance of the system is mainly driven by electrodes/collectors’ resistivities. Besides, inter-electrode distance can be a major parameter in ohmic resistance, provided that ionic conductivity is low. Finally, presence of soil has an impact on ohmic resistance since it alters ionic diffusivity of the electrolyte. This alteration is greater as the soil particles are smaller.

Second, to keep on the work on environmental and economic cost reduction, a new bio-sourced material is tested, as a substitute for classical oil-sourced carbon felt anodes: monolithic cedarwood-based biochar. Biochar is the solid fraction of biomass pyrolysis, and it can become electrically conductive in certain pyrolysis conditions. Four different biomasses have been pyrolyzed at multiple temperatures and biochars obtained were characterized physicochemically. Then, based on anode wanted specifications, only cedarwood-based biochars, pyrolyzed at 700°C and 900°C have been selected as promising candidates for anode substitute. 900°C biochar has given better performances, and has been investigated more thoroughly. In soil microbial fuel cells, pots with biochar anodes could produce 27% more power density than pots with carbon felt anodes. Biochar has also been tested as a cathode catalyzer, but without interesting performances, although its selectivity towards 2-electron reduction of dioxygen into hydrogen peroxide could explain its anti-biofouling property.

Finally, plant microbial fuel cells have been studied as an energy source for supplying autonomous sensors. Given that scale-up of these systems require stacking rather than increasing the size of one microbial fuel cell, multiple configurations are studied. Stacking in series seemed to provide best performances, but it increases internal impedance. Besides, on strong current mode, voltage reversal phenomenon appeared at the weakest microbial fuel cell, as described in literature. Moreover, ionic connection between pots create short-circuits when plant microbial fuel cells are stacked in series. It is then better to opt for parallel connection when plants share the same soil. Once stacking study has been realized, the rest of this chapter focuses on the coupling with electronics. Multiple power management systems have been tested from literature, but quite a few of them adapt their impedance with the “Fractional Open Circuit Voltage” algorithm, which is not adapted to capacitive systems such as plant microbial fuel cells. Solutions have been proposed/tested to tackle this issue.

**Keywords** : Microbial fuel cell ; Plant microbial fuel cell ; optimization ; impedance ; Electrochemical Impedance Spectroscopy ; biochar ; wood-based biochar ; stacking ; energy harvesting