



HAL
open science

Elaboration de capteurs électrochimiques pour la détection des polluants émergents en phase aqueuse

Abdelghani Ghanam

► **To cite this version:**

Abdelghani Ghanam. Elaboration de capteurs électrochimiques pour la détection des polluants émergents en phase aqueuse. Autre. Ecole Centrale de Lyon; Université Hassan II (Casablanca, Maroc), 2022. Français. NNT : 2022ECDL0013 . tel-04018095

HAL Id: tel-04018095

<https://theses.hal.science/tel-04018095>

Submitted on 7 Mar 2023

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



ÉCOLE
CENTRALE LYON

N°d'ordre NNT : **2022ECDL0013**

THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON
Opérée au sein de l'École centrale de Lyon

**En cotutelle internationale avec Université Hassan II – Casablanca,
Maroc**

Ecole Doctorale 160
Electronique, l'Electrotechnique, l'Automatique

Spécialité de doctorat : Physico-chimie
Discipline : Ingénierie pour le vivant

Soutenue publiquement le 25/11/2022, par :
Abdelghani GHANAM

**Elaboration de capteurs électrochimiques pour la
détection des polluants émergents en phase aqueuse**

Devant le jury composé de :

IDRISSI, Laila	Professeure	Univ. Hassan II. Casablanca	Présidente
GORGY, Karine	Maître de Conférences HDR	Univ. Grenoble Alpes	Rapporteure
BRETT, M.A. Christophe	Professeur	Univ. de Coimbra	Rapporteur
JAMA, Charafeddine	Professeur	Univ. Centrale de Lille	Examineur
EL MHAMMEDI, Moulay Abderrahim	Professeur	Univ. Sultan Moulay Slimane	Examineur
LAURENCEAU, Emmanuelle	Maître de Conférences HDR	Ecole Centrale de Lyon	Examinatrice
AMINE, Aziz	Professeur	Univ. Hassan II. Casablanca	Directeur de thèse
BURET, François	Professeur	Ecole Centrale de Lyon	Directeur de thèse
HADDOUR, Naoufel	Maître de Conférences	Ecole Centrale de Lyon	Invité

Elaboration de capteurs électrochimiques pour la détection des polluants émergents en phase aqueuse

M. Abdelghani Ghanam

Directeurs de thèse :

Pr. Aziz Amine

Pr. François Buret

Co-encadrants de thèse :

Dr. Naoufel Haddour

Pr. Hasna Mohammadi

Dédicace

A mes chers et adorables parents Najma et Ahmed

Qui n'ont cessés de me combler par leur amour, leur tendresse, leurs prières et leurs encouragements qui représentent pour moi les piliers fondateurs de tous mes efforts
Malheureusement aucun mot n'est assez fort pour vous remercier pour tout ça... Merci pour tout... Je vous aime !

A mes chers frères Jilali et Adil

Pour leur amour, leurs sacrifices et leurs encouragements. Pour toute l'aide que j'ai reçue tout au long de mes études

A mes chers et adorables sœurs Zineb et Hasna

Pour tous les sentiments d'affection et d'amour

A mon cher oncle Lhaj Miloud

Pour son amour, son soutien et ses précieux conseils tout au long de ma thèse

A l'âme de ma chère tante Aïcha

Pour son amour inestimable et son support. Que son âme repose en paix

A tous les membres de ma famille sans aucune exception

A ma chère amie Kate et cher ami Lotfi

Pour leur support, leurs précieux conseils et leur énergie positivée tout au long de ma thèse

*On me dit qu'aujourd'hui,
On me dit que les autres font ainsi,
Je ne suis pas les autres.*

J.J. Goldman

Remerciements

Je remercie Monsieur le doyen de la Faculté des Sciences et Techniques de Mohammedia, Professeur **Mustapha Lkhider**, le directeur du CEDoc (Centre des Etudes Doctorales) et l'ensemble du corps professoral et administratif.

Je remercie Monsieur le directeur de l'Ecole Centrale de Lyon, Professeur **Pascal Ray**, sans oublier l'ancien directeur, Professeur **Frank Debouck**, le directeur de l'ED 160 EEA et l'ensemble du corps professoral et administratif.

Cette thèse a été financée par le programme "Programme Hubert Curien" à travers le projet PHC Maghreb projet N°19MAG23/41382WC, réalisée dans le cadre de la Convention de Cotutelle Internationale de Thèse entre la Faculté des Sciences et Techniques de Mohammedia, FSTM, Maroc et l'Ecole Centrale de Lyon, ECL, France. A cette occasion, je souhaite remercier tous ceux qui s'impliquent dans ce projet, tant en France (Campus France) qu'au Maroc (Centre National pour la Recherche Scientifique et Technique (CNRST)) pour l'organisation des mobilités entre les deux pays ainsi que le financement de mes séjours en France. Mes remerciements vont aussi à l'Agence Universitaire de la Francophonie pour un financement d'une mobilité en France de courte durée (01/11 au 31/12/2019).

Ce projet de thèse a été réalisé en alternance au Laboratoire Génie des Procèdes et Environnement (GPE) – Equipe Analyse Chimiques et Biocapteurs, Maroc et au Département de Bioingénierie au sein du Laboratoire Ampère. Je remercie le Professeur **Aziz Amine** et le Professeur **Christian Vollaire**, directeurs des laboratoires respectifs, de m'avoir accueilli et permis de réaliser mes quatre années de thèse dans d'excellentes conditions. Je profite aussi de l'occasion pour remercier le Professeur **Bruno Allard**, ancien directeur du Laboratoire Ampère, qui m'a motivé à participer physiquement à la grande conférence internationale "European Fuel Cell 2019 conference and exhibition" à Naples, Italie dans laquelle j'ai pu présenter ma première communication orale et rencontrer des grands spécialistes de mon domaine.

Cette thèse, c'est quatre années difficiles ponctuées de hauts et de bas, parfois de doutes et d'hésitations, mais c'est aussi quatre années de rencontres, d'aide et de partage. C'est pour ce cela que j'ai voulu être très reconnaissant envers tous ceux qui m'ont guidé/aidé/soutenu tout au long de cette aventure autant scientifique qu'humaine et m'ont permis d'en sortir très fort.

Mes premiers remerciements profondes gratitude vont d'abord à mes deux directeurs de thèse, Professeur **Aziz Amine** (Maroc) et Professeur **François Buret** (France). Je leur suis reconnaissant pour leur expertise, leur optimisme, leur patience, leur motivation et leur disponibilité qui m'ont orienté dans les directions. Ils ont toujours été disponibles pour m'écouter, me conseiller et exiger une grande qualité dans tous mes travaux. C'était un réel plaisir de travailler avec eux. Merci encore Professeur Amine pour la confiance que vous m'avez accordé tout au long de ma thèse. Merci pour tout !

Mes remerciements distingués à mes deux encadrants de thèse, Professeur **Hasna Mohammadi** et Professeur **Naoufel Haddour**. C'est grâce à eux que j'ai pu effectuer des stages de recherche en France puisqu'ils sont les deux coordinateurs du projet PHC Maghreb respectifs au Maroc et en France. Je leur suis reconnaissant pour leur expertise, leur optimisme, leur patience, leur

support, et leur motivation. Merci encore Madame Mohammadi pour m'avoir laissé ma chance de faire cette thèse et pour la confiance aveugle que vous m'avez accordé ainsi que vos encouragements. Merci encore Monsieur Haddour de croire en moi (à ma place parfois), pour votre gentillesse, votre disponibilité et votre aide dans les moments difficiles. Merci infiniment monsieur Haddour! votre rigueur au travail est un exemple pour moi. Sans vous, ce travail ne serait pas prêt au temps.

Je remercie les membres du jury d'avoir accepté et pris le temps d'évaluer ce travail, la pertinence de leurs remarques et suggestions me sera d'une grande utilité.

Je remercie Monsieur **Sébastien Cecillon** pour son aide précieuse au bon déroulement de mes manipulations expérimentales et sa contribution à l'analyse de mes résultats.

Je suis très reconnaissant aux professeurs **José María Palacios Santander** et **Laura Cubillana-Aguilera** du département de chimie analytique de l'université de Cadix, en Espagne pour m'avoir donné la chance de visiter leur groupe.

Je tiens vivement à remercier **Dr. Abdellatif Ait Lahcen**, mon ami indéfectible, mon aîné, mon co-superviseur durant mon stage de fin d'étude de Master II et de m'avoir initié à la recherche scientifique. Je lui serai éternellement reconnaissant pour son support et ses encouragements tout au long de ma thèse. Merci Abdellatif pour tout !

Je remercie aussi mes meilleurs amis **Dr. Abderrahman Lamaoui**, **Dr. Aisha Attar**, **Dr. Larbi Oularbi**, **Dr. Anas Driouich** et **El Mehdi Sodki** pour leur aide et leurs encouragements qu'ils m'ont prodigués au cours de ma thèse.

J'adresse également mes sincères remerciements à mes amis (es) et collègues: Mouhcine Tassine, Younes Khdaychi, Loubna El Harrad, Ghita Yammouri, Sophia Ait Errayess, Jihane Mandli, Salwa Nadifiyin, Maliana Elaamri, Dounia El Fadil, Nazha Hilali, Narjiss Seddaoui, Nourddine Ajermoun, Hamza Barharha, Grégory Bataillou, Ouassim Agri, Yanis Merakeb, Hocine Khelifa, Dalia Allouss, Fatimazahra Chajri, Raouia Ataallah, Achagri Ghizlane, Carine Lee, Salomé Farge, Jesus Ramirez Paez, Hamza Moustakim, Abdelhafid Karrat, Mohammadi Ahrouch, Mohamed El Hachimi, Lougdali Meriem, Zakarya Chafiq, Salmi Hassan, Mohamed Harmoul, Khattabi Rifi Safae, Nazha Achargui, Hind Lamkaouane, Nouredine Choab, Abdelmjid Bouazizi, Brahim Achiou, Majda Breida, Raowia Lamhar, Rezki Boutaina, Chirâa Elidrissi Elhassani, Fatima Ezzahraa Salih, Toussaint Ntambwe, Fatma Bensalah, Intissar Gasmi, Noura Aoussar, Abdelali Karim, Juan José Garcia Guzman, David López-Iglesias, Esther Ogalla Chozas, Md.Towhidur Rahman...

Merci à tous pour votre attention et votre précieuse amitié.

Je ne terminerai pas sans exprimer mes sincères remerciements envers mes parents, mes frère et sœurs ainsi qu'à tous les membres de ma famille pour leur soutien permanent.

Liste des publications

Articles

Ghanam, A., Haddour, N., Mohammadi, H., Amine, A., Buret, F. Toxicity-adapted Electroactive Biofilm-based Single-chamber Microbial Fuel Cell Biosensor for Wastewater Safety and Early Warning: Case of Pb (II) ions and Neomycin Sulfate Antibiotic. (**en cours**);

Ghanam, A., Haddour, N., Mohammadi, H., Sabac, A., Amine, A., Buret, F. Faster Electroactive Biofilm Formation and Higher Microbial Fuel Cell Performances at a Pristine Carbon Felt; Why Thermally/Chemically Treat Anodes? (**en cours**);

Ghanam, A., Haddour, N., Mohammadi, H., Sabac, A., Amine, A., Buret, F. A novel architecture of membraneless single chamber microbial fuel cell reactor for rapid characterization of cold spray functionalized air-cathodes. (**en cours**) ;

Ghanam, A., Haddour, N., Mohammadi, H., Amine, A., Sabac, A., & Buret, F. (2022). A membrane-less Glucose/O₂ non-enzymatic fuel cell based on bimetallic Pd–Au nanostructure anode and air-breathing cathode: Towards micro-power applications at neutral pH. **Biosensors and Bioelectronics**, 210, 114335. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2022.114335> ;

Ghanam, A., Haddour, N., Mohammadi, H., Amine, A., Sabac, A., & Buret, F. (2022). Nanoporous Cauliflower-like Pd-Loaded Functionalized Carbon Nanotubes as an Enzyme-Free Electrocatalyst for Glucose Sensing at Neutral pH: Mechanism Study. **Sensors**, 22(7), 2706. <https://doi.org/10.3390/s22072706>;

Ghanam, A., Mohammadi, H., Amine, A., Haddour, N., & Buret, F. (2021). Chemical sensors: Electrochemical sensors; voltammetry/amperometry. **Reference Module in Biomedical Sciences**; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2021. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-822548-6.00032-7>;

Communications orales

A. Ghanam, N. Haddour, A. Sabac, H. Mohammadi, A. Amine, F. Buret. A glucose/O₂ nonenzymatic fuel cell based on bimetallic Pd-Au nanostructure anode for micro-power applications at neutral pH, EFC21-European Fuel Cells and Hydrogen Conference - Piero Lunghi Conference, December 15-17, **2021**, Naples, **Italy**. (En visio)

A. Ghanam, A. Amine, H. Mohammadi, F. Buret, N. Haddour. Copper-adapted biofilms for Cu²⁺ ions monitoring with Microbial fuel cell-based biosensors, European Fuel Cell 2019 (EFC19) conference and exhibition, December 09-11, 2019, Naples, **Italy**.

Communication par affiche

A. Ghanam, N. Haddour, H. Mohammadi, A. Amine, F. Buret. Real-time detection of micropollutants using a single chamber microbial fuel cell-based biosensor, 5th European Meeting of the International Society for Microbial Electrochemistry and Technology (ISMET), Septembre 13-15, **2021**, Girona, **Spain**. (En visio)

A. Ghanam, N. Haddour, H. Mohammadi, A. Amine, F. Buret. Biosensor based on flow-mode microbial fuel cell for wastewater quality monitoring and early warning systems: copper ions as target analyte, 9th International Workshop on Biosensors, Octobre 09-11, **2019**, Merzouga, **Morocco**.

Sommaire

Dédicace.....	I
Remerciements.....	II
Liste des publications.....	IV
Sommaire.....	VI
Résumé.....	XII
Abstract.....	XIII
ملخص.....	XIV
Objectifs.....	XV
Liste des abréviations.....	XVI
Liste des schémas.....	XVIII
Liste des figures.....	XIX
Liste des tableaux.....	XXV
INTRODUCTION GENERALE.....	XXVI

CHAPITRE I REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

I. Introduction.....	8
II. Les piles à combustibles organiques.....	9
II.1. Principe de base d'une pile à combustible.....	9
II.2. Caractéristiques théoriques des piles à combustibles organiques.....	10
II.3. Caractéristiques réelles des PACs organique.....	14
II.4. Les principaux types de combustibles organiques.....	17
II.5. Les principaux matériaux d'électrodes.....	19
II.6. Catalyseurs de la réaction de réduction de l'oxygène (RRO).....	20
II.7. Catalyseurs anodiques.....	21
1. Catalyseurs enzymatiques.....	21
2. Nanozymes: une alternative émergente aux enzymes naturelles.....	22
2.1. Découverte et définition des nanozymes.....	22
2.2. Comparaison entre les enzymes naturelles et les nanozymes.....	23
2.3. Classification des nanozymes.....	25
2.3.1. Nanozymes à base de métaux nobles.....	26
2.3.2. Nanozymes à base d'oxydes métalliques.....	26
2.3.3. Nanozymes à base de carbone.....	27
3. Les bactéries électro-actives comme biocatalyseurs anodiques.....	27
3.1. Identité des bactéries électro-actives.....	27
3.2. Métabolisme des bactéries électro-actives.....	28
3.3. Formation des biofilms anodique.....	29

3.4. Mécanismes de transfert électroniques des bactéries électro-actives	30
II.8. Les membranes échangeuses d'ions	32
II.9. Limitations des PACs organiques.....	32
1. Coût du catalyseur et nécessité d'une charge élevée.....	32
2. Croisement des combustibles et inondation des cathodes	33
3. La sécurité chimique et l'environnement.....	33
4. Durabilité à long terme.....	34
5. Coût de fabrication	34
II.10. Applications des PACs organique liquide	35
III. Les (bio) piles à combustible à glucose.....	36
III.1. Principe de fonctionnement.....	36
III.2. Energie potentiel du glucose	37
III.3. Les principaux catalyseurs de la réaction d'oxydation du glucose.....	37
III.4. Capteurs à base de PAG	39
IV. Les piles à combustible microbiennes (PACMs)	39
IV.1. Energie potentiel des eaux usées.....	39
IV.2. Les biopiles microbiennes.....	40
1. Principe de fonctionnement.....	40
2. Substrats combustibles utilisés en PACM.....	41
3. Inoculum, micro-organismes électrogènes	42
4. Impact des paramètres de fonctionnement des PACMs	42
IV.3. Production d'énergie et traitement des eaux usées avec les PACMs	44
IV.4. Applications des PACMs	46
IV.5. Contaminants des eaux usées	47
1. Contaminants et problèmes associés	47
2. Les polluants émergents	47
3. Les polluants et CEs étudiés au cours de cette thèse.....	49
3.1. Sulfate de néomycine	49
3.2. Métaux lourds.....	50
IV.6. Les PACMs comme biocapteurs.....	51
1. Qu'est-ce qu'un (bio)capteur.....	51
2. Biocapteurs basés sur la technologie de PACMs	53
V. Conclusions	55

PARTIE I CATALYSEURS ABIOTIQUES A BASE DE PALLADIUM ET D'OR POUR DES PILES A GLUCOSE : PRODUCTION D'ENERGIE ET DETECTION DE GLUCOSE

Chapitre II : Nanotubes de carbone fonctionnalisés chargés de Pd en forme de chou-fleur, comme électro-catalyseur non enzymatique pour la détection du glucose à pH neutre : étude des mécanismes

I.	Introduction	59
II.	Matériel et méthodes	62
1.	Produits chimiques et réactifs.....	62
2.	Appareillage et techniques électrochimiques	62
3.	Fabrication des SPCEs	62
4.	Préparation de f-CNT/SPCE.....	63
5.	Electrodéposition du catalyseur PdNS	63
6.	Caractérisation de l'activité électro-catalytique pour la ROG.....	63
III.	Résultats et discussion.....	64
1.	Paramètres affectant l'activité électro-catalytique de Pd/f-CNT vis-à-vis du glucose en milieu neutre	64
1.1.	Effet des f-CNT	64
1.2.	Effet du potentiel d'électrodéposition	65
1.3.	Effet de la concentration du précurseur PdCl ₂	67
2.	Mécanisme proposé pour l'oxydation du glucose sur le nanocatalyseur biomimétique PdNS/f-CNT à pH neutre	70
3.	Performance des capteurs de glucose à base de PdNS/f-CNT	73
3.1.	Comparaison des performances de PdNS/f-CNT en tant que capteurs de glucose non enzymatiques à pH neutre	73
3.2.	Test de sélectivité du capteur PdNS/f-CNT/SPCE.....	74
IV.	Conclusions	75
Chapitre III : Pile à combustible non enzymatique glucose/O₂ sans membrane, basée sur une anode bimétallique à nanostructure Pd-Au et une cathode à air : vers des applications de micro-puissance à pH neutre		
I.	Introduction	78
II.	Section expérimentale	81
1.	Produits chimiques et réactifs.....	81
2.	Appareillage et techniques électrochimiques	82
3.	Préparation du catalyseur anodique PdAuNS sur la SPCE	82
4.	Préparation de la cathode à air à base Pt/C.....	83
5.	Conception et mise en place de la pile à combustible non enzymatique proposée	85
6.	Analyse électrochimique	85
III.	Résultats et discussion.....	86
1.	Caractérisation électrochimique et morphologique des f-CNT/SPCE	86
2.	Propriétés électro-catalytiques de la catalyse monométallique des AuNS et PdNS.....	86
2.1.	Caractérisation morphologique des AuNS et PdNS déposés	86
2.2.	Comportement électrochimique des PdNS et AuNS vis-à-vis de l'électro-oxydation du glucose.....	88
2.3.	Etude de la stabilité de la réponse électrochimique du glucose.....	91

3.	Propriétés électro-catalytiques du catalyseur bimétallique PdAuNS	92
4.	Performance électro-catalytique de la cathode volumineuse Pt et de la cathode à air à base Pt/C	94
5.	Performances de la pile à combustible non enzymatique glucose/O ₂ à base d'une cathode à air	95
IV.	Conclusions	98
PARTIE II PILES A COMBUSTIBLE MICROBIENNES POUR LA PRODUCTION D'ENERGIE A PARTIR DES EAUX USEES		
Chapitre IV : Formation plus rapide de biofilms électro-actifs et meilleures performances des piles à combustible microbiennes sur un feutre de carbone vierge ; Pourquoi traiter thermiquement/chimiquement les anodes ?		
I.	Introduction	102
II.	Matériel et méthodes	104
1.	Produits chimiques et réactifs.....	104
2.	Prétraitement et modification des anodes de feutre de carbone	105
3.	Fabrication des cathodes à air à base de CF	107
4.	Fabrication des électrodes de référence.....	108
5.	Configuration, inoculation et fonctionnement des PACMs.....	110
6.	Analyse électrochimique et par MEB.....	112
III.	Résultats et discussion.....	113
1.	Morphologies de la surface des électrodes CF	113
2.	Propriétés électrochimiques des électrodes CF non modifiées et modifiées	114
3.	Performance de la PACM équipée de différents matériaux d'anode	115
3.1.	Croissance du biofilm sur diverses surfaces anodiques à base de CF	115
3.2.	Activité électrochimique des biofilms développés	116
3.3.	Courbes de polarisation au biofilm pour la production d'électricité.....	118
IV.	Conclusions	122
Chapitre V : Une nouvelle architecture de réacteur de pile à combustible microbienne à chambre unique sans membrane pour la caractérisation rapide des cathodes à air fonctionnalisées par pulvérisation à froid		
I.	Introduction	124
II.	Section expérimentale	126
1.	Produits chimiques et réactifs.....	126
2.	Fabrication de PACM avec cathodes à air amovibles et remplaçables	126
3.	Préparation des anodes en feutre de carbone.....	127
4.	Préparation de cathodes à air fonctionnalisées par pulvérisation à froid et de divers matériaux cathodiques.....	128
5.	Inoculation et fonctionnement de la PACM.....	129
6.	Mesures électrochimiques	130
III.	Résultats et discussions	131

1.	Caractérisation physique et électrochimique des cathodes à air.....	131
2.	Caractérisation électro-catalytique des cathodes à air.....	133
3.	Croissance du biofilm anodique dans un réacteur à multi-cathodes.....	135
4.	Optimisation de la distance inter-électrodes.....	136
5.	Caractérisation du rapport de surface anode/cathode.....	137
6.	Comparaison des performances des cathodes à air.....	141
7.	Considérations économiques et technologiques.....	141
IV.	Conclusions.....	142
PARTIE III BIOCAPTEUR A BASE DE PILES A COMBUSTIBLE MICROBIENNES POUR LA DETECTION DE POLLUANTS DANS LES EAUX USEES		
Chapitre VI : Biocapteurs à base de pile à combustible microbienne à chambre unique, basés sur un biofilm électro-actif adapté à la toxicité, pour la sécurité des eaux usées et l'alerte précoce : cas des ions Pb(II) et de l'antibiotique sulfate de néomycine		
I.	Introduction.....	145
II.	Matériels et méthodes.....	147
1.	Produits chimiques et matériels.....	147
2.	Conception et construction d'un biocapteur à base de PACM.....	148
3.	Inoculation et démarrage des PACMs à base de biofilms adaptés aux polluants.....	149
4.	Caractérisation électrochimique.....	150
5.	Détection en temps réel de la toxicité dans les eaux usées.....	151
III.	Résultats et discussion.....	152
1.	Effet de la toxicité sur la croissance du biofilm et sur la production d'électricité.....	152
2.	Électro-activité d'un biofilm mature adapté à différentes concentrations de toxicité.....	154
3.	Effet de la salinité sur la performance de la PACM.....	156
4.	Réponse du biocapteur à base de PACM à la toxicité.....	158
IV.	Conclusions.....	161
Conclusion générale.....		162
Perspectives.....		165
Références.....		166
Annexes.....		180
Annexes I : Méthodes expérimentales.....		180
Annexes II : Nanotubes de carbone fonctionnalisés, chargés de Pd en forme de chou-fleur, comme électro-catalyseur non enzymatique pour la détection du glucose à pH neutre : étude des mécanismes.....		187
.....		187
Annexes III : Pile à combustible non enzymatique glucose/O ₂ sans membrane, basée sur une anode bimétallique à nanostructure Pd-Au et une cathode à air : vers des applications de micro-puissance à pH neutre.....		190

Annexes IV : Une nouvelle architecture de réacteur de pile à combustible microbienne à chambre unique sans membrane pour la caractérisation rapide des cathodes d'air fonctionnalisées par pulvérisation à froid.....**196**

Annexes V : Biocapteurs à base de pile à combustible microbienne à chambre unique, basés sur un biofilm électro-actif adapté à la toxicité, pour la sécurité des eaux usées et l'alerte précoce: cas des ions Pb(II) et de l'antibiotique sulfate de néomycine.**200**

Résumé

L'industrialisation rapide et l'augmentation de la population sont aujourd'hui les principales causes des problèmes énergétiques et environnementaux liés à l'assainissement. Les technologies de traitement des eaux usées conventionnelles (stations de traitement, STEP) sont gourmandes en énergie et en coûts. De plus, les STEP ne sont pas assez qualifiées pour le traitement des contaminants non biodégradables (antibiotiques, métaux lourds...). Un rejet hautement toxique peut perturber les processus biologiques traditionnels des STEP. La surveillance en temps réel de la qualité des eaux usées joue donc un rôle crucial dans le bon fonctionnement des STEP.

Dans ce contexte, la présente thèse vise à développer de nouveaux (bio)capteurs auto-alimentés basés sur la technologie des piles à combustible organique. Ces (bio)capteurs offrent l'avantage de produire de l'énergie pour leur alimentation et de surveiller en temps réel la biotoxicité dans les eaux usées.

Dans la première partie de cette thèse, des catalyseurs abiotiques à base de palladium et d'or ont été synthétisés et testés vis-à-vis de la réaction d'électro-oxydation du glucose (ROG) dans un milieu neutre (pH = 7,4). Une méthode électrochimique simple et rentable a été utilisée pour déposer les catalyseurs sur la surface des électrodes sérigraphiées modifiées avec des nanotubes de carbone (CNT). Les résultats obtenus ont montré que la forme et la taille des catalyseurs métalliques ont un effet significatif sur l'activité électro-catalytique envers la ROG. Et grâce aux propriétés intrinsèques de chaque catalyseur métallique individuel, les deux catalyseurs ont montré un effet synergique. L'électrode offrant la plus grande sensibilité vis-à-vis du glucose a été choisie comme anode dans une configuration de pile à combustible non enzymatique à glucose (n-EFC) sans membrane. L'anode a été ensuite connectée à une cathode à air composée d'un tissu de carbone recouvert de Pt pour l'électro-réduction de l'oxygène. Cette pile abiotique a montré qu'une densité de puissance maximale de $129 \pm 11 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ à 20 mM de glucose a été atteinte. Cette pile pourrait être une alternative aux coûteuses enzymes naturelles dans des applications de piles à combustible direct du glucose.

Dans la deuxième partie, certains paramètres de fonctionnement des piles à combustible microbiennes (PACMs) ont été optimisés pour atteindre une meilleure performance. Ainsi, l'anode 3D de feutre de carbone (FC) vierge a été soumise à différents modes de traitement, y compris le traitement acide et thermique ainsi que l'enrobage avec des nanofibres de carbone (CNF) hautement conductrices. L'anode FC vierge a fourni une puissance plus élevée, offrant de grandes perspectives pour améliorer les performances des PACMs avec un coût de matériau réduit. Ces anodes ont ensuite été utilisées dans une architecture innovante des PACMs, fabriquée au laboratoire Ampère, pour étudier le matériau de cathode. Aussi, une nouvelle stratégie pour la fabrication de cathodes à air a été proposée, utilisant un spray PTFE pour élaborer des couches de diffusion d'air sans carbone. Avec cette architecture de PACM, on peut avec la même PACM et le même biofilm : (1) caractériser différents matériaux de cathode sans endommager ou perturber le biofilm développé à l'anode ; (2) optimiser différents paramètres (distance inter-électrodes, nombre d'anodes et de cathodes, etc.).

Finalement, des biocapteurs auto-alimentés à base des PACMs ont été proposés pour la détection en temps réel d'une biotoxicité dans les eaux usées. La sélectivité et la sensibilité des biocapteurs ont été améliorées en adaptant les biofilms anodiques au polluant ciblé. Le sulfate de néomycine (NS) et les ions Pb^{2+} ont été utilisés comme modèles de toxicité. L'utilisation de biofilms adaptés aux polluants pourrait être une nouvelle approche pour améliorer la spécificité des biocapteurs basés sur les PACMs.

Mots clés : Glucose ; Catalyseur non enzymatique ; Electrodeposition ; Nanotubes de carbone ; Pile non enzymatique ; Pile bactérienne ; Cathode à air ; Feutre de carbone ; Biofilm ; modification de l'anode ; Biofilm adapté ; biocapteur de toxicité.

Abstract

Rapid industrialization and population growth are now the main causes of energy and environmental problems in sanitation. Conventional wastewater treatment technologies (treatment plants, WWTPs) are energy- and cost-intensive. Furthermore, WWTPs are not qualified to treat non-biodegradable contaminants (antibiotics, heavy metals, etc.). A highly toxic discharge can disrupt traditional biological processes in WWTPs. On-line monitoring of wastewater quality is therefore crucial for the safe operation of WWTPs.

In this context, the present thesis aims at developing new self-powered (bio)sensors based on organic fuel cell (FC) technology. These (bio)sensors offer the advantage of producing energy for their power supply and real-time monitoring of biotoxicity in wastewater.

The first part of this thesis, palladium- and gold-based abiotic catalysts were synthesized and tested for glucose electrooxidation reaction (GOR) in a neutral medium (pH 7.4). A simple and cost-effective electrochemical method was used to deposit the catalysts on the surface of screen-printed electrodes modified with carbon nanotubes (CNT). The results obtained showed that shape and size of metal catalysts have a significant effect on the electrocatalytic activity towards GOR. And thanks to the intrinsic properties of each individual metal catalyst, both catalysts showed a synergistic effect. The electrode with the highest sensitivity to glucose was chosen as anode in a novel membrane-less non-enzymatic glucose fuel cell (n-EFC) configuration. The anode was then connected to an air cathode composed of Pt-coated carbon cloth catalyst for oxygen electroreduction. This abiotic cell showed that a maximum power density of $129 \pm 11 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ at 20 mM glucose was achieved. Hence, the glucose- O_2 n-EFC could be an alternative to expensive natural enzymes in direct glucose fuel cell applications.

In the second part, some operating parameters in microbial fuel cells (MFCs) were optimized to achieve better performance. Indeed, the 3D pristine carbon felt (CF) anode was subjected to different treatment modes, including acid-heat treatment as well as coating with highly conductive carbon nanofibers (CNFs). As a result, the pristine CF anode provided higher power, offering great prospects for improving MFC performance with reduced material cost. These anodes were then used in an innovative MFC architecture, fabricated at Ampère laboratory, to study the cathode material. Moreover, a new strategy for air cathode fabrication has been proposed, using PTFE spray to develop carbon-free air diffusion layers. Using this MFC architecture, we can with only one MFC and biofilm: (1) characterize different cathode materials without damaging or disturbing the developed anodic biofilm; (2) optimize different parameters (inter-electrodes distance, number of anodes and cathodes, etc).

Finally, self-powered biosensors based on MFCs have been proposed for real-time detection of biotoxicity in wastewater. Selectivity and sensitivity of the biosensors have been enhanced by adapting anodic biofilms to the targeted pollutant. Neomycin sulfate (NS) and Pb^{2+} ions were used as toxicity models. Using pollutant-adapted biofilms could be a new approach to improve the specificity of MFC-based biosensors.

Keywords: Glucose; Non-enzymatic catalyst; Electrodeposition; Carbon nanotubes; non-enzymatic fuel cell; Microbial fuel cell; Air cathode; Carbon felt; Biofilm; Anode modification; Adapted biofilm; Toxicity biosensor.

ملخص

يعتبر التصنيع السريع والنمو السكاني اليوم من الأسباب الرئيسية لمشاكل الطاقة والبيئة المتعلقة بالصرف الصحي. إن تقنيات معالجة مياه الصرف الصحي الاعتيادية (محطات المعالجة، محطات معالجة مياه الصرف الصحي) تتطلب طاقة وتكلفة مكثفة. بالإضافة إلى ذلك، فإن محطات معالجة مياه الصرف الصحي ليست مؤهلة بشكل كافٍ لمعالجة الملوثات غير القابلة للتحلل الحيوي (المضادات الحيوية والمعادن الثقيلة وما إلى ذلك). يمكن أن يؤدي التصريف شديد السمية إلى تعطيل العمليات البيولوجية التقليدية لمحطات معالجة مياه الصرف الصحي. وبالتالي، فإن المراقبة في الوقت الفعلي لجودة مياه الصرف الصحي تلعب دورًا حاسمًا في الأداء السليم لمحطات معالجة مياه الصرف الصحي. تهدف هذه الأطروحة إلى تطوير مستشعرات (حيوية) جديدة تعمل بالطاقة الذاتية تعتمد على تقنية خلايا الوقود الميكروبية. توفر المستشعرات (الحيوية) ميزة كونها أدوات لمعالجة المياه وإنتاج الطاقة والمراقبة في الوقت الفعلي للسمية (الحيوية) في مياه الصرف الصحي.

أولاً، تم تصنيع المحفزات اللاأحيائية القائمة على البلاديوم والذهب واختبارها ضد تفاعل الأكسدة الكهروكيميائية للجلوكوز (GOR) في وسط متعادل (الرقم الهيدروجيني = 7.4). تم استخدام طريقة كهروكيميائية بسيطة وفعالة من حيث التكلفة لإيداع المحفزات على سطح الأقطاب الكهروكيميائية المطبوعة باستخدام الأنابيب النانوية الكربونية (CNTs). أظهرت النتائج المتحصل عليها أن شكل وحجم المحفزات المعدنية لهما تأثير على نشاط التحفيز الكهربائي تجاه ROG. وبفضل الخصائص الجوهرية لكل محفز معدني فردي، أظهر كلا المحفزين تأثيرًا تآزريًا. تم اختيار المحفز الأمثل ذي الحساسية الأكبر للجلوكوز باعتباره الأنود في تكوين خلية وقود الجلوكوز غير الأنزيمية عديمة الغشاء (n-EFC). تم توصيل الأنود بعد ذلك بقطب كاثود هوائي يتكون من نسيج كربون مطلي بالبلاتين (Pt) لاختزال الأكسجين. أظهر هذا المكثف اللاأحيائي أنه تم تحقيق كثافة طاقة قصوى تبلغ 1 ± 129 ميكرو واط لكل للسنتيمتر مربع عند إستعمال 20 ملي مولار من الجلوكوز. يمكن أن تكون هذه الخلية بديلاً للإنزيمات الطبيعية باهظة الثمن في تطبيقات خلايا وقود الجلوكوز المباشرة.

ثانيًا، يعد تحسين بعض معلمات التشغيل لخلايا الوقود الميكروبية (PACM) أمرًا ضروريًا لتحقيق أداء أفضل. وبالتالي، تم تعريض أنود ثلاثي الأبعاد من اللباد الكربوني الفارغ (CF) لأنماط معالجة مختلفة، بما في ذلك المعالجة الحمضية والحرارية بالإضافة إلى الطلاء باستخدام ألياف الكربون النانوية عالية التوصيل (CNF). قدم الأنود الفارغ طاقة أعلى، مما يوفر راحة لتحسين أداء PACMs بتكلفة مادية منخفضة.

تم استخدام هذه الأنودات بعد ذلك في هندسة PACM المبتكرة، التي تم تصنيعها في مختبر Ampère، لدراسة مادة الكاثود. أيضًا، تم اقتراح إستراتيجية جديدة لتصنيع كاثودات الهواء، باستخدام رذاذ PTFE لبناء طبقات انتشار هواء خالية من الكربون. مع بنية PACM هذه، يمكن استخدام نفس PACM ونفس الأغشية الحيوية من أجل: (1) تمييز مواد الكاثود المختلفة دون الإضرار أو الإخلال بالبيوفيلم الذي تم تطويره عند الأنود؛ (2) تحسين المعلمات المختلفة (المسافة بين الأقطاب، وعدد الأنودات والكاثودات، إلخ).

أخيرًا، تم اقتراح أجهزة الاستشعار الحيوية القائمة على PACM للكشف في الوقت الفعلي عن السمية الحيوية في مياه الصرف الصحي. تم تحسين انتقائية وحساسية أجهزة الاستشعار الحيوية من خلال تكييف الأغشية الحيوية أنوديك مع الملوثات المستهدفة. تم استخدام كبريتات النيومايسين (NS) وأيونات الرصاص (Pb^{2+}) كنماذج سمية. يمكن أن يكون استخدام الأغشية الحيوية المتوافقة مع الملوثات نهجًا جديدًا لتحسين خصوصية أجهزة الاستشعار الحيوية القائمة على PACM.

الكلمات المفتاحية: جلوكوز؛ محفز غير إنزيمي؛ تصفيح؛ أنابيب الكربون؛ خلية غير أنزيمية بدون الحجاب الحاجز؛ كومة بكتيرية؛ بكتيريا؛ كاثود هوائي؛ شعر الكربون؛ بيوفيلم؛ تعديل الأنود؛ بيوفيلم معدل؛ جهاز استشعار السمية.

Objectifs

Le projet de thèse de cotutelle vise les objectifs suivants :

- La synthèse par voie électrochimique de nouveaux catalyseurs abiotiques à base de palladium et d'or pour l'électro-oxydation du glucose en milieu neutre (pH = 7,4) afin de remplacer les enzymes naturelles coûteuses ;
- L'intégration d'un catalyseur abiotique offrant la plus grande sensibilité vis-à-vis du glucose comme matériau d'anode anode dans une nouvelle configuration de pile à combustible non enzymatique à glucose sans membrane et à base de cathode à air ;
- Le développement d'une première méthode de préparation des cathodes à air en feutre de carbone à l'aide d'un spray de PTFE pour remplacer la méthode conventionnelle, longue et complexe, qui nécessite un tissu de carbone coûteux et un traitement thermique à haute température (470 °C) ;
- L'étude de l'effet de différents modes de traitement de l'anode poreuse vierge en feutre de carbone sur les performances électriques des piles à combustible microbiennes (PACMs) (ex. la puissance maximale de sortie) ;
- La fabrication au laboratoire d'une nouvelle architecture de PACM basée sur des multi-cathodes amovibles et remplaçables, pour caractériser différents matériaux de cathode (Pt, charbon actif) dans le même réacteur PACM en utilisant le même biofilm et en un temps réduit ;
- Le développement des biocapteurs électrochimiques à base des piles à combustibles microbiennes comme outils de suivi et d'aide à la décision pour détecter en temps réel la présence de composés toxiques dans les eaux usées ;
- L'amélioration de la sensibilité et /ou la spécificité des PACMs en formant des biofilms électro-actifs adaptés aux polluants.

Ce projet de thèse de cotutelle s'est déroulé dans une période de quatre ans, trois à quatre mois par an au Laboratoire Ampère-France ; sous l'encadrement du **Pr. AMINE Aziz** et du **Pr. BURET François** et le co-encadrement du **Dr. HADDOUR Naoufel** et de **Pr. MOHAMMADI Hasna**.

Liste des abréviations

PACM	(<i>Microbial Fuel Cell</i>) Piles à Combustible Microbiennes
DBO	Demande Biochimique en Oxygène
MET	(<i>Mediated Electron Transfer</i>) Transfert d'électrons médiatisé
E₀	Potentiel Rédox Standard
F	Constante de Faraday
N	Nombre d'électrons échangés
T	Température du milieu
f-CNT	(<i>Functionalized Carbon Nanotubes</i>) Nanotubes de carbone fonctionnalisés
Mtep	Mégatonne équivalent pétrole
EJ	Exajoule = 10 ¹⁸ joules
OCP	(<i>Open Circuit Potential</i>) Potentiel de circuit ouvert
ΔE_p	(<i>Peak-to-peak separation</i>) différence de potentiels
I_{pa}	Pic de courant anodique
PEM	(<i>Proton Exchange Membrane</i>) Membrane échangeuse de protons
E_{dep}	Potentiel de dépôt
t_{dep}	Temps de dépôt
RSD%	(<i>Relative Standard Deviation</i>) Écart-type relatif
SD	(<i>Standard Deviation</i>) Écart-type
ER	(<i>External resistor</i>) Résistance externe
CV	(<i>Cyclic Voltammetry</i>) Voltammétrie cyclique
LSV	(<i>Linear Sweep Voltammetry</i>) Voltampérométrie à balayage linéaire
J_{sc}	(<i>Short-circuit Current Density</i>) Densité de courant de court-circuit
LD	Limite de détection
GO_x	(<i>Glucose Oxidase</i>) Glucose Oxydase
GDH	(<i>Glucose Dehydrogenase</i>) Glucose Déshydrogénase
MEB	Microscopie électronique à balayage
GCE	(<i>Glassy Carbon Electrode</i>) Electrode en carbone vitreux
SPCE	(<i>Screen-printed Carbon Electrode</i>) Electrode de carbone sérigraphiée
ESA	(<i>Electrochemical surface area</i>) Surface électrochimique
NS	(<i>Neomycin Sulfate</i>) Sulfate de néomycine
P_{max}	Densité de puissance maximale
J_{max}	Densité de courant maximale
GFCs	(<i>Glucose Fuel Cells</i>) Piles à combustible à glucose
EFCs	(<i>Enzymatic Biofuel Cells</i>) Piles à combustible enzymatiques
PTFE	Polytétrafluoroéthylène
CS	Chitosan
SDBS	Sulfonate de dodécylbenzène
NaAc	(<i>Sodium Acetate</i>) Acétate de sodium
CF	(<i>Carbon Felt</i>) Feutre de carbone
A-CF	Feutre de carbone traité thermiquement et à l'acide
CNF	(<i>Carbon Nanofibers</i>) Nanofibres de carbone

CB	(<i>Carbon Black</i>) Noir de carbone
R_{ct}	(<i>Charge Transfer Resistance</i>) Résistance de transfert de charge
WE	(<i>Working Electrode</i>) Electrode de travail
CE	(<i>Counter Electrode</i>) Contre-électrode
RE	(<i>Reference Electrode</i>) Electrode de référence
CL	(<i>Catalyst Layer</i>) Couche de catalyseur
DL	(<i>Diffusion Layer</i>) Couche de diffusion
CC	(<i>Carbon Cloth</i>) Tissu de carbone
CEs	Contaminants émergents
POC	(<i>Point-of-Care</i>) Point de service
OMS	Organisation Mondiale de la Santé
Q_o	Charge à l'adsorption de l'oxygène
Q_{os}	Charge pour réduire une monocouche d'oxygène
ML	(<i>Monolayer</i>) Monocouche
WWTPs	(<i>Wastewater Treatment Plants</i>) Stations d'épuration des eaux usées
Pb²⁺	Ions de plomb
PdNS	(<i>Pd nanostructures</i>) Nanostructures de Pd
AuNS	(<i>Au nanostructures</i>) Nanostructures d'Au
PdAuNS	Bimétallique codéposé Au-Pd
pPy	Polypyrrole
NPs	Nanoparticules
MNS	(<i>Metal nanostructures</i>) Nanostructures métalliques
POD	Peroxydase
EAB	(<i>Electrochemically Active Bacteria</i>) Bactéries électro-actives
r-GO	(<i>Reduced Graphene Oxide</i>) Oxyde de graphène réduit
AC	(<i>Activated carbon</i>) Charbon actif
STEP	Stations d'épuration
DMF	N,N-Diméthylformamide
PBS	(<i>Phosphate buffer solution</i>) Tampon de phosphate
SCE	(<i>Saturated Calomel Electrode</i>) Electrode de Calomel saturée
NF	Nafion
BES	(<i>Bioelectrochemical System</i>) Système bioélectrochimique
EET	(<i>Extracellular Electron Transfer</i>) Transfert d'électrons extracellulaire
DET	(<i>Direct electron transfer</i>) Transfert direct d'électrons
DLFC	(<i>Direct Liquid Fuel Cells</i>) Piles à combustible à liquide direct
EIS	(<i>Electrochemical impedance spectroscopy</i>) Spectroscopie d'impédance électrochimique
n-EFC	(<i>non-Enzymatic Fuel Cells</i>) Piles à combustible non enzymatiques
DO	(Dissolved oxygen) Oxygène dissous
Pt/C	Catalyseur Pt dans le carbone
GOR	(<i>Glucose oxidation Reaction</i>) Réaction d'oxydation du glucose
ORR	(<i>Oxygen Reduction Reaction</i>) Réaction de réduction de l'oxygène
UICPA	Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée

Liste des schémas

Schéma II-1 : Représentation schématique du mécanisme proposé pour (A) la déshydrogénation et l'oxydation du PdNS dans le blanc et (B) l'oxydation du glucose sur le catalyseur PdNS à pH neutre. **71**

Schéma III-1 : Electro-catalyseur abiotique basé sur M (Pd, Au, PdAu) NS pour la RRO et sur une cathode à air à base catalyseur Pt/C pour la RRO dans une solution neutre tamponnée (PBS, pH = 7,4). (a) L'illustration schématique du processus de fabrication du catalyseur anodique non enzymatique commence par la modification de la surface de la SPCE avec une dispersion de f-CNT, puis l'électrodéposition par chronoampérométrie du catalyseur métallique (PdNS, AuNS, PdAuNS) dans une solution de 0,05 M HClO₄ et de 0,25 M H₂SO₄ contenant le précurseur métallique. Après l'électrodéposition, les trois électrodes ont été rincées et déplacées dans une autre cellule contenant 0,5 M du H₂SO₄ pour la polarisation des anodes de MNS déposées en utilisant la CV avant son utilisation pour la ROG en milieu neutre. (b) Illustration schématique de la production des cathodes à air pour la RRO dans la pile à combustible non-enzymatique glucose/O₂ neutre sans membrane proposée. **84**

Schéma III-S1 : Conception et photos d'un n-EFC glucose/O₂ à chambre unique équipé d'une anode PdAuNS/f-CNT/SPCE et d'une cathode à air comprimé en tissu de carbone chargé de Pt/C dans du PBS 0,1 M (pH = 7,4)..... **190**

Schéma V-S1 : Le réacteur PACM fabriqué avec une nouvelle architecture basée sur une stratégie de remplacement facile et rapide de la cathode à air..... **196**

Liste des figures

Figure I-1 : Représentation schématique du principe de fonctionnement des piles à combustible hydrogène-oxygène classique [35].	10
Figure I-2 : (A) : Représentation schématique d'une PAC organique ; (B) : Courbe de polarisation d'une PAC organique.	15
Figure I-3 : Processus décrivant les réactions générales ayant lieu à la surface de l'électrode.	17
Figure I-4 : Représentation schématique des mécanismes réactionnels sur une cathode [39].	21
Figure I-5 : Les trois types représentatifs de piles à combustibles à glucose. (A) Pile à combustible microbienne (PACM) utilise des micro-organismes comme biocatalyseur à l'anode avec un médiateur redox; (B) biopile enzymatique utilise des enzymes comme biocatalyseurs à l'anode et à la cathode ainsi que comme médiateurs redox; (C) Pile nonenzymatiques, constituée d'une anode et d'une cathode à base de nanozymes [54].	24
Figure I-6 : Taxonomie des bactéries selon une hiérarchie de groupes de plus en plus vastes avec l'exemple de la souche électro-active <i>G. sulfurreducens</i> KN400 [39].	28
Figure I-7 : Représentation schématique de la chaîne respiratoire des bactéries [39].	29
Figure I-8 : Images MEB (microscopie électronique à balayage) d'un biofilm électro-actif sur la surface de l'anode [60].	29
Figure I-9 : Représentation schématique des étapes de formation d'un biofilm [39].	30
Figure I-10 : Représentation schématique des mécanismes de transfert d'électrons employés par les bactéries électro-actives [39].	31
Figure I-11 : Illustration schématique typique d'une pile à glucose utilisant des catalyseurs biotiques (enzymes naturelles telles que la GOx, la catalase) ou abiotique (métaux nobles tels que Pd, Au, etc.).	37
Figure I-12 : Pile à combustible à glucose implantable pour la récolte d'énergie et la surveillance du glucose.	38
Figure I-13 : Principe de fonctionnement des piles bactériennes (A) : à deux compartiments ; (B) : à un compartiment [39].	41
Figure I-14 : Un aperçu des différentes applications de la technologie des PACMs.	46
Figure I-15 : La structure chimique du sulfate de néomycine.	50
Figure I-16 : Schéma et principe de fonctionnement d'un biocapteur.	52
Figure I-17 : Illustration des critères de performance importants d'un (bio)capteur.	52
Figure I-18 : Représentation schématique d'un biocapteur basé sur la technologie des PACMs avec les deux modes de fonctionnement habituels : le mode de PACM équipée d'une résistance externe) et le mode de PACM équipée d'un potentiostat ou d'une source d'énergie externe.	54
Figure I-19 : Evolution du nombre de publications référencées dans Scopus portant sur les termes mentionnés dans chaque figure (Scopus-Mars 2022).	55
Figure I-S1 : Signal obtenu par la CV. (A) signal d'excitation potentielle en fonction du temps montrant le potentiel initial appliqué (E_i) et le potentiel final (E_f) pour le balayage direct (ligne bleue) et le balayage inverse (ligne pointillée), t_i et t_f sont le temps initial et le temps final, respectivement. (B) Voltammogramme typique de la CV représentant le courant en fonction du potentiel d'aller et de retour. (C) voltammogramme cyclique typique du courant en fonction du potentiel appliqué [259].	181
Figure I-S2 : Déphasage entre la perturbation électrique en potentiel d'entrée et signal de sortie en courant.	183
Figure I-S3 : (A) Diagramme d'impédance d'un circuit de Randles, (B) Tracé de Nyquist représentant la partie imaginaire (Z_{Im}) en fonction de la partie réelle (Z_{Re}) [261].	184
Figure I-S4 : Schéma des principaux composants d'un microscope MEB [262].	185

Figure II-1 : Illustration schématique de la procédure de préparation du PdNS/f-CNT/SPCE et du dispositif expérimental utilisé pour les mesures de la CV effectuées dans du PBS (0,1 M, pH = 7,4) avec et sans glucose. **63**

Figure II-2 : CVs sur PdNS/SPCE (ligne noire) et PdNS/f-CNT/SPCE (ligne verte) de 0,1 M PBS (pH = 7,4) sans (A) et avec (B) 20 mM de glucose, vitesse de balayage 10 mV.s⁻¹. Toutes les expériences CV ont été réalisées après l'électrodéposition de PdNS à -0,2 V vs. SCE pendant 1000 s dans 0,05 M HClO₄ et 0,25 M H₂SO₄ contenant 1 mM Pd²⁺. **65**

Figure II-3 : LSVs enregistrés dans 0,1 M PBS (pH = 7,4) sans (ligne noire) et avec 20 mM de glucose (ligne verte) sur PdNS/f-CNT/SPCE après électrodéposition de Pd à un potentiel fixe de -0,2 (A), 0,0 V (B), et +0,4 V (C) par rapport à l'ECS pendant 300 s, vitesse de balayage 10 mV.s⁻¹. **Images MEB:** évolution de la structure morphologique du Pd, de la structure en terrasse à la structure en chou-fleur, en fonction du potentiel d'électrodéposition: (a) -0,2 V, (b) 0,0 V, et (c) +0,4 V par rapport à l'ECS. **67**

Figure II-4 : (A) **Images MEB:** évolution de la structure du Pd déposé (des clusters aux structures Pd en forme de chou-fleur) en fonction de la concentration du précurseur métallique, (a) 10 mM, (b) 20 mM, (c) 50 mM, (d) 100 mM Pd²⁺. LSVs sur PdNS/f-CNT/SPCE de 0,1 M PBS (pH = 7,4) sans (couleur noire) et en présence de 20 mM de glucose (couleur verte). Tous les LSVs ont été enregistrés après l'électrodéposition (-0,2 V vs. SCE, 300 s) du catalyseur PdNS dans une solution 0,05 M HClO₄ et 0,25 M H₂SO₄ contenant différentes concentrations (B) 10 mM, (C) 20 mM, (D) 50 mM, et (E) 100 mM de Pd²⁺. Vitesse de balayage 10 mV.s⁻¹. (F) Chronoampérogrammes sur le PdNS/f-CNT/SPCE dans la gamme de concentration 1-41 mM de glucose dans 0,1 M PBS (pH = 7,4) à un potentiel fixe de +0,3 V vs. SCE. **69**

Figure II-5 : Illustration schématique d'un mécanisme proposé d'oxydation du glucose sur le PdNS/f-CNT/SPCE dans 0,1 M PBS avec et sans glucose. **72**

Figure II-S1 : (A) Chronoampérogrammes d'électrodéposition de PdNS sous -0,2 V par rapport à la SCE pendant 1000 s dans une solution de 0,05 M HClO₄ et de 0,25 M H₂SO₄ contenant 1 mM de Pd²⁺ sur SPCE nu (ligne noire) et f-CNT/SPCE (ligne verte). (B) 1^{er} balayage, parmi cinq balayages successifs, relatif à la polarisation du SCPE modifié par PdNS et des f-CNT/SPCE enregistrés par CVs dans une solution 0,5 M H₂SO₄, vitesse de balayage 100 mV.s⁻¹. **187**

Figure II-S2 : LSVs au PdNS/f-CNT/SPCE enregistrés après l'électrodéposition de Pd à -0,2, 0,0, et +0,4 V par rapport au SCE dans du PBS 0,1 M (pH = 7,4) sans (A) et en présence de 20 mM de glucose (B). Vitesse de balayage 10 mV.s⁻¹. **187**

Figure II-S3 : Diagramme d'équilibre E-pH pour le système Pd-eau, à 25 °C, adapté de M. Pourbaix, Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solution [162], et leurs réactions théoriques et formules d'équilibre correspondantes. **189**

Figure III-1 : **Images MEB:** Evolution de la forme des métaux déposés (a à d pour PdNS et e à h pour AuNS) en fonction de la concentration en précurseurs métalliques, où les paires a-e, b-f, c-g et d-h correspondent aux concentrations de 10, 20, 50 et 100 mM, respectivement. Le dépôt électrochimique des AuNS et PdNS sur la surface des f-CNT/SPCE a été effectué dans une solution de 0,05 M HClO₄ et de 0,25 M H₂SO₄ contenant différentes concentrations de précurseurs métalliques pendant 300 s à un potentiel de dépôt constant de -0,3 V vs SCE. **88**

Figure III-2 : 1^{er} cycle, parmi cinq cycles successifs, relatif à la polarisation de f-CNT/SPCE modifiée avec (A) PdNS et (B) AuNS enregistrés par CV dans une solution de 0,5 M H₂SO₄, vitesse de balayage 100 mV.s⁻¹. LSVs enregistrés sur (C) PdNS/f-CNT/SPCE et à (D) AuNS/f-CNT/SPCE de 0.1 M PBS (pH = 7,4) contenant 20 mM de glucose, vitesse de balayage 10 mV.s⁻¹. Ampérogrammes de (E) PdNS/f-CNT/SPCE et à (F) AuNS/f-CNT/SPCE dans la gamme de concentration de glucose de 1-20 mM dans du PBS à un potentiel fixe de +0,3 V vs. SCE. Tous les LSV et ampérogrammes ont été enregistrés après l'électrodéposition de PdNS et AuNS sous -0,3 V vs SCE pendant 300 s dans une solution de 0,05 M

HClO₄ et 0,25 M H₂SO₄ contenant diverses concentrations de HAuCl₄ ou PdCl₂ (10, 20, 50, 100 mM) suivie de leur polarisation dans 0,5 M du H₂SO₄ en utilisant la CV. 91

Figure III-3 : (A) Chronoampérogrammes liés à la co-déposition électrochimique de PdAuNS sous -0,3 V vs SCE pendant 300 s dans une solution de 0,05 M HClO₄ et 0,25 M H₂SO₄ contenant différents rapports de concentration de PdCl₂ et HAuCl₄. (B) Polarisation de l'alliage déposé, Pd-Au, en utilisant la CV dans 0,5 M H₂SO₄, vitesse de balayage 100 mV.s⁻¹. (C) Réponses ampérométriques sous +0,3 V vs. SCE de Au_(x-1)Pd_xNS/f-CNT/SPCE vis-à-vis l'addition successive de glucose dans 0,1 M PBS et (D) leurs courbes de calibration correspondantes. (E) Effet des ratios Pd: Au sur les performances analytiques de l'anode envers la ROG. (F) Graphique statistique illustrant la diminution du signal ampérométrique lié à l'électro-oxydation de 5 mM de glucose sur la surface de chaque catalyseur seul (Pd ou Au) et son alliage PdAu. 94

Figure III-4 : (A) Photo et représentations schématiques de la n-EFC glucose/O₂ sans membrane équipé d'une anode PdAuNS/f-CNT/SPCE et d'une cathode à air, mettant en évidence les réactions d'oxydation/réduction électro-catalytiques qui ont lieu dans 0,1 M du PBS (pH = 7,4). (B) Courbes OCP, (C) Variation de l'OCP à la cathode et à l'anode en fonction de la concentration en glucose. (D) Courbes de polarisation et de densité de puissance à différentes concentrations de glucose (1, 5, 10, 20 mM) dans 0,1 M du PBS, pH = 7,4 et (E) Tracé de calibration de la densité de puissance de sortie en fonction de la concentration de glucose (1-20 mM) dans le n-EFC glucose/O₂. 97

Figure III-S1 : Schémas et dessins techniques utilisés pour la construction des réacteurs n-EFC imprimés en 3D: (A) réacteurs n-EFC modélisés dans le logiciel Preform de Formlabs prêts pour l'impression, (B) modèle 3D Form 2 (Formlabs, US), et (C) réacteurs n-EFC imprimés en 3D. 190

Figure III-S2 : Modification de la SPCE par dispersion de f-CNT avec des études CV dans une solution de 0,1 M KCl contenant 5 mM de [Fe(CN)₆]^{3-/4-} de la SPCE nue et de la f-CNT/SPCE à une vitesse de balayage de 100 mV.s⁻¹ et leurs images SEM correspondantes. 191

Figure III-S3 : LSVs de deux balayages anodiques successifs, enregistrés à une vitesse de balayage de 10 mV.s⁻¹ dans du PBS 0,1 M (pH = 7,4) contenant 20 mM de glucose sur (A) AuNS/f-CNT/SPCE et (B) PdNS/f-CNT/SPCE. Réponses ampérométriques sur (C) AuNS/f-CNT/SPCE et (D) PdNS/f-CNT/SPCE à l'addition successive de glucose (les courbes de calibration correspondantes sont insérées). Les mesures ampérométriques ont été enregistrées à un potentiel fixe de +0,3 V par rapport à la SCE. Toutes les mesures électrochimiques ont été réalisées après l'électrodéposition des catalyseurs métalliques dans une solution de 0,05 M HClO₄ et de 0,25 M H₂SO₄ contenant 10 mM de précurseur métallique, sous un potentiel constant de -0,3 V vs SCE pendant 300 s et une polarisation ultérieure dans du 0,5 M H₂SO₄ en utilisant la CV. 192

Figure III-S4 : (a) à (d) Polarisation par CV du catalyseur bimétallique Au-Pd co-déposé utilisant différents ratios de précurseurs métalliques dans du 0,5 M H₂SO₄, vitesse de balayage 100 mV.s⁻¹. (e) à (h) leurs images MEB correspondantes. 193

Figure III-S5 : Illustrations schématiques d'une configuration à trois électrodes basées sur (a) une cellule électrochimique conventionnelle et (b) une cathode à air à chambre unique de forme cylindrique pour la ROG et la RRO dans 0,1 M du PBS (pH 7,4) en utilisant la LSV à 10 mV.s⁻¹. Dans les deux configurations, une électrode en Pt (surface immergée de 0,25 cm²) a été utilisée comme CE, une PdNS/f-CNT/SPCE comme WE (anode) pour l'oxydation du glucose, et une SCE comme RE. Une cathode de Pt et une cathode d'air (2 cm de diamètre) ont été testées pour la RRO comme WEs. La RRO sur la cathode de Pt nécessite (a) du PBS (0,1 M) saturé en O₂, (b) contrairement à la cathode à air. 195

Figure IV-1 : (A) Schéma de la préparation des substrats anodiques en CF et en CF activé (A-CF) et de leur trempage (B) trois cycles dans une solution de dispersion conductrice de CNF utilisant le tensioactif SDBS ou le chitosan comme agents dispersants. 107

Figure IV-2 : Représentation schématique d'une procédure de fabrication d'une cathode CF à air basée sur une nouvelle méthode développée par notre groupe au laboratoire Ampère. Cette méthode implique

l'utilisation de CF comme collecteur de courant plutôt que d'un tissu de carbone standard, une solution de pulvérisation de PTFE pour fabriquer des couches de diffusion d'air en PTFE sans carbone (côté air), et un catalyseur de type Nafion-Pt/C pour la RRO (côté eau).....	108
Figure IV-3 : Fils d'argent utilisés pour préparer les électrodes Ag/AgCl en les immergeant dans une solution de 50 mM FeCl ₃ ·6H ₂ O pour former des films d'AgCl sur les fils d'argent.	109
Figure IV-4 : (A) Pipettes Pasteur en verre bouchées par un hydrogel d'agarose conducteur d'ions. (B) Refroidissement des pipettes Pasteur en verre remplies d'hydrogel à une extrémité en les immergeant dans une solution froide de KCl. (C) Fermeture de la pipette Pasteur avec du silicone et stockage dans une solution saturée de KCl.....	110
Figure IV-5 : Un schéma détaillé résumant les étapes séquentielles impliquées dans la préparation des anodes de CF et leur utilisation dans des PACMs à chambre unique de type bouteille. Les deux CFs vierges CF et CF directement traitée avec H ₂ SO ₄ concentré et thermiquement à 450 °C (A-CF) ont été utilisées comme substrats d'anode pour le revêtement CNF. Les dispersions de CNF préparées (CNF dans SDBS ou CS) ont été utilisées comme solutions d'immersion pour les CF et A-CF. Les anodes ont été utilisées dans des bouteilles PACM à chambre unique après avoir été séchées au four pour une meilleure fixation du CNF à l'intérieur du volume CF.....	111
Figure IV-6 : Photos illustrant les composants (anodes CF non modifiées/modifiées, cathodes à air à base de CF, etc.) utilisés pour l'expérimentation et la configuration de la PACM à chambre unique.	111
Figure IV-7 : La cellule électrochimique conventionnelle à trois électrodes contenant 10 mM de [Fe(CN) ₆] ^{3-/4-} dissous dans 0,1 M de KCl.....	112
Figure IV-8 : Images MEB de (A) CF vierge, (B) CF revêtue de CNF/CS, (C) A-CF revêtue de CNF/CS, (D) CF revêtue de CNF/SDBS, et (E) A-CF revêtue de CNF/SDBS.....	114
Figure IV-9 : CVs obtenus utilisant différentes surfaces d'anodes à base de CF de 10 mM [Fe(CN) ₆] ^{3-/4-} et 0,1 M KCl dans la gamme de potentiel de -1 à 1 V par rapport à Ag/AgCl. Vitesse de balayage 100 mV.s ⁻¹	115
Figure IV-10 : Les sorties de tension produites dans les PACMs équipées de différents matériaux d'anode. L'anode et la cathode de chaque système PACM ont été connectées via un circuit externe à travers une résistance de 330 Ω.....	116
Figure IV-11 : Courbes de la CV décrivant le comportement électrochimique des biofilms développés sur différentes surfaces anodiques après 11 jours (à la maturation du biofilm) de fonctionnement des systèmes PACM contenant des eaux usées avec un substrat NaAc 10 mM. Vitesse de balayage 10 mV.s ⁻¹	118
Figure IV-12 : (A) Courbes de polarisation enregistrées après 11 jours de fonctionnement (à la maturation du biofilm) de PACM à chambre unique équipées de différentes anodes à base de CF et contenant des eaux usées avec 10 mM NaAc (substrat combustible) de et (B) courbes de densité de puissance correspondantes. Vitesse de balayage dans les mesure par LSV: 10 mV.s ⁻¹	119
Figure V-1 : (a) Représentation schématique de la fabrication des cathodes à air basée sur la solution de pulvérisation de PTFE pour former des couches de diffusion d'air à base de PTFE sans carbone et comme liant dans la construction de la couche de catalyseur devant le Nafion comme standard ; (b) photo illustrant le côté catalyseur de la cathode à air ; Images MEB de la couche de catalyseur basée sur (c) CF@Pt/C-Nafion, (d) CF@Pt/C-PTFE, (e) CF@AC-Nafion, et (f) CF@AC-PTFE ; (g) image MEB du CF nu ; (h) CF@PTFE ; (i) Image MEB du côté air de la cathode à air basée sur des couches de diffusion d'air en PTFE.....	132
Figure V-2 : (A) CVs sur différents matériaux cathodiques de 50 mM PBS contenant 10 mM de [Fe(CN) ₆] ^{3-/4-} et 0.1 M KCl dans la gamme de potentiel de -400 à 900 mV vs. Ag/AgCl. Vitesse de balayage 10 mV.s ⁻¹ et (B) Graphiques de Nyquist correspondants aux valeurs d'OCP.	133
Figure V-3 : (A) Photo et représentations schématiques de la cellule électrochimique utilisée pour la RRO dans 50 mM PBS (pH = 7,4), qui est basée sur une cathode à air, (B) LSVs enregistrés à différentes cathodes à air de la RRO dans 50 mM PBS dans les gammes cathodique de potentiel allant de la valeur	

d'OCP obtenue sur chaque catalyseur à -1,4 V vs. Ag/AgCl, vitesse de balayage 10 mV.s⁻¹, et tracés de Nyquist obtenus à différentes cathodes à air de catalyseur dans 0,05 M du PBS (pH = 7,4) en appliquant la valeur de potentiel de l'OCP (C), 0 mV (D), et -300 mV vs. Ag/AgCl (E). 134

Figure V-4 : (A) Tension de sortie en fonction du temps aux bornes d'une résistance externe (R_{ext}) de 330 Ω et (B) Courbes de polarisation et de puissance du réacteur PACM contenant des eaux usées et de l'acétate de sodium à la maturation du biofilm utilisant la cathode standard Pt/C-Nafion à air. 135

Figure V-5 : (A) Photo et illustration schématique du réacteur à multi-cathodes à air amovibles. (B) densités puissance et (C) de courant en fonction de la distance entre les cathodes et l'anode du réacteur PACM contenant de l'eau usée et de l'acétate de sodium (10 mM) à la maturation du biofilm sur les surfaces anodiques et sur différents matériaux cathodiques en utilisant le réacteur à multi-cathodes amovibles. 137

Figure V-6 : (A) Les valeurs d'OCPs, (B) densités de puissance, et (C) densités de courant du réacteur PACM à multi-cathodes amovibles à la maturation du biofilm en fonction du matériau cathodique à air et du nombre d'anodes connectées à une seule cathode. Les densités de courant et de puissance sont présentées par rapport à la surface d'une seule cathode (5 cm²) puisque la surface d'une seule cathode est probablement limitante de signal de sortie de la biopile devant la surface des anodes. 139

Figure V-7 : (A) courant, (B) puissance, (C) densité de courant et (D) variation de la densité de puissance, à la maturation du biofilm électro-actif, en fonction du nombre de cathodes connectées aux anodes et du matériau cathodique à air comprenant le CF nu, le CF@Pt/C-Nafion, le CF@Pt/C-PTFE en spray, le CF@AC-Nafion et le CF@AC-PTFE utilisé dans la construction des cathodes à air. 140

Figure V-8 : (A) Estimation du coût en \$ de mWs et de mAs en fonction du matériau cathodique utilisé pour la cathode à air au stade de la maturation du biofilm anodique ; (B) Comparaison du coût estimé entre notre stratégie innovante de fabrication de cathode à air à température ambiante basée sur une solution de pulvérisation de PTFE et un feutre de carbone et la stratégie conventionnelle basée sur un tissu de carbone (CC) collecteur de courant, du Nafion (liant) et une solution de dispersion de PTFE (diffusion d'air) traitée thermiquement à 470 °C. 142

Figure V-S1 : Courbes de puissance (à droite) et de polarisation (à gauche) à la maturation du biofilm en fonction de la cathode à air basée sur le matériau cathodique et de la distance inter-électrodes entre une anode et des cathodes : (A) 1,5 cm, (B) 4,5, (C) 7,5, et (D) 9,5 cm. Les densités de courant et de puissance sont présentées ici par surface d'une anode, qui est de 1151,5 cm² (23,5 cm x 24,5 cm). Une seule anode a été connectée aux cathodes. 197

Figure V-S2 : Effet du nombre d'anodes sur la densité de puissance maximale de la PACM à la maturation du biofilm en fonction des différents matériaux cathodiques à air : (A) CF nu, (B) CF@Pt/C-Nafion, (C) CF@Pt/C-PTFE spray, (D) CF@AC-Nafion, et (E) CF@AC-PTFE spray, en connectant une cathode et en augmentant le nombre d'anodes pour évaluer le rapport de surface Anode/Cathode. Ici, les densités de puissance et de courant sont présentées par surface d'une cathode, qui est de 5 cm² (Diamètre = 2,5 cm). 198

Figure V-S3 : Effet du nombre de cathodes en fonction du matériau cathodique utilisé dans la cathode à air : (A) CF nu, (B) CF@Pt/C-Nafion, (C) CF@Pt/C-PTFE spray, (D) CF@AC-Nafion, et (E) CF@AC-PTFE spray, en connectant toutes les anodes et en augmentant le nombre de cathodes de 1 à 6 pour démontrer que cette architecture de réacteur PACM est spécifiquement conçue pour une caractérisation précise des cathodes. 199

Figure VI-1 : Dessin du réacteur PACM avec le logiciel de conception Inkscape et découpe de plexiglas par une machine de découpe laser CO₂. 148

Figure VI-2 : Illustration schématique des composants utilisés pour la construction du biocapteur PACM et photos des pièces utilisées dans l'assemblage final du biocapteur PACM (à gauche) et formes finales des biocapteurs PACMs à cathode à air à chambre unique équipés d'anodes CF et de cathodes à air après assemblage (à droite). 149

Figure VI-3 : Photos illustrant le remplissage de la PACM avec des eaux usées dégazées contenant des boues anaérobies et du NaAc comme source de carbone, à l'aide d'un pompage péristaltique. Les réacteurs PACMs, au début de l'expérimentation, ont été soumis à différentes concentrations de polluants (Pb^{2+} et NS) pour la croissance/adaptation du biofilm aux polluants.	150
Figure VI-4 : Injection du polluant ciblé (NS ou ions Pb^{2+}) dans le biocapteur PACM contenant une solution d'eau usée fraîche avec 10 mM de NaAc.....	152
Figure VI-5 : Les tensions de sortie produites pendant la croissance du biofilm sur les anodes de CF dans des PACMs fonctionnant séparément sans et avec différentes concentrations ((A) d'antibiotique NS et (B) d'ions Pb^{2+} . Les flèches roses représentent l'injection de 10 mM NaAc dans le milieu. L'anode et la cathode de chaque système PACM ont été connectées via un circuit externe à travers une résistance de 330 Ω . Les courbes de polarisation et de densité de puissance des PACMs à base de biofilms matures non adaptés et adaptés à différentes concentrations de (C) antibiotique NS ou (D) ions Pb^{2+} ont été enregistrées par LSV. Le biofilm sur l'anode CF dans tous les réacteurs PACMs a atteint sa maturité après 11 jours de fonctionnement de la PACM. Vitesse de balayage 10 $mV.s^{-1}$	154
Figure VI-6 : Configuration à trois électrodes basées sur la PACM utilisée pour les expériences de la CV.	155
Figure VI-7 : Courbes de CV sur des anodes de CF décrivant l'activités électrochimiques de biofilms matures non adaptés et adaptés à diverses concentrations (0, 0.01, 0.1, et 1 $mg.L^{-1}$) de (A) antibiotique NS ou (B) ions Pb^{2+} avec une source de carbone NaAc 10 mM. Les CV des biofilms électro-actifs sur les anodes de CF ont été réalisés 11 jours après le fonctionnement de la PACM (maturité du biofilm). Vitesse de balayage 10 $mV.s^{-1}$	156
Figure VI-8 : Effet de 60 mM (Na^+ , Cl^-), $\sigma \approx 7 mS.cm^{-2}$, sur les courants de sortie des PACM à base de biofilms non adaptés et adaptés à différentes concentrations de toxicité : (A) antibiotique NS et (B) ions Pb^{2+} . Ces expériences ont été réalisées après le processus de maturation/adaptation des biofilms dans un milieu frais avec comme substrat uniquement du NaAc.	158
Figure VI-9 : Changement dans les courants de sortie des PACMs à base de biofilms électro-actifs matures non adaptées (ligne noire) et adaptées (ligne rouge) à 1 $mg.L^{-1}$ de NS ou d'ions Pb^{2+} dans des eaux usées fraîches tamponnées avec seulement 60 mM (Na^+ , Cl^-), $\sigma \approx 7 mS.cm^{-2}$, et 10 mM NaAc. Les biofilms ont été mis au défi par des additions successives de (A) NS dans une gamme de concentration de 0,01-20 $mg.L^{-1}$ et (B) Pb^{2+} dans une gamme de concentration de 0,01-5 $mg.L^{-1}$	160
Figure VI-S1 : Courbes de la CV pour différentes périodes de croissance du biofilm sur des anodes CF décrivant le comportement électrochimique du biofilm électro-actif non adapté et adapté à différentes concentrations de (A) 0, (B) 0,01, (C) 0,1, (D) 1 $mg.L^{-1}$ d'ions Pb^{2+} dans les réacteurs PACMs. Vitesse de balayage 10 $mV.s^{-1}$	200
Figure VI-S2 : Courbes CV pour différentes périodes de croissance du biofilm sur des anodes CF décrivant le comportement électrochimique du biofilm électro-actif non adapté et adapté à différentes concentrations de (A) 0, (B) 0,01, (C) 0,1, (D) 1 $mg.L^{-1}$ d'antibiotique NS dans les réacteurs PACMs. Vitesse de balayage 10 $mV.s^{-1}$	201
Figure VI-S3 : Courbes de la CV enregistrées dans des eaux usées fraîches sans (a) et avec (b) 60 mM Na^+ , Cl^- , $\sigma \approx 7 mS.cm^{-2}$, sur différents biofilms matures déjà formés sur des anodes CF et adaptés à différentes concentrations de (A) antibiotique NS et (B) ions Pb^{2+} dans des réacteurs PACMs. Vitesse de balayage 10 $mV.s^{-1}$	202

Liste des tableaux

Tableau I-1 : Les différents types de PACs organique liquide [6,11,15,37].	18
Tableau I-2 : Les différents types de matériaux d'anode et leur comparaison.	19
Tableau I-3 : Principaux catalyseurs enzymatiques utilisés à l'anode des biopiles enzymatiques.	22
Tableau I-4 : Comparaison entre les nanozymes et les enzymes naturelles.	25
Tableau I-5 : Applications des PACs organiques liquides [6,69], HYDRIKA (https://hydreka.com)	36
Tableau I-6 : Effet des paramètres de fonctionnement de la PACM.	44
Tableau I-7 : Répertoire des polluants chimiques émergents typiques.	48
Tableau II-1 : Synthèse des paramètres analytiques des capteurs électrochimiques non enzymatiques de glucose développés pour la détection du glucose dans un environnement neutre (PBS, pH = 7,4).	70
Tableau II-2 : Comparaison des caractéristiques analytiques des PdNS/f-CNT développés comme capteurs électrochimiques non enzymatiques pour la détection du glucose dans un environnement neutre (PBS, pH = 7,4).	74
Tableau II-3 : Test de sélectivité au niveau du PdNS/f-CNT/SPCE de glucose en présence de certaines substances organiques coexistantes.	75
Tableau III-1 : Résumé des caractéristiques analytiques des piles à combustible glucose/O ₂ non enzymatiques récemment développées et fonctionnant dans un environnement neutre et alcalin.	98
Tableau IV-1 : Résumé des performances des PACMs équipées de différentes anodes en fonction de la puissance maximale et des densités de courant.	120
Tableau IV-2 : Etude comparative des performances électriques de la PACM développée, équipée d'une anode CF vierge, avec celles de PACM récemment rapportées basées sur des anodes non modifiées et modifiées.	121
Tableau V-1 : Synthèse des données de CV pour la sonde redox ferri-ferrocyanide (10 mM) à différents matériaux cathodiques dans 50 mM PBS (pH = 7,4) et 0.1 M KCl.	133
Tableau V-2 : Réponse électro-catalytique sur différents matériaux cathodiques de la RRO dans 50 mM PBS (pH = 7,4) en utilisant la LSV dans la gamme cathodique de potentiel allant des valeurs d'OCP vers -1.4 V vs. Ag/AgCl, vitesse de balayage 10 mV.s ⁻¹ .	134
Tableau V-3 : L'OCP et densités de puissance/courant du réacteur PACM amovible à multi-cathodes lors de la maturation du biofilm anodique (presque après 20 jours de fonctionnement) à différentes cathodes à air.	141

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

Les sources d'énergie sont omniprésentes. Le potentiel d'énergie se trouve dans les combustibles fossiles, dans le rayonnement du soleil, dans les forêts, dans l'eau, le vent, et même dans l'activité géologique. Notre société moderne dépend de ces formes d'énergie à de nombreux égards, notamment pour le transport, l'agriculture, la santé, l'industrie et pour différents besoins domestiques [1].

L'augmentation de la demande énergétique mondiale est étroitement liée au développement de l'économie mondiale et à la croissance démographique [2]. Il y a plus de 7 voire 8 milliards d'habitants sur la planète et 9,4 milliards sont prévus pour 2050 [3]. La croissance moyenne de la population est de 3,4 % par an et plus de 2 milliards de personnes vivent en situation de pauvreté [4]. Il est prévu que la demande mondiale d'énergie ne cesse de croître au cours des deux prochaines décennies en raison de l'économie et de la population.

Le charbon et le gaz naturel restent la principale source d'énergie pour la production d'électricité (62,4 %). En outre, la consommation mondiale d'énergie primaire en 2015 a atteint 552,2 EJ, ce qui équivaut à 13 147 Mtep, soit une augmentation de 20,2 % par rapport à 2005 [5]. D'autre part, les combustibles fossiles ont soutenu l'industrialisation et la croissance économique des pays au cours du siècle dernier, mais il est clair qu'ils ne peuvent pas soutenir indéfiniment une économie mondiale. La quantité de combustible fossile stockée dans les réservoirs souterrains a diminué rapidement en raison de la consommation de masse.

Par ailleurs, il a été constaté que l'utilisation massive de combustibles fossiles entraînait deux problèmes majeurs : i) le dioxyde de carbone (CO_2) généré par la combustion des carburants fossiles s'accumule dans l'air, ce qui entraîne l'effet de serre et le réchauffement de la planète ; ii) l'infrastructure énergétique conventionnelle basée sur le pétrole a provoqué des guerres et des instabilités, notamment dans les régions où se trouvent ces ressources [6].

Il est indispensable de convertir les systèmes énergétiques à des sources d'énergie alternatives, durables, propres et compétitives en matière de coût [7]. Des nouvelles sources capables de produire ou de convertir de l'énergie à partir de sources aussi renouvelables que possible et devraient inclure une "nature distribuée" au lieu d'une puissance centralisée [6]. Les énergies renouvelables suscitent un grand intérêt et une production croissante [8,9]. Par exemple, il est prévu que la production mondiale d'électricité à partir d'énergies renouvelables atteigne 25 % en 2040, tandis que la part des centrales au charbon diminuerait à 36 % [8]. Les énergies

renouvelables ont un taux de croissance annuel moyen de 2,5 % [8]. Parmi les procédés de conversion de l'énergie, les piles à combustible semblent prometteuses en raison de leurs propriétés exceptionnelles. De par son principe, une pile à combustible transforme l'énergie chimique d'un combustible (hydrogène, alcool léger, hydrocarbures par exemple) en énergie électrique et en chaleur. Ces systèmes électrochimiques promettent une énergie durable, une conversion et un stockage efficaces de l'énergie, un respect de l'environnement, une réduction des émissions de gaz à effet de serre et une économie raisonnable [10].

Les piles à combustible liquide (PACs liquide) sont l'un des types de piles à combustible (PACs) les plus prometteurs en raison de leur haute densité énergétique, de leur structure simple, de leur petite cartouche de combustible, de leur recharge instantanée et de leur facilité de stockage et de transport [11]. Actuellement, les PACs organique liquide font l'objet d'études approfondies en raison de leurs avantages par rapport aux PACs employant des combustibles gazeux telles que les PACs à hydrogène (*HFCs, Hydrogen Fuel Cells*) [6]. Les HFCs, qui utilisent l'hydrogène comme combustible, sont considérées comme un type de PAC pionnier qui donne de bons résultats dans de nombreuses applications, comme l'industrie automobile. En revanche, l'hydrogène doit généralement être stocké sous haute pression pendant son fonctionnement. Cela peut entraîner des accidents tels que des explosions si l'hydrogène n'est pas géré correctement, et c'est le principal problème de sécurité lié aux PACs liquide. De plus, l'hydrogène est hautement inflammable et pose des problèmes de transport et de sécurité [12]. De ce fait, les PACs liquide apparaissent comme un type alternatif de PACs en raison de leur facilité d'opération et de la facilité de stockage des combustibles liquides [12,13].

Par ailleurs, les dispositifs fonctionnant avec des batteries lithium-ion ne sont pas adaptés à une utilisation dans des endroits éloignés du réseau électrique, alors que les PACs liquide peuvent produire de l'énergie sans besoin d'alimentation électrique [14]. Dans les PACs liquide, le combustible liquide (ex : alcools, éthylène glycol, acide formique, etc.) est acheminé directement vers l'anode, où se produit une réaction d'oxydation, tandis que l'air ou l'oxygène est envoyé vers la cathode pour assurer la réaction de réduction. Les ions chargés passent à travers l'électrolyte, et les électrons se déplacent via un circuit externe.

Outre la production d'énergie électrique, le potentiel d'utilisation des PACs liquide en tant que capteurs électrochimiques auto-alimentés (*SPSs, Self-powered Sensors*) a récemment été démontré. Dans cette application, l'énergie collectée du combustible liquide est utilisée comme un signal de détection de différentes espèces biochimiques [15,16]. Cette nouvelle génération

de capteurs électrochimiques pourrait répondre aux besoins de surveillance et d'analyse environnementales. Par exemple, une nouvelle génération de PACs liquide appelée Piles à Combustible Microbiennes (PACMs) est proposée comme capteur de molécules organiques et de polluants dans différents milieux (eaux de surface, eaux usées, sols, sédiments...). La PACM utilise les bactéries présentes dans les matrices environnementales comme biocatalyseurs pour produire de l'électricité à partir de l'oxydation de la matière organique présente dans ces mêmes milieux [17]. L'énergie électrique fournie par la PACM est proportionnelle à la concentration des molécules organiques dégradées par les bactéries et ce signal faiblit en présence de molécules polluantes à mêmes d'inhiber l'activité bactérienne. Le développement de la technologie des PACMs s'intéresse particulièrement aux problèmes liés à l'assainissement des eaux usées dans les stations d'épuration.

En effet, les eaux usées sont les principales causes de la pollution environnementale des eaux de surface et des eaux souterraines [18]. Les techniques de traitement des eaux usées conventionnelles ne sont pas en mesure de répondre aux besoins croissants en matière d'assainissement de l'eau dus à l'évolution rapide du monde. Simplement parce qu'elles sont gourmandes en énergie et en coûts. Dans la plupart des régions du monde, les systèmes actuels de traitement des eaux usées sont principalement basés sur le processus bien établi des boues activées. Bien que le procédé à boues activées produise des résultats supérieurs avec des temps de traitement rapides, le procédé est gourmand en produits chimiques et en énergie et nécessite des investissements et une exploitation/maintenance élevés [19]. De plus, ce procédé nécessite une aération qui peut représenter jusqu'à 75 % des coûts énergétiques des stations d'épuration des eaux usées (STEPs), tandis que le traitement et l'élimination des boues peuvent représenter jusqu'à 60 % des coûts d'exploitation totaux. Les États-Unis dépensent environ 25 milliards de dollars par an pour le traitement des eaux usées domestiques, et 300 milliards de dollars supplémentaires sont nécessaires pour améliorer les installations de traitement publiques [20]. Un traitement classique des eaux usées nécessite environ $0,5\text{--}2 \text{ kWh}\cdot\text{m}^{-3}$, ce qui dépend du processus et de la composition des eaux usées. Toutefois, il est intéressant de noter qu'elles contiennent une énergie environ 3 à 10 fois l'énergie nécessaire pour les traiter [21]. L'énergie enfermée dans les eaux usées est principalement présente sous trois formes : i) la matière organique ($\sim 1,79 \text{ kWh}\cdot\text{m}^{-3}$) ; ii) éléments nutritifs tels que l'azote, le phosphore ($\sim 0,7 \text{ kWh}\cdot\text{m}^{-3}$) ; iii) énergie thermique ($\sim 7 \text{ kWh}\cdot\text{m}^{-3}$) [22]. Par conséquent, il existe un réel besoin de développer des systèmes bio-électrochimiques pour convertir cette énergie chimique en énergie électrique pour couvrir une partie ou l'ensemble du besoin énergétique des stations de

traitement [21]. La technologie des PACMs, pourrait aider les stations d'épuration à devenir largement autosuffisantes en énergie en convertissant la matière organique présente dans les eaux usées en énergie électrique. La PACM est un système électrochimique qui utilise les bactéries présentes dans les eaux usées comme biocatalyseurs pour produire de l'électricité à partir de l'oxydation de la matière organique [17].

Les activités anthropiques telles que l'exploitation minière, l'agriculture et les activités urbaines continuent à polluer l'environnement et les ressources en eau avec un large éventail de contaminants chimiques (métaux lourds, hydrocarbures, pesticides, antibiotiques, perturbateurs endocriniens, etc.) [23]. D'autre part, le traitement biologique classiquement employé dans la plupart des STEPs n'assure pas l'élimination de ces contaminants récalcitrants, qui sont des composés non biodégradables. De plus, un rejet de déchets hautement toxiques peut perturber les processus biologiques traditionnels des STEPs. Ainsi, un long délai de rétablissement des STEPs peut survenir après les chocs de toxicité. La surveillance en temps réel de la qualité de l'eau joue donc un rôle crucial dans la fourniture d'une eau usée sûre et dans le bon fonctionnement des STEPs. Les biocapteurs auto-alimentés basés sur la plateforme PACM ont récemment fait l'objet d'une attention croissante [24]. En effet, le courant/tension de sortie de la PACM est directement lié au métabolisme des bactéries électrogènes (*EAB*, *Electrochemically Active Bacteria*) colonisant la surface anodique (biofilms anodiques) [25]. Les PACMs ont l'avantage d'être à la fois des biocapteurs auto-alimentés et des outils pour le traitement des eaux usées. Le signal de sortie est utilisé donc pour la surveillance de la biotoxicité (Police de l'eau) et permet de garantir, grâce à l'alerte précoce, un fonctionnement sécurisé des STEPs.

C'est dans ce contexte que ce travail de thèse a été menée. Ce manuscrit est structuré en six chapitres qui sont les suivants :

Chapitre I : cette partie du manuscrit aborde une synthèse bibliographique, qui a portée sur les aspects fondamentaux des systèmes généraux de piles à combustible organiques. Elle couvre dans un premier temps les principes de fonctionnement et les caractéristiques théoriques et réelles des PACs liquide, ainsi que les principaux types de combustibles organiques utilisés. Ce chapitre apporte également un descriptif des piles abiotiques à glucose et des biopiles à base des eaux usées, leurs principes de fonctionnement, ainsi que leurs applications comme (bio)capteurs autoalimentés.

Chapitre II : ce chapitre présente un nouveau capteur non enzymatique à base de nanotubes de carbone fonctionnalisés (f-CNT), comme support conducteur, et des nanostructures de palladium en forme de chou-fleur (PdNS) pour la catalyse de la réaction d'électro-oxydation du glucose (ROG) en milieu neutre (pH = 7,4). Plusieurs paramètres affectant la morphologie, la structure et les propriétés catalytiques du PdNS pour la ROG, tels que la concentration du précurseur PdCl₂ et les conditions d'électrodéposition, ont été investigués au cours de cette étude. Le comportement électrochimique de l'électrode de carbone sérigraphiée (SPCE) modifiée avec du nanocomposite PdNS/f-CNT a été caractérisé par voltampérométrie cyclique (CV), voltampérométrie à balayage linéaire (LSV) et ampérométrie vis-à-vis de la ROG. Ce chapitre décrit une corrélation entre la morphologie, la structure et l'activité électro-catalytique du catalyseur PdNS.

Chapitre III : ce chapitre décrit le développement d'une première pile à combustible non enzymatique (n-EFC) glucose/O₂ basée sur la technologie des cathodes à air. L'anode est une SPCE modifiée avec des f-CNTs et des nanostructures d'un alliage Pd-Au en forme de chou-fleur (PdAuNS). Le comportement électrochimique des électrodes PdNS/f-CNT/SPCE, AuNS/f-CNT/SPCE et PdAuNS/f-CNT/SPCE vis-à-vis de la ROG a été étudié par CV, LSV et ampérométrie. La cathode pour l'électro-réduction de l'oxygène est une cathode à air qui est composée d'un tissu de carbone fonctionnalisé avec une couche catalytique à base de Pt. Les deux électrodes ont ensuite été assemblées dans une n-EFC à chambre unique sans membrane, dotée d'une architecture innovante.

Chapitre IV : ce chapitre porte sur l'étude de l'impact du traitement thermique et chimique sur les performances de production d'énergie du feutre de carbone (FC) comme matériau d'anode dans les PACMs. Le matériau FC vierge a donc été soumis à différentes méthodes de traitement classiquement employées pour améliorer les propriétés de surfaces des matériaux carbonés. Ainsi, les propriétés du CF vierge ont été comparées avec celles de CF traités chimiquement à l'acide et thermiquement à 450 °C (A-CF) puis fonctionnalisés avec des nanofibres de carbone (CNF) par un simple trempage dans deux différentes dispersions aqueuses de CNF. Un agent tensioactif à base de dodécylbenzène sulfonate (SDBS) et un biopolymère, le chitosan (CS), ont été utilisés comme deux agents dispersants des CNF. Les résultats obtenus montrent une meilleure performance du FC vierge (sans traitement) comme matériau d'anode en comparaison avec le FC traité.

Chapitre V : ce chapitre décrit une nouvelle méthode de fabrication de cathodes à air à base de FC assistée par une fonctionnalisation des électrodes avec un aérosol au PTFE (spray PTFE). Cette méthode de fonctionnalisation permet de fixer les catalyseurs sur la surface exposée à l'électrolyte et de déposer des couches hydrophobes de diffusion gazeuse sur la surface de cathode exposée à l'air, de manière simple, rapide et reproductible sans aucun traitement thermique. Les méthodes de caractérisation physique et électrochimique, notamment la microscopie électronique à balayage (MEB), la LSV et la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS), ont été utilisées pour analyser les caractéristiques morphologiques et électrochimiques des cathodes obtenues. Une nouvelle architecture de réacteur PACM à chambre unique basée sur des multi-cathodes amovibles, a été utilisée pour caractériser facilement et rapidement les performances électro-catalytiques des différentes structures de cathodes dans des conditions de limitation des performances par la cathode.

Chapitre VI : ce dernier chapitre décrit les résultats d'une étude menée pour utiliser des PACMs comme biocapteurs bactériens autoalimentés afin de détecter des polluants toxiques dans les eaux usées. La possibilité d'améliorer la sélectivité et la sensibilité de ces biocapteurs a été explorée en analysant la réponse de biofilms anodiques non-adaptés et adaptés aux polluants ciblés. Ainsi, des biofilms électro-actifs ont été cultivés sur des électrodes en FC vierge en absence et en présence des polluants cibles, afin d'obtenir des biofilms anodiques non-résistants et résistants à ces substances toxiques. Les ions Pb^{2+} et l'antibiotique sulfate de néomycine (NS) ont été choisis comme deux modèles de polluants toxiques et ont été utilisés à différentes concentrations pendant la croissance des biofilms anodiques des PACM. Les résultats obtenus indiquent l'impact de la toxicité des molécules polluantes sur la croissance des biofilms et sur leurs performances de production d'énergie et biodétéction.

Enfin, une conclusion générale et les perspectives de travaux futurs découlant de ces travaux de recherche sont présentées à la fin du manuscrit.

CHAPITRE I

REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

Cette partie du manuscrit aborde une synthèse bibliographique, qui a portée sur les aspects fondamentaux des systèmes généraux de piles à combustible organiques. Elle couvre dans un premier temps les principes de fonctionnement et les caractéristiques théoriques et réelles des PACs liquide, ainsi que les principaux types de combustibles organiques utilisés. Ce chapitre apporte également un descriptif des piles abiotiques à glucose et des biopiles à base des eaux usées, leurs principes de fonctionnement, ainsi que leurs applications comme (bio)capteurs autoalimentés.

I. Introduction

Le monde entier s'intéresse de près à l'évaluation et à la mise en œuvre de sources d'énergie alternatives [26]. De nouveaux procédés doivent être développés afin de convertir l'énergie à partir de sources aussi renouvelables que possible [6]. Parmi les technologies de conversion de l'énergie, les piles à combustible semblent prometteuses en raison de la possibilité de convertir directement de l'énergie chimique en énergie électrique. En effet, une pile à combustible transforme l'énergie d'un combustible (hydrogène, alcool léger, hydrocarbures, ...) en électricité.

Actuellement, les PACs liquide direct (*DLFCs, Direct Liquid Fuel Cells*) font l'objet d'études approfondies en raison de plusieurs avantages (temps de recharge court, simplicité du stockage d'énergie, facilité de transport, etc.) par rapport aux PACs à membrane à l'hydrogène (*PEMFCs, Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells*) [6]. Pour les applications portables, les PACs liquide sont très pratiques car ils fournissent une densité de puissance de 5 à 10 fois supérieure à celle des batteries avec une plus longue durabilité. Les PACs liquide constituent une grande classe qui comprend divers types de piles à combustible qui dépendent des combustibles et des catalyseurs utilisés dans le fonctionnement de la pile. Cependant, comme pour les PEMFCs le principal inconvénient de cette technologie de piles à combustible est le coût élevé des catalyseurs. Généralement, les matériaux catalytiques utilisés à l'anode et cathode des PACs liquide souffrent d'une faible activité ou d'une sélectivité insuffisante vis-à-vis des réactifs. Bien que le Pt soit le catalyseur le plus actif pour l'oxydation des combustibles organiques, les sous-produits de la réaction empoisonnent sa surface catalytique. Certaines alternatives ont été développées pour réduire les problèmes liés aux catalyseurs à base de Pt. Il s'agit notamment de réduire la quantité de Pt en améliorant la répartition du catalyseur ou en utilisant des structures cœur-coquille, d'ajuster la structure électronique du catalyseur en ajoutant des adatoms à la surface du cristal, d'allier le Pt à d'autres métaux, ou de remplacer le Pt par des matériaux moins coûteux [27]. A ce jour, les alcools sont les combustibles les plus utilisés dans les PACs liquide, notamment le méthanol et l'éthanol. Il existe également des types de PAC liquide dans lesquels les acides et les glycols sont utilisés comme combustibles [11].

Les piles à combustible à méthanol liquide sont le type le plus étudié parmi les PACs liquide. En effet, le méthanol présente une bonne activité électrochimique et faible coût, ce qui font de lui un combustible liquide apprécié. Toutefois, le caractère légèrement toxique du méthanol présente un inconvénient dans son utilisation comme combustible [11]. L'éthanol est un

combustible organique qui n'a aucun effet toxique et qui est facilement accessible. De plus, il est possible d'atteindre une densité de puissance élevée avec les piles à combustible à l'éthanol. Par contre, le passage de l'éthanol à travers la membrane par diffusion est un inconvénient et diminue les performances de cette technologie de PAC liquide. L'acide formique (AF) permet également l'obtention d'une densité de puissance élevée dans les PACs liquide. Toutefois, il existe le facteur important qui limite les performances des piles à combustible à AF est la formation d'intermédiaires contenant du -CO pendant de la réaction d'oxydation de l'AF, et qui empoisonnent les catalyseurs en Pt. Le glucose est un autre combustible organique intéressant qui a une densité énergétique théorique (4430 W.h.kg^{-1}) proche de celle du méthanol (6100 W.h.kg^{-1}) [28]. De plus, le glucose présente l'avantage d'être naturellement abondant, non toxique, simple à stocker et facile à produire [29–32]. La matière organique des eaux usées est également un gisement d'énergie chimique qui peut être exploité comme combustible pour la production d'énergie électrique dans les PACs liquide.

Les PACMs est une nouvelle génération de PACs liquide qui utilise les bactéries présentes dans les eaux usées comme biocatalyseurs pour produire de l'électricité à partir de l'oxydation de la matière organique dissoute dans ces effluents [17]. La technologie des PACMs est actuellement étudiée pour aider les stations d'épuration à réduire leur consommation d'énergie et leur coût du traitement des eaux usées.

II. Les piles à combustibles organiques

II.1. Principe de base d'une pile à combustible

En 1839, Grove and Schoebein décrivent pour la première fois des piles à combustible (PAC) à dihydrogène-dioxygène [33,34]. Ce système de pile H_2/O_2 est toujours étudié et utilisé dans certaines applications. Une PAC est une pile électrochimique voltaïque ou galvanique qui convertit directement l'énergie chimique en énergie électrique à travers des réactions d'oxydoréduction spontanées. Il s'agit donc d'une réaction d'oxydation qui se produit à l'anode et d'une réaction de réduction qui intervient à la cathode impliquant un flux d'électrons dans le circuit électrique externe qui relie les deux électrodes produisant de l'énergie électrique. Généralement, une membrane échangeuse d'ions sépare le compartiment anodique du compartiment cathodique ne laissant passer que certains ions pour assurer l'électroneutralité des charges entre les deux compartiments. Les demi-réactions d'oxydoréduction et la réaction globale impliquées dans le fonctionnement d'une PAC à H_2 sont données ci-dessous. Le schéma simplifié de la pile unique d'une PAC à H_2 est également présenté à la **Figure I-1**.

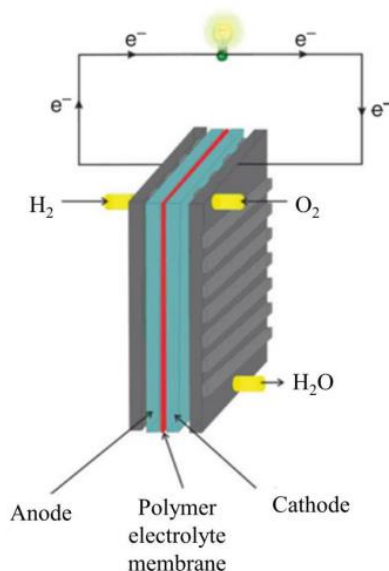
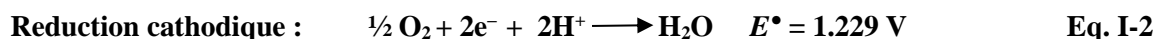
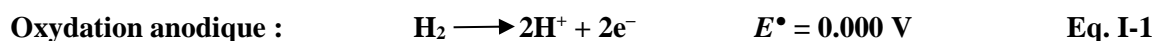


Figure I-1 : Représentation schématique du principe de fonctionnement des piles à combustible hydrogène-oxygène classique [35].

Les potentiels donnés pour les demi-réactions sont des potentiels de réduction standards (vs. SHE) et la tension de la pile (force électromotrices) est calculée par l'équation : $E^\circ_{pile} = E^\circ_{cathode} - E^\circ_{anode} = 1,229 - 0 = 1,229 \text{ V}$. Ainsi, la tension théorique standard à 25 °C et dans des conditions atmosphériques est d'environ 1,23 V pour une PEMFC H₂/O₂ [36].

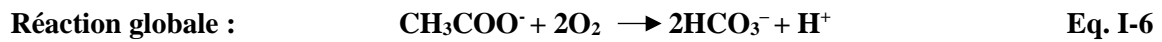
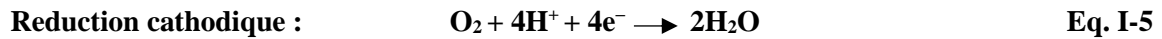
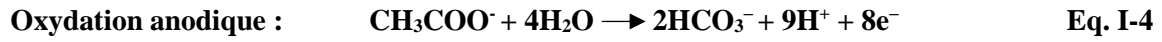
Ce principe de base des piles à combustible s'applique à toutes les piles à combustible, y compris les PACs liquide.

II.2. Caractéristiques théoriques des piles à combustibles organiques

Les caractéristiques électriques des piles à combustible organique seront décrites dans cette partie en utilisant comme modèle de combustible anodique l'acétate (CH₃COO⁻) et le dioxygène (O₂) comme oxydant pour la réaction de réduction à la cathode. Ce choix de molécules redox est justifié par son utilisation avec le glucose dans les deux technologies de PACs liquide étudiées dans ce travail de thèse. Toute l'étude théorique et thermodynamique des

PACs liquide dans cette partie sera donc faite en utilisant l'acétate comme modèle représentant toute la matière organique oxydable à l'anode dans les PACs organique liquide.

La réaction exploitée dans le fonctionnement des PAC au niveau de l'anode est l'oxydation de l'acétate (**Eq. I-4**), et au niveau de la cathode, la réduction du dioxygène (**Eq. I-5**).



Le maximum d'énergie électrique récupérable de l'équation bilan (**Eq. I-6**) des deux demi-réactions, correspond à la variation de l'enthalpie libre (**Eq. I-7**).

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \text{Eq. I-7}$$

Avec

ΔG variation de l'enthalpie libre (Joule.mole⁻¹),

ΔH variation d'enthalpie (Joule.mole⁻¹),

ΔS variation d'entropie (Joule.K⁻¹),

T température (K).

L'enthalpie libre (ΔG) de la réaction bilan peut être déduite de la tension théorique maximale de la pile à partir de l'**Equation I-8**.

$$\Delta G = -nF\Delta V_{\max} \quad \text{Eq. I-8}$$

Avec

ΔV_{\max} tension théorique maximale de la pile bactérienne (V),

n nombre d'électrons échangés dans l'équation bilan,

F constante de Faraday (96485,33 C.mole⁻¹).

Ainsi, en supposant que la production d'énergie de la PAC est limitée par la réaction d'oxydation à l'anode, il est possible d'estimer la densité d'énergie d'un combustible organique en déterminant l'enthalpie libre de la réaction bilan pour la concentration envisagée du combustible. Cette densité d'énergie est souvent exprimée en Wh par litre de combustible

liquide (Wh.L^{-1}) et dépend du produit de solubilité du combustible organique s'il nécessite une dissolution dans un solvant liquide.

- **La tension théorique maximale de la PAC organique**

La tension maximale de la pile bactérienne est fixée par le potentiel d'équilibre redox des demi-réactions à l'anode et à la cathode (**Eq. I-9**).

$$\Delta V_{\max} = E_{\text{eq,c}} - E_{\text{eq,a}} \quad \text{Eq. I-9}$$

Avec

$E_{\text{eq,c}}$ potentiel de la cathode à l'équilibre (V/ENH),

$E_{\text{eq,a}}$ potentiel de l'anode à l'équilibre (V/ENH).

Le potentiel de chaque électrode à l'équilibre est donné par l'équation de Nernst (**Eq. I-10**):

$$E_{\text{eq}}(\text{Ox/red}) = E^{\circ}(\text{Ox/red}) + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} \quad \text{Eq. I-10}$$

Avec

E_{eq} potentiel d'électrode à l'équilibre (V/ENH),

E° potentiel standard du couple Ox/Red (V/ENH),

$[\text{Ox}]$ concentration de l'oxydant (mole.L^{-1}),

$[\text{Red}]$ concentration du réducteur (mole.L^{-1}),

R constante universelle des gaz parfaits ($8,31 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$).

La pression partielle du dioxygène à la surface des cathodes à 25°C est estimée à 0,2 atm. A pH neutre ($\text{pH} = 7$), le potentiel d'équilibre théorique de la cathode est de 1,229 V/ENH. Le potentiel d'équilibre théorique de l'anode est de -0,269 V/ENH à pH neutre, à 25°C et pour une concentration d'acétate de 5 mM (concentration souvent utilisées en laboratoire pour étudier les PACM) [37]. Dans ces conditions, la tension théorique maximale d'une PAC à acétate est de 1,101 V et le maximum d'énergie récupérable (ΔG) est 236 Wh (soit 849 KJ) par mole d'acétate. La réaction globale entre l'acétate et l'oxygène est spontanée (favorable dans le sens direct) puisque l'énergie libre des produits est inférieure à celle des réactifs.

- **Le courant anodique maximal de la PAC organique**

Dans le cas où la cinétique de la réaction d'oxydation de l'acétate par le catalyseur anodique est limitante dans le fonctionnement de la pile, la puissance électrique produite est dépendante du courant anodique. Ce dernier dépend de la densité du catalyseur anodique. Ainsi la densité de courant maximale fournie par l'anode est exprimée par l'**Equation I-11**.

$$j_{\max} = r_{\max} X n F \quad \text{Eq. I-11}$$

Avec

j_{\max} densité de courant maximale ($A.cm^{-2}$),

X densité de catalyseur par unité de surface ($mole.cm^{-2}$),

r_{\max} taux maximal de consommation du substrat par unité de surface d'électrode ($mole.cm^{-2}.s^{-1}$).

Il est possible d'estimer le taux maximal de consommation de combustible par unité de catalyseur en utilisant la densité du catalyseur sur la surface de l'électrode.

Par exemple, dans les PACM, il a été déterminé que le taux maximal de consommation d'acétate par une bactérie est d'environ $2,30 \cdot 10^{-13} mol.cell^{-1}.jour^{-1}$ [38].

- **La puissance électrique théorique maximale d'une PAC organique**

A partir des valeurs de la tension théorique maximale et de la densité de courant théorique maximale, il est possible de déterminer la densité de puissance théorique maximale d'une PAC organique. Par exemple, la densité de puissance théorique maximale d'une PACM est comprise entre $1 W.m^{-2}$ pour une monocouche de bactéries électro-actives, et plusieurs centaines de $W.m^{-2}$ pour une épaisseur de biofilm de plusieurs centaines de micromètres. La puissance générée par une PAC organique peut être définie par l'**Equation I-12**.

$$P_{\max} = \Delta V . I \quad \text{Eq. I-12}$$

Avec

P puissance électrique de PAC organique (W),

ΔV tension de la PAC organique,

I intensité de courant de la PAC organique (A).

II.3. Caractéristiques réelles des PACs organique

Afin de déterminer la puissance électrique maximale réelle d'une PAC organique, une courbe de polarisation est tracée expérimentalement en mesurant la tension entre la cathode et l'anode pour différentes intensités de courant débitées. Cette mesure est réalisable simplement en reliant les électrodes via une résistance externe variable et en branchant un voltmètre aux bornes (**Figure I-2A**). Le maximum de tension mesurable entre les deux électrodes est obtenu pour un courant nul à circuit ouvert (avec une résistance externe infinie). En réduisant la valeur de la résistance externe, la PAC débite du courant (**Figure I-2B**). En diminuant la résistance, l'intensité du courant augmente et la tension chute. Le courant maximal est obtenu à circuit fermé (avec une résistance externe nulle) pour une tension nulle.

La courbe de polarisation permet d'identifier les différentes pertes d'énergie de la PAC en fonctionnement. Les pertes d'énergie, appelées surtension et notés η , sont la cause des différences entre les performances théoriques et réelles des PACs organiques. La surtension représente l'écart entre le potentiel théorique de l'électrode à l'équilibre et son potentiel à courant non nul (**Eq. I-13**).

$$\eta = E - E_{eq} \quad \text{Eq. I-13}$$

Avec

E potentiel mesuré de l'électrode (V/ENH),

E_{eq} potentiel de l'électrode à l'équilibre (V/ENH).

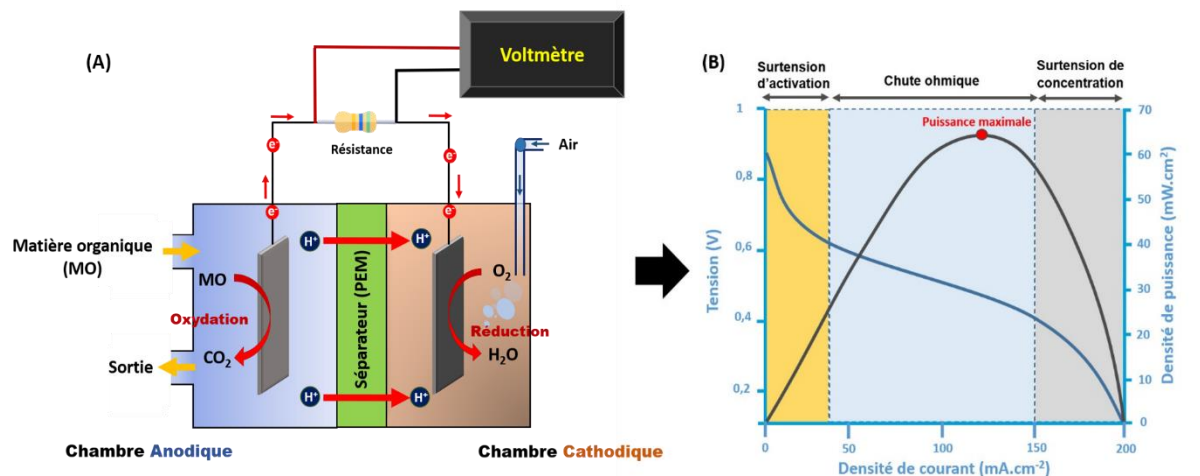


Figure I-2 : (A) : Représentation schématique d'une PAC organique ; (B) : Courbe de polarisation d'une PAC organique.

Trois types de surtensions sont généralement identifiées dans une PAC en fonctionnement : la surtension d'activation, la résistance ohmique et la surtension de concentration.

- **Surtension d'activation**

La surtension d'activation est une perte d'énergie due à l'activation énergétique des réactions redox à la surface des électrodes. Elle apparaît dans la première zone de la courbe de polarisation aux faibles intensités de courant lorsque le transfert de masse n'est pas limitant. Cette perte d'énergie est associée à la cinétique de transfert d'électrons aux interfaces des électrodes et peut être réduite en améliorant les propriétés catalytiques de ces interfaces. Les travaux de recherche visent donc à améliorer les performances des catalyseurs anodiques en enrichissant la surface de l'anode en matériaux très conducteurs (ex : nanomatériaux carboniques) afin de réduire la surtension anodique (η_a). Différents catalyseurs sont également étudiés pour optimiser les propriétés électro-catalytiques des cathodes et réduire la surtension cathodique (η_c).

- **Chute ohmique**

La chute ohmique, notée η_{ohm} , représente les pertes dues à la résistance des connexions et à la résistance du milieu entre l'anode et la cathode. Elle dépend donc de la conductivité des matériaux d'électrodes utilisés et de la conductivité des milieux testés ainsi que de la distance entre l'anode et la cathode. Dans le cas des PACs organiques à deux compartiments, la chute ohmique dépend également de la conductivité des membranes ioniques échangeuses d'ions. Ainsi, les développements menés en recherche visent à optimiser l'architecture des PAC

organique et la conductivité des différents éléments qui la composent (électrodes, connectiques, membrane...) pour minimiser sa résistance totale. La chute ohmique intervient dans la deuxième zone de la courbe de polarisation pour des densités de courant moyennes. Ces pertes obéissent à la loi d'Ohm (**Eq. I-14**).

$$\eta_{\text{ohm}} = R.I \quad \text{Eq. I-14}$$

Avec

R résistance interne de la PAC organique (Ω),

I intensité du courant générée par la PAC (A).

- **Surtension de concentration**

Généralement, la réaction électrochimique à la surface de l'électrode est composée d'une série d'étapes au cours desquelles une espèce oxydée dissoute, **A**, se transforme en sa forme réduite, **B**, en solution ou vice-versa dans le cas de l'oxydation, comme le montre la **Figure I-3**.

La surtension de concentration, notée η_{conc} , représente les pertes dues au transfert de masse des réactifs vers les électrodes. La minimisation de ses pertes nécessite la maximisation du transfert des substrats (acétate) vers l'anode et la diffusion du O_2 vers la cathode, ce qui peut être obtenu au travers de l'optimisation de l'architecture de la PAC organique et de ses paramètres de fonctionnement. La surtension de concentration apparait dans la troisième zone de la courbe de polarisation pour des intensités de courant élevées. Dans ce régime, la cinétique de transfert électronique est plus rapide que la vitesse de transfert de masse, ce qui ne permet pas d'alimenter les surfaces des électrodes en réactifs au même débit que les électrons.

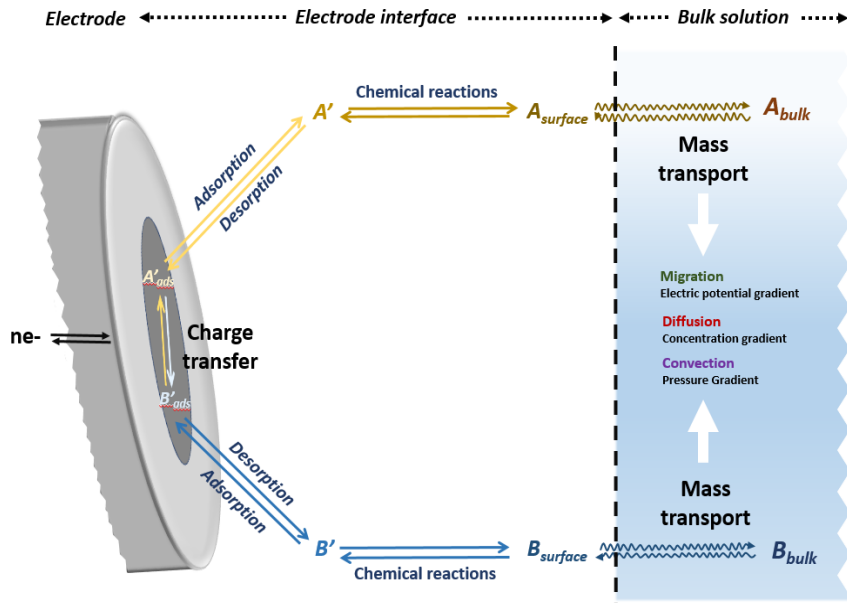


Figure I-3 : Processus décrivant les réactions générales ayant lieu à la surface de l'électrode.

Ainsi, la tension mesurée de la PAC organique peut être exprimée en fonction de la tension théorique et des différentes surtensions responsables des pertes d'énergie (**Eq. I-15**).

$$\Delta V_{\text{mesurée}} = (E_{\text{eq,c}} - \eta_c) - (E_{\text{eq,a}} - \eta_a) - \eta_{\text{ohm}} - \eta_{\text{conc,a}} \quad \text{Eq. I-15}$$

II.4. Les principaux types de combustibles organiques

Dans une "course aux combustibles", de nombreux combustibles liquides puis de nombreuses PACs liquide ont été proposés. Les alcools, tels que le méthanol et l'éthanol, sont les combustibles les plus courants des PACs liquide. Les combustibles non alcooliques, tels que l'acide formique, diméthyléther, l'hydrazine, glucose, l'ammoniac-borane et le borohydrure de sodium, peuvent également être utilisés dans les PACs liquide. Le **Tableau I-1** présente les combustibles couramment utilisés dans les PACs liquide, les réactions électrochimiques correspondantes, les potentiels d'électrode théoriques standard et les valeurs de densité énergétique, respectivement.

Tableau I-1 : Les différents types de PACs organique liquide [6,11,15,37].

Combustible	Réactions (A : anode, C : cathode, O : totale)	Potentiel théorique standard, E° (V)	Densité énergétique
Méthanol	A: $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^-$ C: $6\text{H}^+ + 6\text{e}^- + 3/2\text{O}_2 \rightarrow 3\text{H}_2\text{O}$ O: $\text{CH}_3\text{OH} + 3/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,213	4820 Wh/L
Ethanol	A: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CO}_2 + 12\text{H}^+ + 12\text{e}^-$ C: $12\text{H}^+ + 12\text{e}^- + 3\text{O}_2 \rightarrow 6\text{H}_2\text{O}$ O: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	1,145	6280 Wh/L
1-Propanol	A: $\text{C}_3\text{H}_8\text{OH} + 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{CO}_2 + 18\text{H}^+ + 18\text{e}^-$ C: $18\text{H}^+ + 18\text{e}^- + 9/2\text{O}_2 \rightarrow 9\text{H}_2\text{O}$ O: $\text{C}_3\text{H}_8\text{OH} + 9/2\text{O}_2 \rightarrow 3\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	1,130	7347 Wh/L
2-Propanol	A: $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH} + 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{CO}_2 + 18\text{H}^+ + 18\text{e}^-$ C: $18\text{H}^+ + 18\text{e}^- + 9/2\text{O}_2 \rightarrow 9\text{H}_2\text{O}$ O: $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH} + 9/2\text{O}_2 \rightarrow 3\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	1,122	7080 Wh/L
Glucose	A: $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_7 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ C: $1/2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ O: $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$	1,179	4430 Wh/kg
Acétate Comme combustibles dans la PACM	A: $\text{CH}_3\text{COO}^- + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HCO}_3^- + 9\text{H}^+ + 8\text{e}^-$ C: $2\text{O}_2 + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow 4\text{H}_2\text{O}$ O: $\text{CH}_3\text{COO}^- + 2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{HCO}_3^- + \text{H}^+$	1,101	236 Wh/mole d'acétate
Acide formique	A: $\text{HCOOH} \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ C: $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ O: $\text{HCOOH} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1,400	1750 Wh/L
Glycérol	A: $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{CO}_2 + 14\text{H}^+ + 14\text{e}^-$ C: $14\text{H}^+ + 14\text{e}^- + 7/2\text{O}_2 \rightarrow 7\text{H}_2\text{O}$ O: $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3 + 7/2\text{O}_2 \rightarrow 3\text{CO}_2 + 7\text{H}_2\text{O}$	1,210	6400 Wh/L
Éthylène glycol	A: $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CO}_2 + 10\text{H}^+ + 10\text{e}^-$ C: $10\text{H}^+ + 10\text{e}^- + 5/2\text{O}_2 \rightarrow 5\text{H}_2\text{O}$ O: $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2 + 5/2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	1,220	5800 Wh/L
Hydrazine	A: $\text{N}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{N}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$ C: $4\text{H}^+ + 4\text{e}^- + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ O: $\text{N}_2\text{H}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,615	5400 Wh/L

Diméthyléther	A: $(\text{CH}_3)_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CO}_2 + 12\text{H}^+ + 12\text{e}^-$ C: $12\text{H}^+ + 12\text{e}^- + 3\text{O}_2 \rightarrow 6\text{H}_2\text{O}$ O: $(\text{CH}_3)_2\text{O} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	1,198	5610
Borohydrure de sodium	A: $\text{BH}_4^- + 8\text{OH}^- \rightarrow 8\text{BO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 8\text{e}^-$ C: $4\text{H}_2\text{O} + 8\text{e}^- + 2\text{O}_2 \rightarrow 8\text{OH}^-$ O: $\text{BH}_4^- + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{BO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O}$	1,640	9946

II.5. Les principaux matériaux d'électrodes

Les matériaux carbonés sont les plus utilisés dans la mise en place des PAC organiques et présentent un bon compromis avec une conductivité électrique élevée, une biocompatibilité, une stabilité chimique et un coût raisonnable. Différentes structures de matériaux carbonés (tige de graphite, brosse en fibre de graphite, tissu de carbone, papier de carbone, feutre de carbone, carbone vitreux...) peuvent être utilisées comme électrodes dans les PAC organiques. Les matériaux d'anode typiques et leurs principales caractéristiques sont résumés dans le **Tableau I-2**. Une amélioration des propriétés de ces matériaux est possible à travers des prétraitement physiques et chimiques. Dans le cas des PACMs, les matériaux macroporeux permettent l'adhésion d'un nombre important de bactéries.

Tableau I-2 : Les différents types de matériaux d'anode et leur comparaison.

Matériaux d'anode	Avantages	Inconvénients
Tige de graphite	<ul style="list-style-type: none"> - Conductivité élevée - Stabilité chimique - Faible coût 	<ul style="list-style-type: none"> - Faible surface spécifique
Brosse de graphite	<ul style="list-style-type: none"> - Conductivité élevée - Bonne stabilité chimique 	<ul style="list-style-type: none"> - Colmatage - Coût élevé
Tissu de carbone	<ul style="list-style-type: none"> - Macroporosité - Bonne stabilité chimique 	<ul style="list-style-type: none"> - Résistivité - Coût élevé
Papier de carbone	<ul style="list-style-type: none"> - Connexion facile - Bonne stabilité chimique - Faible coût 	<ul style="list-style-type: none"> - Résistivité - Fragilité

Feutre de carbone	<ul style="list-style-type: none"> - Grande surface spécifique - Bonne stabilité chimique - Faible coût 	<ul style="list-style-type: none"> - Résistivité - Colmatage
Carbone vitreux	<ul style="list-style-type: none"> - Grande surface spécifique - Bonne stabilité chimique 	<ul style="list-style-type: none"> - Résistivité - Fragilité - Coût élevé

II.6. Catalyseurs de la réaction de réduction de l'oxygène (RRO)

La cathode est le siège de la réaction de réduction du dioxygène (*ORR, Oxygen Reduction Reaction*) en eau (H_2O), si la réduction se fait à 4 électrons (**Eq.16**), ou en peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), si la réduction est à 2 électrons (**Eq. 15**). La réaction a lieu au point d'intersection des trois phases gaz (O_2), liquide (électrolyte) et solide (électrode) (**Figure I-4**). Les matériaux utilisés pour la cathode sont généralement les mêmes que ceux des anodes. Cependant, il est nécessaire de fonctionnaliser la surface de ces matériaux avec des catalyseurs pour favoriser la cinétique de réduction du dioxygène. Des nanoparticules de platine sont habituellement employées comme catalyseurs. Toutefois, le coût élevé de ce catalyseur et l'inhibition de son activité catalytique dans les milieux complexes, oriente la recherche vers des catalyseurs carbonés ou à base d'oxydes métalliques. Des biocatalyseurs à base de biofilms électro-actifs sont également étudiés pour assurer la réduction du dioxygène dans les PACMs.



La réduction du dioxygène est une réaction qui implique la rupture des liaisons $O=O$. L'énergie d'activation élevée de cette réaction (498 kJ/mole) nécessite l'utilisation d'un catalyseur pour l'abaisser et favoriser la cinétique. Les catalyseurs abiotiques utilisés dans les cathodes peuvent être regroupés en trois grandes catégories :

- Catalyseurs à base de platine avec un mécanisme de transfert à $4e^-$ (**Figure I-4C**).
- Catalyseurs carbonés (nanotubes de carbone, noir de carbone, charbon actif, graphène...), sans métaux, avec un mécanisme de transfert à $4e^-$ (**Figure I-4D**).
- Catalyseurs à base des métaux autres que le platine (Mn, Fe, Ni, Co...) avec un mécanisme de transfert d'électrons plus complexe ($2e^-$ ou $4e^-$) (**Figure I-4E**).

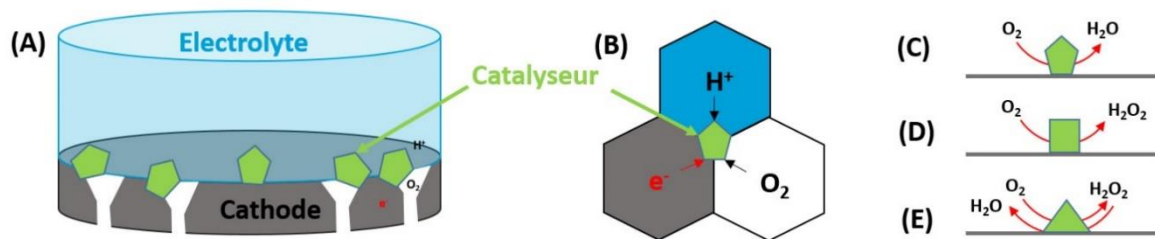


Figure I-4 : Représentation schématique des mécanismes réactionnels sur une cathode [39].

De plus, plusieurs méthodes sont utilisées pour appliquer ou incorporer les catalyseurs dans la cathode (pulvérisation, raclage, laminage...). Par exemple, une revue sur la fabrication des cathodes et leurs performances a été récemment publiée [40].

II.7. Catalyseurs anodiques

1. Catalyseurs enzymatiques

Les biopiles à combustible enzymatiques (*EBC*, *Enzymatic fuel cell*) sont parmi les plus étudiées actuellement, avec les biopiles microbiennes [41]. Une biopile est dite enzymatique si le catalyseur anodique est une enzyme naturelle. L'avantage d'une EBC est la sélectivité, car les enzymes sont spécifiques à leurs substrats. En effet, la catalyse enzymatique utilise des protéines rédox (oxydoréductases) isolées et purifiées pour effectuer la catalyse spécifique d'une réaction chimique faisant intervenir le transfert d'un certain nombre d'électrons [42]. L'utilisation d'enzymes peut donc aider à s'affranchir de membrane séparatrice entre les deux électrodes, contrairement aux autres types de piles à combustible. Un autre avantage des enzymes réside dans leurs notables performances catalytiques à basse température (37°C) dans des conditions quasi-physiologiques (pH 7,4). Par ailleurs, la charge du biocatalyseur ne se renouvelle pas au sein de la bioanode qui présente une stabilité limitée dans le temps. Ainsi, l'une des étapes clés est l'immobilisation de l'enzyme sur la surface de l'anode. Cette dernière est généralement à base de substrat de carbone nanostructuré [43].

L'un des intérêts des EBC est de permettre l'utilisation d'un grand nombre de combustibles à oxyder pour la collecte d'électrons à l'anode. Les systèmes enzymatiques varient donc en fonction du carburant choisi à la bioanode. Cela ouvre de nombreuses alternatives selon les applications visées par les biopiles enzymatiques. Comme pour les PACs, le H₂ demeure le

combustible le plus attractif. Dans la nature, les systèmes protéiques responsables de catalyse réversibles des protons en H₂ sont les hydrogénases [44]. Ces enzymes sont capables d'oxyder le dihydrogène à de très faibles surtensions. De nombreux combustibles, autres que le dihydrogène, peuvent également être utilisés à la bioanode. Une liste représentative d'autres combustibles utilisés à la bioanode est présentée dans le **Tableau I-3**.

Tableau I-3 : Principaux catalyseurs enzymatiques utilisés à l'anode des biopiles enzymatiques

Combustible	Enzymes	Demi-réaction
Hydrogène	Hydrogénase	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$
Cellobiose	Cellobiose déshydrogénase (CDH)	Lactose \rightarrow lactone
Glucose	Glucose oxydase (GOx) Glucose déshydrogénase (GDH)	D-glucose \rightarrow acide gluconique
Fructose	Fructose déshydrogénase (FDH)	D-fructose \rightarrow 5-céto-fructose
Ethanol Méthanol	Alcool DH (ADH)	Alcool \rightarrow aldéhyde
Aldéhydes	Aldéhyde DH (AIDH)	Aldéhyde \rightarrow acide
Acides	Formate DH	Acide formique \rightarrow CO ₂

2. Nanozymes: une alternative émergente aux enzymes naturelles

2.1. Découverte et définition des nanozymes

Les enzymes naturelles ont montré leur potentiel dans le secteur des EBCs à glucose dans de nombreuses études [45,46]. Ils sont biocompatibles, non dangereuses pour les dispositifs implantables dans de nombreuses espèces vivantes et présentent une excellente sélectivité et sensibilité vis-à-vis de leurs substrats. Cependant, ces systèmes bio-électro-chimiques restent confrontés à certains problèmes qui limitent leur application *in vivo* à long terme et leur

commercialisation, tels que le coût de fabrication, la faible puissance de sortie et la mauvaise stabilité des enzymes [47–49].

Pour surmonter ces inconvénients, les recherches se concentrent depuis plusieurs années à l'exploration d'enzymes artificielles qui miment l'activité d'une enzyme naturelle. Entre 1965 et 1997, des études ont démontré que divers matériaux, comme les fullerènes et les cyclodextrines, pouvaient servir d'enzymes artificielles. Plus tard, Manea et *al.* ont décrit la réactivité de transphosphorylation des nanoparticules d'or fonctionnalisées par des triazacyclononanes, et le nouveau terme “nanozyme” a été introduit en 2004 [50]. Plus tard, en 2007, Gao et *al.* ont découvert que les nanoparticules ferromagnétiques (Fe_3O_4) sont douées d'une excellente activité catalytique qui mime celle de la peroxydase naturelle de raifort [51].

2.2. Comparaison entre les enzymes naturelles et les nanozymes

Les nanozymes sont des nanomatériaux qui possèdent des propriétés catalytiques avec un mécanisme similaire à celui des enzymes naturelles pour catalyser différentes réactions. Il faut les distinguer des hybrides « enzymes-nanomatériaux » qui sont préparés par la modification des nanomatériaux par des enzymes ou des groupes catalytiques enzymatiques [52]. Dans ce cas, les nanomatériaux confèrent aux enzymes naturelles une stabilité et une durabilité accrues.

Les nanozymes combinent les propriétés des catalyseurs chimiques et des biocatalyseurs. Elles présentent des avantages tels qu'un faible coût de synthèse, une bonne stabilité, une durabilité élevée, une activité catalytique importante et la possibilité d'une production en masse [52]. Par rapport aux enzymes naturelles, les nanozymes sont plus faciles à modifier et à purifier. De plus, la taille, la morphologie (ex. nanosphères, feuilletts, nanorods, nanofils, etc.) et les groupements de surface qui déterminent l'activité enzymatique des nanozymes, peuvent être soigneusement choisis en fonction de la voie de synthèse empruntée [53]. Les nanozymes se sont récemment révélées être une très bonne alternative aux biocatalyseurs naturels (bactéries, enzymes naturelles...) notamment dans la technologie des piles à glucose (**Figure I-5**) [54].

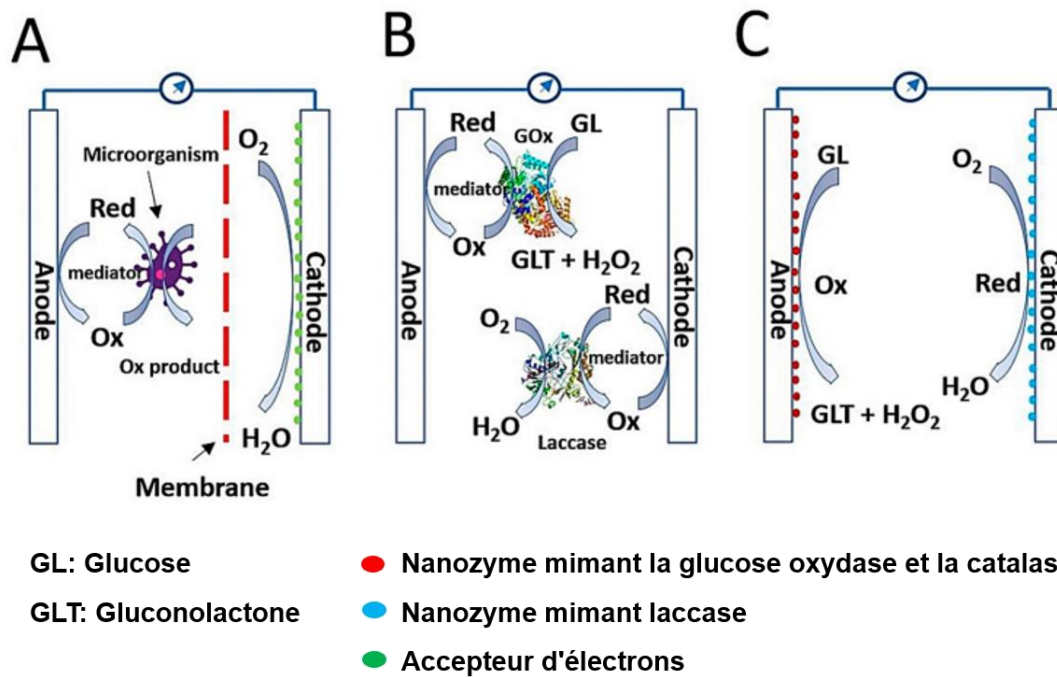


Figure I-5 : Les trois types représentatifs de piles à combustibles à glucose. **(A)** Pile à combustible microbienne (PACM) utilise des micro-organismes comme biocatalyseur à l'anode avec un médiateur redox; **(B)** biopile enzymatique utilise des enzymes comme biocatalyseurs à l'anode et à la cathode ainsi que comme médiateurs redox; **(C)** Pile nonenzymatiques, constituée d'une anode et d'une cathode à base de nanozymes [54].

Une comparaison entre les propriétés des enzymes naturelles par rapport aux nanozymes est présentée dans le **Tableau I-4**.

Tableau I-4 : Comparaison entre les nanozymes et les enzymes naturelles.

	Avantages	Inconvénients
Nanozymes	<ul style="list-style-type: none"> -Activité catalytique élevée -Activité catalytique contrôlable -Activité mimétique multienzymatique -Grande stabilité -Recyclables -Faciles à produire en masse -Faible coût -Stockage à long terme -Robustesse face aux environnements difficiles -Facilité de multifonctionnalisation (grande surface pour la bioconjugaison) -Propriétés physicochimiques uniques (telles que la fluorescence, l'électricité, les propriétés paramagnétiques, etc.) 	<ul style="list-style-type: none"> -Types limités de nanozymes -Sélectivité limitée du substrat -Mécanisme ambigu -Propriétés catalytiques dépendant de la taille, de la forme, de la structure et de la composition -Manque de matériaux de référence -Nanotoxicité éventuelle
Enzymes naturelles	<ul style="list-style-type: none"> -Activité catalytique élevée -Sélectivité élevée du substrat -Biocompatibilité -Large éventail d'applications -Conception rationnelle par génie génétique 	<ul style="list-style-type: none"> -Coût élevé -Stabilité limitée -Difficile à stocker à long terme -Difficile à produire en masse -Séparation et purification fastidieuses -Difficile à utiliser dans un environnement extrême (chaleur, pH extrême, salinité, rayonnement UV, etc.)

2.3. Classification des nanozymes

En fonction de leur activité catalytique, les nanozymes peuvent être divisées en deux catégories : **(1)** la famille des oxydoréductases, par exemple l'oxydase (OXD), la peroxydase (POD), la catalase (CAT), la superoxyde dismutase (SOD) et la nitrate réductase, et **(2)** la famille des hydrolases, notamment la nucléase, l'estérase, la phosphatase et la protéase.

Les nanozymes couramment utilisées dans le domaine des PACs organiques appartiennent essentiellement à la famille des oxydoréductases et sont composées de métaux nobles (Pd, Au, Pt, etc.), d'oxydes métalliques, ou de nanomatériaux à base de carbone.

2.3.1. Nanozymes à base de métaux nobles

De nombreux nanomatériaux de métaux nobles, tels que l'or (Au), l'argent (Ag), l'iridium (Ir), le palladium (Pd), le platine (Pt) et le ruthénium (Ru), ainsi que d'autres métaux (par exemple, le cuivre (Cu) et les lanthanides) ont été reconnus comme des nanozymes idéaux et largement utilisés dans le domaine des PAC organiques [15,54,55].

En effet, les nanomatériaux métalliques sont polyvalents et ils peuvent être facilement modifiés par des fonctions chimiques tels que des groupements amine, carboxyle et sulfhydryle pour être conjugués à de nombreuses molécules comme le glucose. Néanmoins, en raison de leur énergie de surface élevée, les nanoparticules métalliques ont une forte tendance à s'agréger, ce qui entraîne une diminution de l'activité catalytique. Des travaux de recherche s'orientent vers la modification de la surface de ces nanoparticules métalliques avec des fonctions chimiques qui assurent des forces de répulsion entre les particules et qui réduisent leur agrégation [15,55].

2.3.2. Nanozymes à base d'oxydes métalliques

A ce jour, les oxydes métalliques ont suscité un intérêt croissant en raison de leur non-toxicité, leur simplicité de fabrication, et surtout leurs excellentes performances catalytiques [15]. Comparés aux nanomatériaux à base de métaux nobles, les oxydes métalliques de taille nanométrique présentent un plus faible coût, ce qui est un avantage pour leurs applications dans le domaine des PACs à glucose [15].

Des combinaisons de nanoparticules d'oxydes métalliques et de nanoparticules de métaux nobles ont également été utilisées afin d'améliorer les performances catalytiques. Ceci en greffant, par exemple, de l'oxyde de cuivre (I) (CuO_2) de type peroxydase sur les nanoparticules à noyau Au et à coque Ag (Au@Ag core-shell) [56].

Cependant, par rapport aux enzymes naturelles, les nanozymes d'oxydes métalliques présentent une moins bonne spécificité vis-à-vis des substrats. Ainsi, leur application nécessite des développements supplémentaires afin d'améliorer leur spécificité.

2.3.3. Nanozymes à base de carbone

Les nanomatériaux à base de carbone sont considérés comme des éléments prometteurs dans le domaine des catalyseurs, pour leur faible coût, leur grande stabilité et leurs procédures de synthèse simples. Il est intéressant de noter que certains nanomatériaux à base de carbone, notamment les nanotubes de carbone, l'oxyde de graphdiyne, le carboxyfullerène en C60, les boîtes quantiques de graphène et l'oxyde de graphène modifié par des carboxyles, ont reçu une attention considérable de la part de la communauté des nanozymes [57]. Les nanozymes à base de carbone présentent une grande affinité pour différents substrats en comparaison à celles basées sur les métaux nobles et les oxydes métalliques.

3. Les bactéries électro-actives comme biocatalyseurs anodiques

3.1. Identité des bactéries électro-actives

La taxonomie classe les bactéries en rangs selon sept principaux échelons hiérarchiques qui sont le phylum, la classe, l'ordre, la famille, le genre, l'espèce et la souche (**Figure I-6**). Les bactéries électro-actives qui ont la capacité de transférer des électrons à des matériaux conducteurs, appartiennent à une grande diversité de taxons. L'étude du groupe de Koch a répertorié 69 espèces de bactéries électro-actives appartenant à 37 genres différents et réparties dans 9 classes [58]. Une grande partie des espèces électro-actives (16 genres bactériens) se regroupent dans les deux classes bactériennes : *Deltaproteobacteria* et *Gammaproteobacteria*. Le reste des genres appartiennent aux classes : *Alphaproteobacteria*, *Betaproteobacteria*, *Acidobacteria*, *Cyanobacteria*, *Actinobacteria*, *Bacilli* et *Clostridia*. Parmi les nombreuses bactéries connues capables de produire de l'électricité, les deux genres bactériens *Geobacter* et *Shewanella* sont souvent les plus abondants dans les biofilms anodiques les plus performants.

Les analyses microbiologiques ne montrent aucun lien entre l'électro-activité et la phylogénie des bactéries. Ainsi, il n'existe aujourd'hui aucune possibilité de marquer génétiquement les propriétés électro-actives des bactéries. Ceci explique la difficulté d'identifier de nouvelles espèces bactériennes électro-actives. Celles identifiées ont pu être enrichies, cultivées et isolées, ce qui n'est pas forcément possible de réaliser avec l'ensemble des espèces bactériennes. A cause de cette limitation, le nombre des espèces électro-actives est certainement sous-estimé.

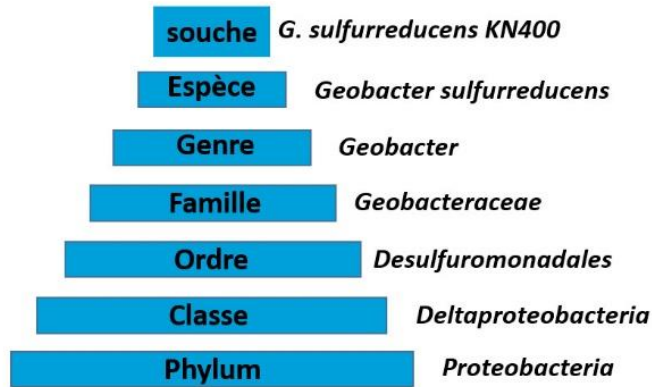


Figure I-6 : Taxonomie des bactéries selon une hiérarchie de groupes de plus en plus vastes avec l'exemple de la souche électro-active *G. sulfurreducens* KN400 [39].

3.2. Métabolisme des bactéries électro-actives

Le fonctionnement des piles bactériennes exploite le métabolisme des bactéries électro-actives. Les bactéries récupèrent de l'énergie pour leur besoin de croissance et de multiplication par des réactions biochimiques d'oxydoréduction (**Figure I-7**). Dans le cas des bactéries électro-actives, la source d'énergie est un donneur d'électrons qui est oxydé en formant comme produit final du dioxyde de carbone (CO₂). Les électrons qui résultent de cette réaction d'oxydation sont récupérés par les médiateurs oxydatifs au niveau de la membrane des bactéries puis exploités dans une chaîne de transfert d'électrons (chaîne respiratoire). La cascade de réactions d'oxydoréduction de la chaîne de transfert génère un gradient de protons à travers la membrane bactérienne qui permet de produire de l'énergie et de la stocker sous forme d'ATP (Adénosine triphosphate). Les électrons qui arrivent en fin de chaîne de transfert sont accueillis par un accepteur d'électrons qui est l'anode. Cette voie métabolique correspond à la respiration anaérobie des bactéries électro-actives

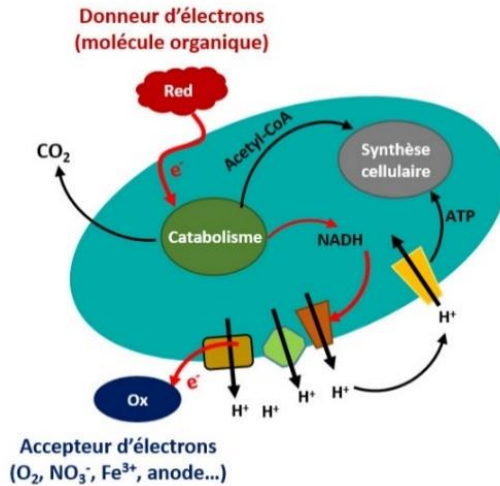


Figure I-7 : Représentation schématique de la chaîne respiratoire des bactéries [39].

3.3. Formation des biofilms anodiques

A l'anode des PACMs et en absence d'un accepteur final d'électrons tel que des substrats solubles (oxygène, nitrate, sulfate, etc.) ou solides (oxydes de Fe^{III} ou de Mn^{IV} par exemple), présents naturellement dans les milieux sédimentaires, certaines bactéries, organisées en biofilm électro-actif, **Figure I-8**, transfèrent directement ou indirectement leurs électrons aux surfaces solides conductrices utilisées comme anodes [59]. De manière générale, une culture de bactéries oxyde un donneur d'électron tel que l'acétate ou le glucose. Les électrons issus de cette oxydation sont transmis à l'anode par l'intermédiaire d'une ou plusieurs réactions d'oxydo-réduction. Le mécanisme de transfert électronique du biofilm électro-actif à la surface d'une anode est assuré par le métabolisme respiratoire des microorganismes à l'anode.

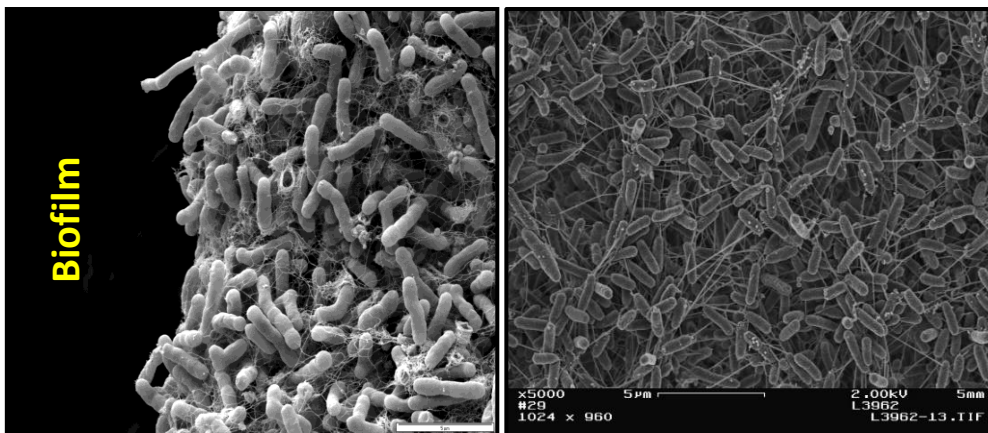


Figure I-8 : Images MEB (microscopie électronique à balayage) d'un biofilm électro-actif sur la surface de l'anode [60].

Les bactéries électro-actives se développent sur la surface des électrodes dans une matrice polymérique qui les protège et leur permet de survivre dans des environnements hostiles [61]. La formation de ces biofilms sur la surface des électrodes intervient en quatre étapes (**Figure I-9**) :

- L'adhésion : les bactéries dispersées en solution s'adsorbent à la surface des électrodes via un ensemble de liaisons faibles puis produisent des organelles extracellulaires (des pilis ou des flagelles) pour renforcer leur adhérence à la surface.
- La formation de microcolonies : les bactéries attachées à la surface se multiplient en formant des microcolonies.
- La maturation : Les microcolonies bactériennes se développent en produisant une matrice extracellulaire constituée de polysaccharides. Cette matrice aide à la cohésion et la structuration d'un biofilm mature résistant et résilient.
- La dispersion : Après l'étape de maturation, des parties du biofilm se détachent pour permettre la colonisation d'autres surfaces. Ce processus permet la dispersion des bactéries dans l'environnement.

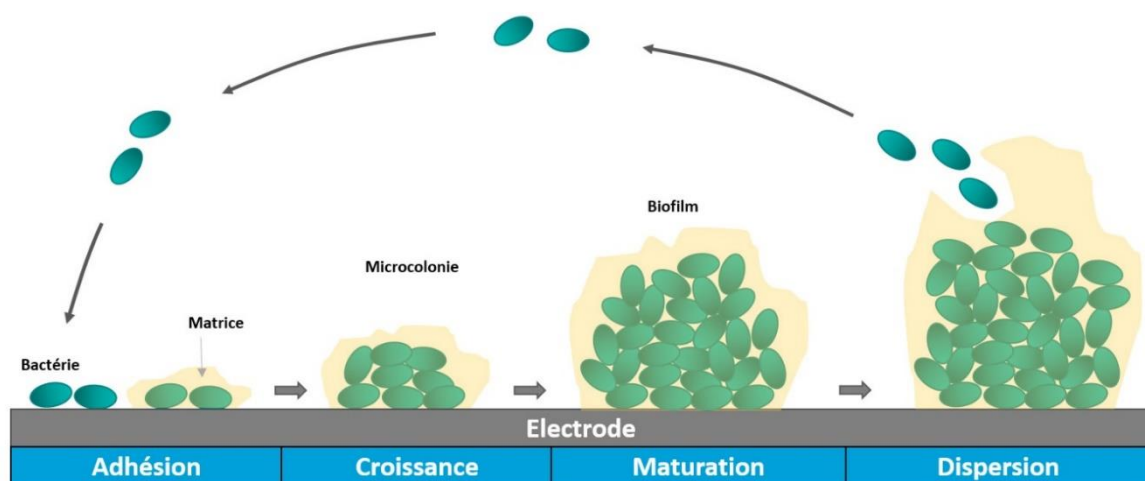


Figure I-9 : Représentation schématique des étapes de formation d'un biofilm [39].

3.4. Mécanismes de transfert électroniques des bactéries électro-actives

Durant la phase de croissance du biofilm et après maturation, les bactéries électro-actives emploient différents mécanismes pour transférer leurs électrons vers l'électrode de manière directe ou indirecte. La **Figure I-10** illustre les différents modèles de mécanismes de transferts électroniques proposés pour la respiration anodique des bactéries électro-actives.

- **Mécanisme de transfert direct**

A la fin de la chaîne respiratoire des bactéries électro-actives, les électrons peuvent être transférés à l'électrode par contact direct entre la membrane externe des bactéries et la surface de l'anode. Cet échange peut être assuré par les cytochromes de type C fixés à la proie membranaire. Le mécanisme de transfert direct via les cytochromes C a été clairement démontré chez *G. sulfurreducens* par des expériences avec des mutants dans lesquels le gène codant pour les cytochromes C a été supprimé ou surexprimé. En 2005, un mécanisme de transfert direct supplémentaire a été découvert. Ce nouveau mécanisme fait intervenir des connexions conductrices extracellulaires appelées pili conducteurs ou nanofilaments bactériens [62].

- **Mécanisme de transfert indirect**

Dans le cas du mécanisme de transfert indirect, les bactéries utilisent des médiateurs redox endogènes ou exogènes pour transférer les électrons jusqu'à l'anode. De nombreuses espèces bactériennes telles que *Shewanella oneidensis*, *Pseudo monas alcaliphila*, *Pseudomonas aeruginosa* peuvent produire leurs propres médiateurs redox pour assurer ces transferts [63]. Le transfert indirect d'électrons peut également être réalisé via l'oxydation d'un sous-produit résultant du métabolisme bactérien. Un exemple est l'hydrogène produit par des bactéries fermentatives et qui est ensuite oxydé à la surface de l'anode.

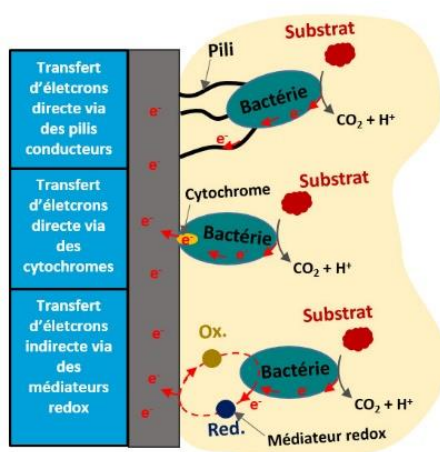


Figure I-10 : Représentation schématique des mécanismes de transfert d'électrons employés par les bactéries électro-actives [39].

Le mécanisme de transfert direct d'électron est plus efficace pour produire de l'énergie électrique dans les piles bactériennes [64]. En effet, la différence de potentiel entre les protéines des bactéries et les médiateurs redox employés dans le transfert indirecte entraîne une perte d'énergie qui impacte significativement l'efficacité du transfert électronique [65].

II.8. Les membranes échangeuses d'ions

La membrane échangeuse d'ions a pour rôle de séparer physiquement le compartiment anodique du compartiment cathodique dans une configuration double chambre d'une pile à combustible. La présence d'une membrane ionique empêche la diffusion indésirable des combustibles de l'anode vers la chambre cathodique et limite la diffusion d'O₂ de la cathode vers la chambre anodique. Généralement, les deux compartiments sont séparés par une membrane échangeuse de cations, le Nafion, qui laisse passer les protons, ou une membrane échangeuse d'anions qui laisse passer les ions hydroxyles. Les membranes à base de Nafion présentent l'inconvénient d'un coût élevé et d'une baisse de conductivité dans des milieux contenant des métaux lourds, ce qui est souvent le cas des eaux usées. De plus, ce type de membrane souffre du problème de bio-encrassement. La recherche de membranes bon marché avec une meilleure résistance à l'encrassement biologique, est actuellement le sujet de nombreuses études [66,67]. Idéalement, une membrane doit posséder les caractéristiques suivantes :

- i) Une bonne conductivité ionique
- ii) Une bonne résistance chimique et thermique
- iii) Une bonne stabilité mécanique
- iv) Une résistance à l'encrassement biologique
- v) Un faible coût

II.9. Limitations des PACs organiques

Les progrès actuels de la PAC organique indiquent que son application pourrait s'étendre à l'avenir et qu'elle présente des avantages par rapport aux autres piles à combustible. Cependant, certaines limitations existent, qui empêchent le développement et la commercialisation du système PAC organique [68]. Les défis actuels auxquels est confronté chaque type de PAC organique ont été identifiés et constitueront la discussion principale de cette section [68].

1. Coût du catalyseur et nécessité d'une charge élevée

Le premier défi pour les PACs organiques est de faire face au coût très élevé des catalyseurs. De plus, la forte dépendance à la charge élevée de catalyseur pour assurer la performance maximale de la PAC organique. Ainsi, ces deux problèmes énoncés constituent la combinaison parallèle qui conduit à des défis majeurs dans le PAC organique par rapport à d'autres systèmes,

tels que les batteries lithium-ion. Tous les types de PACs organiques fonctionnent avec des catalyseurs à base de métaux nobles, et le pourcentage de charge du catalyseur est plus élevé que dans les systèmes PAC à H₂. Dans l'application commerciale, le système PAC organique utilise des catalyseurs PtRu et Pt respectivement du côté de l'anode et du côté de la cathode. La charge de catalyseur requise sur les deux électrodes est 8 mg.cm⁻² permettant de produire une densité de puissance maximale d'au moins 23 mW.cm⁻².

2. Croisement des combustibles et inondation des cathodes

La PAC organique est également confrontée à des défis liés au croisement des combustibles, qui se produit lorsque le combustible passe du côté de l'anode à la cathode à travers le séparateur à membrane. Le problème du croisement des combustibles dans les PACs organique est plus grave que celui des systèmes en combustible gazeux, car le combustible liquide présente naturellement un gradient de concentration des deux côtés de l'électrode, ce qui entraîne la diffusion du combustible des zones à forte concentration vers celles à faible concentration (anode vers cathode). Les molécules de combustible traversent la couche de la membrane, ce qui fait que le système perd une partie du combustible total qui devrait être oxydé du côté de l'anode pour une production d'électricité efficace. En outre, le catalyseur cathodique en Pt assurant la réduction de l'oxygène est empoisonné par l'oxydation, produisant du CO.

Généralement, le croisement de combustible réduit automatiquement sa consommation. L'électro-activité de la cathode sera également affectée et diminuée, un excès de chaleur sera généré, et le potentiel de la cellule et les performances globales seront réduits. Les principaux facteurs qui contribuent au problème du croisement de combustible sont les conditions de fonctionnement, telles que la température, la pression et le débit. La vitesse de croisement du combustible liquide augmente parallèlement avec sa concentration dans la pile. D'autre part, si la concentration de combustible diminue, les performances du système diminuent en raison de la présence d'une petite quantité de combustible qui peut s'oxyder à la surface de l'anode. Par conséquent, des études devraient déterminer la concentration optimale pour assurer une performance optimale des PACs organiques liquides [68].

3. La sécurité chimique et l'environnement

Comme décrit précédemment, différents types de combustibles peuvent être utilisés dans le système PAC organique. Cependant, ils ne sont pas tous respectueux de l'environnement. Certains combustibles posent un problème majeur pour l'environnement en raison de leur

toxicité élevée. Par exemple, l'hydrazine est l'un des plus dangereux combustibles pour la santé humaine. Le carburant à base de carbone, par exemple, génère habituellement du CO₂. Les autres combustibles qui présentent également une toxicité sont le méthanol et l'éther diméthylque, mais leurs degrés de toxicité sont faibles et se situent dans la fourchette fixée pour la sécurité chimique. La nature corrosive de l'acide formique est également un enjeu de sécurité qui freine sa commercialisation. En outre, les propriétés combustibles des alcools ou d'autres types de combustibles posent un problème de sécurité. Les combustibles inflammables doivent donc être utilisés avec précaution pour éviter les incendies. Un système anti-incendie doit être développé pour les utilisateurs afin d'assurer une bonne commercialisation des combustibles inflammables.

Par conséquent, la sécurité et la toxicité du combustible sont deux facteurs qui doivent être pris en compte avant toute opération d'une PAC organique liquide. Ainsi, les combustibles liquides à base de glucose et d'acétate, que nous avons choisis au cours de ce projet de thèse, sont des combustibles prometteurs pour la technologie des PACs organiques liquides en raison de leur abondance naturelle, leur durabilité, leur non-toxicité, l'absence de complications de stockage ainsi que leur facilité de production.

4. Durabilité à long terme

La durabilité est l'un des paramètres de performance les plus importants qui doivent être testés pour les PACs organiques liquides avant de leur commercialisation. Les systèmes ayant une grande durabilité sont considérés comme des systèmes de haute qualité car ils peuvent fonctionner pendant une longue période sans perdre leurs performances initiales. En effet, les performances du système PAC organique seront influencées par l'augmentation du temps de réponse. L'instabilité de ce système est due à l'agglomération du catalyseur, aux changements de porosité des électrodes et à la dégradation de la membrane électrolytique. La majorité des systèmes PACs organiques utilisent le catalyseur Pt-Ru comme catalyseur anodique. Le potentiel de ce catalyseur anodique diminue avec le temps, car la dissolution du catalyseur se produit, ce qui contribue au passage du Ru dans l'électrolyte et à son arrivée à la cathode.

5. Coût de fabrication

Le coût du dispositif de PAC organique représente l'un des principaux obstacles à sa diffusion sur le marché, quelle que soit la puissance requise. Les coûts de production de la PAC organique sont beaucoup plus élevés que ceux de la PAC à H₂ et des batteries Li-ion en raison de

l'utilisation de quantités considérablement élevées ($> 2 \text{ mg.cm}^{-2}$) de catalyseurs métalliques coûteux (PtRu et Pt) et de membranes coûteuses de type Nafion (600 à 1200 \$.m⁻²). Selon une déclaration d'une entreprise coréenne en 2007, le coût de fabrication d'une PAC organique de 20 W pour un ordinateur portable a été évalué à 333 \$, soit 10 fois plus que le coût de production d'un ensemble de batteries Li-ion de même capacité énergétique. Des avancées importantes ont été mises en œuvre à l'heure actuelle pour minimiser les dépenses et augmenter la durée de vie utile du système PAC organique.

II.10. Applications des PACs organique liquide

Les chercheurs désirent fortement utiliser la PAC organique liquide comme un système alternatif qui peut fonctionner mieux que les batteries lithium-ion et remplacer les systèmes conventionnels basés sur les combustibles fossiles [68]. En effet, les systèmes à base de combustibles fossiles ont une densité énergétique élevée, mais peuvent être à l'origine d'une pollution environnementale. Dans ce contexte, l'importance et le potentiel de la PAC organique liquide sont incontestables et ont été au centre des préoccupations de l'industrie et de la recherche. Les PACs liquides sont particulièrement préférables pour les applications portables car ils offrent une densité de puissance élevée et ne nécessitent aucune source d'énergie pour être rechargés. La PACs liquide la plus adaptée aux applications de la vie quotidienne est la pile à combustible au méthanol direct. L'acétate et le glucose sont parmi les combustibles liquides qui connaissent des applications dans le monde réel, notamment dans le domaine de la santé et de la surveillance de l'environnement, au moyen de la technologie des EBCs et PACMs. Des exemples de domaines d'application des PACs liquides sont regroupés dans le **Tableau I-5**.

Tableau I-5 : Applications des PACs organiques liquides [6,69], HYDRIKA (<https://hydreka.com>)

Piles à combustible direct à					
Méthanol	Ethanol	Acide formique	Hydrazine	Glucose (EBCs)	Acétate (PACMs)
<ul style="list-style-type: none"> - Dispositifs électroniques ; - Matériel militaire ; - Domaine médical ; - Domaine industriel ; - Télécommunication ; - Système de sécurité ; - Kits éducatifs. 	<ul style="list-style-type: none"> - Dispositifs électroniques ; - Automobile ; - Gadget d'accueil ; - Kits éducatifs. 	<ul style="list-style-type: none"> - Dispositifs électroniques ; - Automobile. 	<ul style="list-style-type: none"> - Automobile 	<ul style="list-style-type: none"> - Dispositifs électroniques ; - Domaine médical ; - Biocapteurs de glucose. 	<ul style="list-style-type: none"> - Valorisation des eaux usées ; - Biocapteurs (surveillance de la DBO et de toxicité).

III. Les (bio)piles à combustible à glucose

III.1. Principe de fonctionnement

Le principe de fonctionnement des PAC à glucose (PAG) est similaire à celui décrit ci-dessus pour les PACs organique liquide. Une PAG est un système électrochimique qui convertit directement l'énergie chimique du glucose en énergie électrique par un processus électrochimique utilisant des enzymes ou des catalyseurs métalliques [15,70]. Les réactions couramment étudiées dans une PAG sont l'oxydation anodique du glucose en acide gluconique et la réduction cathodique de l'oxygène en eau (**Figure I-11**). Les PAGs ne nécessitent pas de batterie ou d'alimentation externe ; ils collectent l'énergie chimique du milieu et assurent une auto-alimentation en électricité.

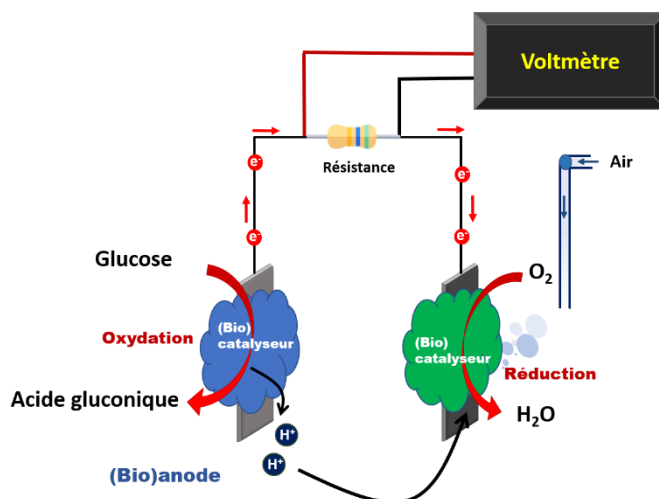


Figure I-11 : Illustration schématique typique d'une pile à glucose utilisant des catalyseurs biotiques (enzymes naturelles telles que la GOx, la catalase) ou abiotique (métaux nobles tels que Pd, Au, etc.).

III.2. Energie potentiel du glucose

Le glucose est une source de carbone renouvelable qui a attiré beaucoup d'attention comme combustible alternatif durable pour les piles à combustible comme indiqué dans de nombreux articles publiés récemment [71]. Le glucose pourrait être considéré comme un combustible vert prometteur à l'avenir, car il s'agit d'un produit naturel abondant, moins cher, durable et non toxique par rapport aux combustibles liquides conventionnels mentionnés ci-dessus. Le glucose a une densité énergétique théorique (4430 W.h.kg^{-1}) proche de celle du méthanol (6100 W.h.kg^{-1}), qui le rend très intéressant comme combustible [28]. De plus, c'est une substance endogène dans les fluides corporels, ce qui soulève la possibilité de son utilisation avec l'oxygène dissous dans les fluides corporels dans une pile à combustible glucose- O_2 implantable/montable. Par conséquent, il y a une demande croissante pour le développement d'électro-catalyseurs peu coûteux qui sont caractérisés par une sensibilité élevée, une bonne stabilité et une faible surtension pour l'oxydation du glucose [47].

III.3. Les principaux catalyseurs de la réaction d'oxydation du glucose

Les PAGs, selon le type de catalyseur (biotique ou abiotique), sont classés en piles électrochimiques enzymatiques et non enzymatiques. La première PAG a été présentée par Yahiro et *al.* et se composait d'une bioanode modifiée avec une enzyme, glucose oxydase (GOx), et d'une cathode en platine pour convertir indirectement l'énergie chimique du glucose en électricité. En général, les enzymes glucose oxydase (GOx) et glucose déshydrogénase

(GDH) sont les biocatalyseurs les plus couramment utilisés dans les PAG enzymatiques [72,73]. Les enzymes naturelles ont démontré leur potentiel dans la technologie des piles à combustible enzymatiques (*EBC, Enzymatic biofuel cells*) [45,46]. Ils sont compatibles et non toxiques pour les dispositifs implantables dans le corps des espèces vivantes et font preuve d'une excellente sélectivité et sensibilité vis-à-vis de leurs substrats. La recherche vise aujourd'hui à substituer les piles dites « classiques » et les batteries utilisées pour des appareils à faibles demandes énergétiques tels que des petits dispositifs portables (téléphone portable, MP3) ou encore des dispositifs biomédicaux (capteurs de suivi en temps réel du glucose, stimulateur cardiaque, etc.) pour l'implantable (**Figure I-12**).

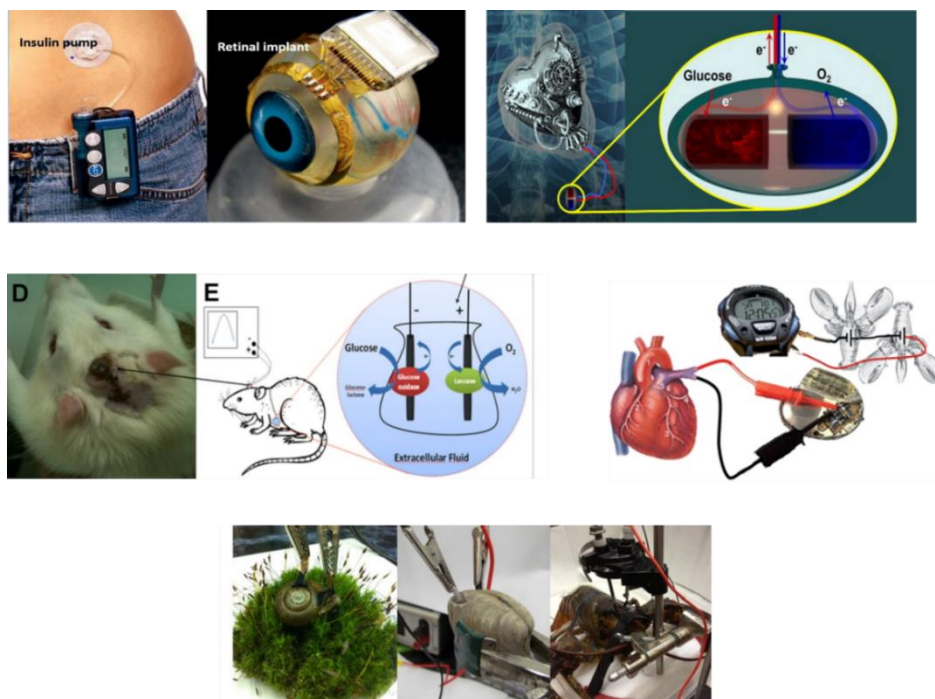


Figure I-12 : Pile à combustible à glucose implantable pour la récolte d'énergie et la surveillance du glucose.

Par ailleurs, ces systèmes bio-électrochimiques sont encore confrontés à certains défis, qui limitent leur application *in vivo* à long terme ainsi que leur commercialisation, notamment le coût de fabrication, la faible puissance de sortie et la mauvaise stabilité des enzymes [47–49]. Il existe donc un réel besoin de développer soit des nanomatériaux ayant une activité imitant celle des enzymes, soit des enzymes artificielles/simulées pour remplacer les enzymes naturelles. Effectivement, plusieurs systèmes abiotiques non-enzymatiques (*n-EFC, nonenzymatic fuel cell*) glucose-O₂ basés sur des nanostructures de métaux nobles (Au, Pt, etc.)

ont été développés [15]. Le Pt est le premier matériau a été découvert et très étudié pour l'électro-oxydation du glucose [74]. Cependant, les catalyseurs à base de Pt ne sont pas adaptés pour être intégrés dans des dispositifs portables de n-EFC glucose-O₂. Cela est dû à leur forte chimiosorbabilité pour divers composés présents dans les solutions physiologiques qui bloquent les sites catalytiques [75]. En revanche, l'or (Au) a montré une remarquable activité électrocatalytique pour l'électro-oxydation du glucose et une tolérance au poison pour les produits d'oxydation du glucose dans des environnements alcalins et neutres [55].

III.4. Capteurs à base de PAG

Le capteur électrochimique conventionnel est généralement composé de quatre parties : un élément d'identification, un circuit de conditionnement et de conversion du signal, un amplificateur de signal et un circuit auxiliaire d'alimentation [76]. D'autre part, les capteurs électrochimiques auto-alimentés (*SPS, Self-powered sensor*) basés sur la PAG ne nécessitent pas d'alimentation externe ou de dispositifs complexes, mais utilisent la tension de sortie comme signal de détection fourni par les réactions redox dans la PAG.

L'application d'un SPS à base de PAG a été réalisée pour la première fois par le groupe de I. Willner en 2001, qui a introduit un nouveau concept de développement de dispositifs biocapteurs en utilisant la transformation d'énergie chimique en énergie électrochimique qui se produit dans la PAC [77].

L'EBC désigne une pile à combustible utilisant des enzymes comme catalyseurs et des alcools, des saccharides et des amines que l'on trouve largement dans la nature comme biocombustibles [16]. Ainsi, l'électricité est produite par ces réactions d'oxydoréduction catalysées par des enzymes dans l'EFC et le signal de sortie est proportionnel à l'activité enzymatique. Il est donc intéressant de noter que la présence d'une toxicité inhibitrice de l'activité enzymatique diminue le potentiel à circuit ouvert (*OCV, open circuit voltage*) de l'EFC construit et que la variation du signal de sortie est proportionnelle à la concentration de l'analyte inhibiteur.

IV. Les piles à combustible microbiennes (PACMs)

IV.1. Energie potentiel des eaux usées

L'eau et l'énergie sont deux ressources cruciales dans le développement de l'humanité. Les stations de traitement des eaux usées sont au cœur du nexus eau-énergie, car elles consomment de l'énergie pour réduire l'empreinte humaine sur les ressources en eau. L'énergie représente un coût opérationnel important dans le fonctionnement des services d'eau et d'assainissement.

En effet, la consommation électrique annuelle des stations d'épuration est estimée à 60 kWh par habitant [78]. Par conséquent, un intérêt croissant est porté au développement de nouvelles technologies à même d'exploiter directement le potentiel énergétique des eaux usées. En effet, l'énergie chimique contenue dans les eaux usées urbaines est estimée en moyenne à 6500 kJ.m^{-3} [79]. Ce contenu énergétique potentiel est plus de 9 fois supérieur à l'énergie électrique consommée par les stations d'épuration pour le traitement (700 kJ.m^{-3}) [79]. Cette énergie chimique contenue dans la matière organique présente dans les eaux usées, pourrait être transformée en énergie électrique pour couvrir une partie ou l'ensemble du besoin énergétique des stations de traitement.

Les PACMs sont des systèmes électrochimiques qui utilisent les bactéries présentes dans les eaux usées comme biocatalyseurs pour produire de l'électricité à partir de l'oxydation de la matière organique [39]. Cette technologie pourrait aider les stations d'épuration à devenir autosuffisantes en énergie en convertissant la matière organique présente dans les eaux usées en énergie électrique. Plusieurs aspects de cette technologie en font une solution alternative intéressante. Premièrement, les eaux usées sous leurs différentes formes, contiennent à la fois des bactéries et de la matière organique. Les piles bactériennes peuvent ainsi fonctionner sans aucun ajout de réactifs ou de substrats. Deuxièmement, les piles bactériennes sont des piles à combustible qui permettent de convertir directement l'énergie chimique en énergie électrique avec un rendement thermodynamique supérieur au rendement des machines thermiques limité par le cycle de Carnot [80].

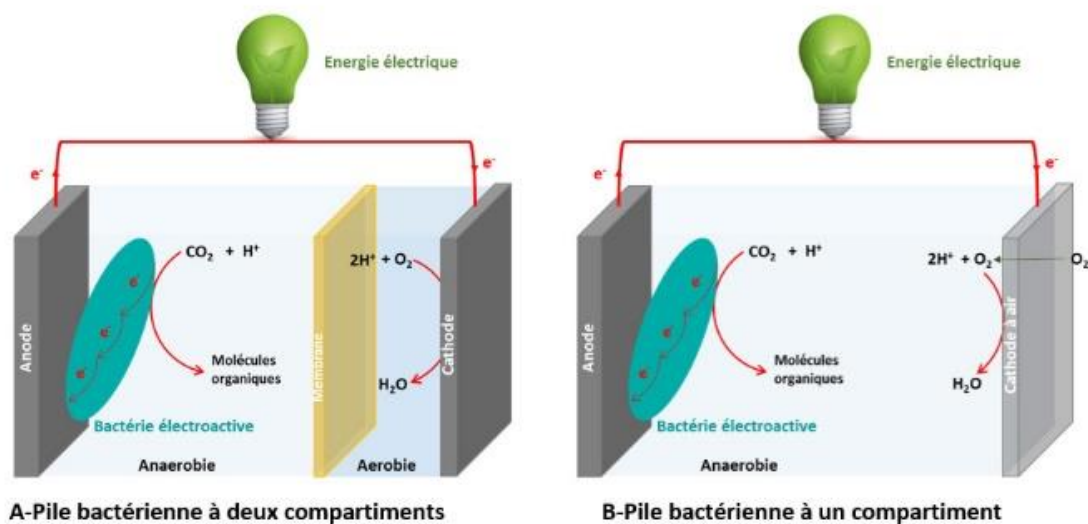
Toutefois, les performances électriques des piles bactériennes en 2021 sont encore limitées par le coût des matériaux d'électrodes et des membranes, pour une introduction dans le marché du traitement des eaux et des énergies renouvelables. Les performances des piles bactériennes atteignent en 2021 une densité de puissance d'environ 1 W.m^{-2} . Bien que ces performances soient faibles, des progrès remarquables ont été réalisés ces vingt dernières années et les densités de puissances ont augmenté de 5 ordres de grandeur. Ainsi, le changement d'échelle n'est pas favorable à cause des pertes de masse.

IV.2. Les biopiles microbiennes

1. Principe de fonctionnement

Les piles bactériennes sont des systèmes électrochimiques constitués de deux électrodes, deux matériaux conducteurs, reliées à l'extérieur par un circuit électrique. La première électrode est une anode qui est installée dans un compartiment anaérobie, au fond des eaux usées, là où il y

a peu d'oxygène et où se développent naturellement des bactéries anaérobies. Ces bactéries adhèrent spontanément sur la surface de cette anode pour former un biofilm, une structure bactérienne complexe et robuste. Les bactéries du biofilm se nourrissent de la matière organique présente dans les eaux usées en les oxydant. Cette réaction d'oxydation transforme ces déchets en dioxyde de carbone qui est libéré dans l'atmosphère terrestre. Parmi les bactéries présentes dans le biofilm, les bactéries électro-actives sont capables d'utiliser l'anode comme accepteur final des électrons de leur chaîne respiratoire anaérobie, le processus cellulaire permettant de produire leur énergie métabolique. Par la suite, les électrons transmis à l'anode empruntent le circuit électrique reliant l'anode à la seconde électrode, la cathode. Ce flot d'électron génère l'énergie électrique qui peut être exploitée. Sur la cathode qui est installée dans un compartiment aérobie, les électrons servent généralement à réduire le dioxygène de l'air. Le compartiment anaérobie (anodique) est relié au compartiment aérobie (cathodique) par une membrane échangeuse d'ions ou un pont salin dans le cas des piles bactériennes à deux



compartiments (**Figure I-13A**). Dans le cas de cathode à air, celle-ci est directement en contact avec le compartiment anodique d'un côté et l'air extérieur de l'autre (**Figure I-13B**).

Figure I-13 : Principe de fonctionnement des piles bactériennes (A) : à deux compartiments ; (B) : à un compartiment [39].

2. Substrats combustibles utilisés en PACM

Plusieurs substrats ont été utilisés comme combustibles dans les PACMs afin de générer de l'électricité, ceux-ci pouvant inclure des composés organiques complexes ou encore des substances très simples. Leur composition et provenance peuvent de plus être très variées

puisque ces dispositifs sont destinés au traitement d'eaux usées diverses. Du nombre des substrats employés en laboratoire pour simuler différents effluents, on retrouve l'acétate, le formate, le butyrate, le glucose, le sucrose, le xylose, la cystéine, la cellulose, le phénol, les polyalcools, les sulfites et le CO [81].

3. Inoculum, micro-organismes électrogènes

Les PACMs peuvent être inoculées en un premier temps à partir de sources qui contiennent un très grand nombre d'espèces de micro-organismes différents (consortium bactérien). Une seconde option, moins adéquate pour les applications pratiques, consiste à utiliser une souche bactérienne pure ayant été cultivée en laboratoire afin qu'un biofilm de cette unique espèce croisse à la surface de l'anode. Dans les deux cas, une multitude de composés organiques peuvent être retirés d'eaux usées issues de sources variées. Un inoculum à population mixte peut être prélevé dans certains environnements naturels tels les sédiments d'océan, de mer, de bassin ou de rivière, ou encore les boues anaérobies et les eaux usées domestiques ou industrielles. Il est possible aussi d'inoculer une pile microbienne avec différentes sources (boues aérobies, anaérobies et de milieux humides), conduisant à de meilleures performances de la pile [82].

4. Impact des paramètres de fonctionnement des PACMs

Plusieurs conditions de fonctionnement pourraient déterminer leurs performances électriques des PACMs et leur rendement de conversion des combustibles (**Tableau I-6**).

- **Effet du substrat**

Les performances des PACMs dépendent de la charge organique des eaux usées. Les effluents riches en substrats non fermentescibles, comme l'acétate, ont de meilleures performances pour la production d'énergie. Les effluents composés de substrats fermentescibles telles que les substrats de brasserie, donnent de moins bonnes performances. La puissance électrique fournie par la pile bactérienne augmente avec la concentration de la charge organique. Toutefois, un effluent saturé en substrat inhibe l'activité des bactéries électro-actives.

- **Effet du pH**

La production des protons par l'oxydation anodique des substrats et leur diffusion jusqu'à la cathode, peuvent influencer le pH du milieu et affecter les performances de la PACM. En effet, une accumulation des protons à l'anode entraîne l'acidification des biofilms, ce qui peut ralentir

leur croissance et inhiber l'électro-activité des bactéries. Par ailleurs, l'augmentation du pH à la cathode causée par la consommation des protons au cours de la RRO, provoque une diminution du potentiel de cathode et une perte des performances électriques.

- **Effet de la température**

La température affecte la cinétique des réactions redox, la conductivité de la solution, les potentiels des électrodes ainsi que l'électro-activité des bactéries. En effet, chaque souche bactérienne a une température optimale de croissance. Des températures comprises entre 30 et 45 ° C peuvent faciliter la formation du biofilm et améliorer leur électro-activité.

- **Effet du mode d'alimentation en flux**

Le mode d'alimentation en flux détermine les performances de la PACM. Un réacteur alimenté en flux continu présente des meilleures performances comparées à celles d'un réacteur fonctionnant en mode discontinu. Le débit du flux influence la cinétique de formation du biofilm, la structure du biofilm, le coefficient de transfert de masse et donc les performances électriques et de dégradation. Ces performances dépendent également du temps de séjour des substrats dans le réacteur qui est déterminé par le débit d'alimentation.

- **Effet de la résistance externe**

La résistance du circuit externe qui relie l'anode à la cathode, détermine le flot d'électrons (le courant) entre les deux électrodes. L'emploi d'une faible résistance externe augmente le flot d'électrons et la cinétique d'oxydation des substrats organiques. Ceci favorise la croissance des biofilms et améliore leur électro-activité [83]. A la maturation du biofilm, il est possible d'obtenir un maximum de puissance pour une résistance externe équivalente à la résistance interne de la PACM.

Tableau I-6 : Effet des paramètres de fonctionnement de la PACM [39].

Paramètre	Effet
Substrat	<ul style="list-style-type: none">- Les non fermentescibles fournissent des meilleures performances- L'augmentation de la concentration DCO améliore les performances- Un milieu saturé en substrat inhibe les bactéries
pH	<ul style="list-style-type: none">- L'acidification de l'anode inhibe la croissance du biofilm électro-actif- L'augmentation du pH de la cathode réduit son potentiel- Le pH optimal est entre 8 et 11
Température	<ul style="list-style-type: none">- Des températures comprises entre 30 et 45 ° C facilitent la formation du biofilm- Les basses températures ralentissent la formation du biofilm
Mode d'alimentation en flux	<ul style="list-style-type: none">- Une alimentation en flux continu améliore les performances- Un flux continu favorise la croissance du biofilm
Résistance externe	<ul style="list-style-type: none">- Une faible résistance améliore la capacité de traitement- Une faible résistance favorise la croissance des biofilms électro-actifs- Une résistance externe équivalente à la résistance interne fournit un maximum de puissance électrique

IV.3. Production d'énergie et traitement des eaux usées avec les PACMs

Il existe plus 21000 stations d'épuration en France, dont une grande partie est équipée d'un procédé de traitement biologique. Ce procédé permet la dégradation de la matière organique carbonée et azotée dissoute dans les eaux usées, grâce à des bactéries contenues dans les bassins de traitement. Lors du traitement biologique, les eaux usées sont aérées afin d'assurer la respiration aérobie des bactéries. Par ce moyen, les bactéries utilisent la matière organique comme donneurs d'électrons dans leur respiration et le dioxygène apporté par l'aération comme accepteur d'électrons. Par la suite, le développement des bactéries épuratrices entraîne la formation de floccs qui sédimentent sous forme de boues et se séparent de l'eau épurée. Après épuration, l'eau peut être rejetée dans les milieux naturels.

La consommation énergétique des stations d'épuration est généralement estimée en kWh nécessaire à l'élimination d'un kilogramme de Demande Biochimique en Oxygène au bout de 5 jours (kDBO5). La DBO5 correspond à la quantité de dioxygène nécessaire aux bactéries pour oxyder la matière organique en CO₂, mesurée au bout de 5 jours. Cette analyse permet d'estimer la quantité totale de matière organique biodégradable présente dans les eaux à traiter. Les stations d'épurations qui présentent une capacité de traitement supérieur à 100000 équivalents habitant (EH), utilisent les boues activées comme procédé de traitement biologique avec une consommation énergétique moyenne de 3,4 kWh/kDBO5 éliminée. Ceci représente

une consommation électrique d'environ 6 GWh par an pour une station d'épuration de 100000 EH, soit 60 kWh par habitant par an. L'énergie principalement utilisée dans les stations d'épuration sert à alimenter les systèmes d'aération des bassins, ce qui représente 40% à 80% de la consommation électrique des lignes de traitement. Le reste de la consommation d'énergie électrique sert à alimenter d'autres postes comme le pompage des eaux usées et le traitement thermique des boues.

Plusieurs aspects de la technologie des piles bactériennes en font une solution alternative intéressante :

- i) Production directe de l'électricité ;
- ii) Aucun besoin d'aération contrairement aux traitements conventionnels ;
- iii) Réduction de la formation des boues d'épuration ;
- iv) Auto-régénération des bactéries ;
- v) Bonne adaptation aux environnements hostiles ;
- vi) Dépollution des eaux usées ;
- vii) Faible empreinte carbone ;
- viii) Faibles coûts de fonctionnement.

Les projections de l'intégration des piles bactériennes dans les stations d'épuration sur la base des performances obtenues à l'échelle du laboratoire, sont associées à un potentiel économique important. Ceci à travers les revenus qui peuvent provenir de la récupération d'énergie électrique et de la réduction des rejets. En effet, les études menées en laboratoire sur des mini-réacteurs de piles bactériennes (volumes inférieurs à 1 Litre) alimentées avec des eaux usées urbaines montrent des performances intéressantes en termes d'abattement de la matière organique (jusqu'à 80 % de la DCO) et de production d'énergie (jusqu'à 0.65 kWh/m³). Sur la base de ces performances, les 5 milliards de m³ d'eaux usées traités annuellement en France produiraient 3650 GWh d'énergie électrique. Pour un prix d'environ 0,13 € du kWh d'électricité en 2021, l'énergie produite permettrait un gain annuel de plus de 422 millions d'euros. A plus petite échelle, une station d'épuration de 100 000 EH qui traite environ 6,57106 m³ d'eaux usées par an, produirait annuellement environ 4,3 GWh d'énergie électrique. Sachant qu'en France la consommation d'énergie d'une station d'épuration de 100 000 EH est d'environ 6 GWh par an, la technologie des piles bactériennes pourrait couvrir 70 % de la consommation en énergie des stations d'épuration. A noter que le niveau de maturité de cette technologie est

situé entre 6 et 7 sur l'échelle TRL (Technology Readiness Level) aux niveaux européen et international avec plusieurs démonstrateurs testés dans des stations de traitement [84].

IV.4. Applications des PACMs

Les PACMs présentent plusieurs avantages par rapport aux piles à combustible traditionnelles et aux biopiles enzymatiques. Il est possible d'utiliser un large éventail de matières organiques ou inorganiques telles que les déchets organiques, les sédiments du sol comme source de production de combustible [85]. Contrairement aux piles à combustible classiques, les PACMs peuvent fonctionner à température ambiante et à la pression atmosphérique. En outre, elle peut être utile pour une application généralisée dans des endroits dépourvus d'électricité (ex : Electrification rurale) [86]. Les PACMs ont surpassé d'autres technologies comme les digesteurs anaérobies, les lagons aérés, etc. [87] avec un large éventail d'applications comme le montre la **Figure I-14**.

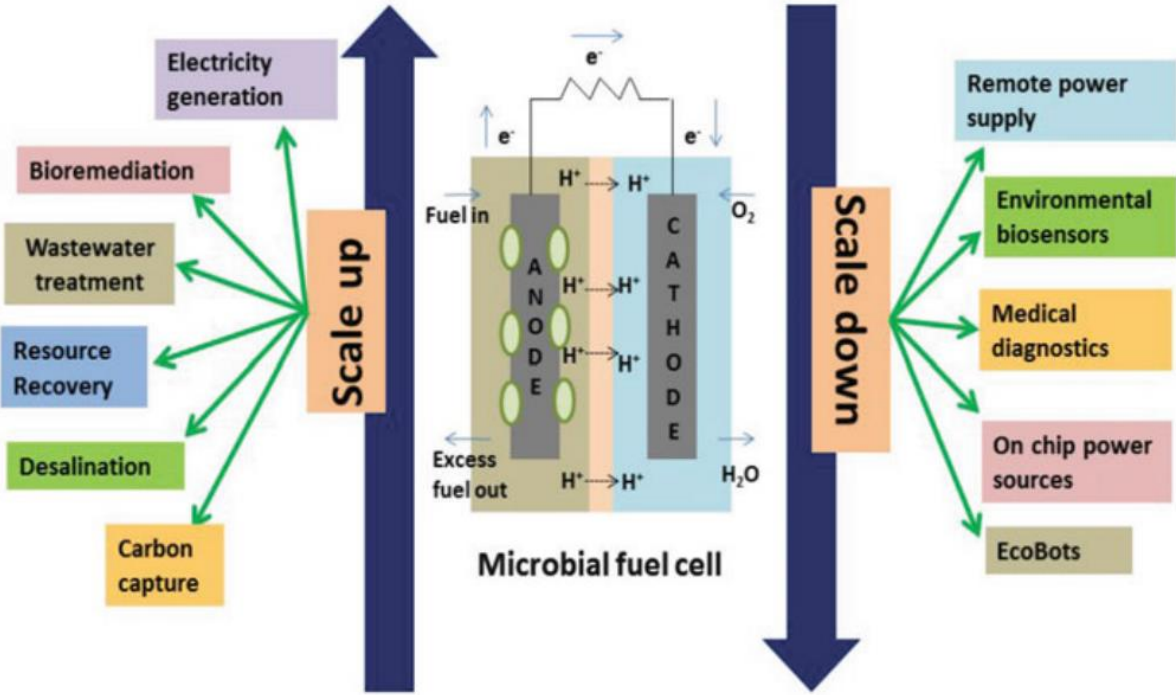


Figure I-14 : Un aperçu des différentes applications de la technologie des PACMs.

IV.5. Contaminants des eaux usées

Les contaminants ont été classés en plusieurs catégories telles que les toxines, les hormones polluant de l'environnement, les pesticides, les produits pharmaceutiques et de soins personnels et les substances toxiques persistantes (organiques et inorganiques). Ces contaminants ils ne sont pas immunogènes dans la nature, car il a été généralisé que la plupart de ces molécules ont une petite taille, inférieure à 1000 Da [88].

1. Contaminants et problèmes associés

Les effets potentiels sur la santé des contaminants environnementaux sur divers secteurs tels que l'alimentation traditionnelle, la santé et la faune sont résumés de manière épisodique. Les concentrations de contaminants tels que le chlordane, le mercure, les biphényles polychlorés et le toxaphène chez les mammifères marins et terrestres, les poissons, les oiseaux, et les plantes ont été récapitulées dans une étude de Chan [89].

Les métaux lourds sont largement utilisés dans les secteurs industriels, ils présentent un danger sur les organismes vivants et sur le fonctionnement des écosystèmes, d'où l'importance de la surveillance environnementale de ces métaux par une détection rapide, spécifique et non spécifique, dans l'eau potable.

2. Les polluants émergents

Les polluants émergents (PEs) sont un groupe de substances qui sont relativement "nouvelles". Le réseau NORMAN (*Network of reference laboratories, research centers and related organizations for monitoring of emerging environmental substances*) a détecté environ 700 PE au cours des 10 dernières années. Cependant, certains d'entre eux ne sont pas détectés depuis des années et d'autres sont nouveaux dans l'analyse de l'eau. Dans la littérature, le terme de polluants émergents est souvent utilisé comme synonyme de substances émergentes ou de contaminants émergents (CEs).

Les définitions suivantes illustrent la variété des termes utilisés dans ce domaine :

- Selon La Farré *et al.*, les polluants émergents sont définis comme des composés qui ne sont pas actuellement couverts par les réglementations existantes relative à la qualité de l'eau, qui n'ont pas été étudiés auparavant et qui sont considérés comme des menaces potentielles pour l'environnement, les écosystèmes et la santé humaine [90].

- Le groupe du réseau européen NORMAN a rapporté que les CEs sont « des substances détectées dans l'environnement, mais qui sont actuellement absentes dans les programmes de surveillance de routine au niveau de l'Union européenne (UE). De plus, leur devenir, leur comportement et leurs effets (éco)toxicologiques ne sont pas bien compris.

Comme le montre le **Tableau I-7**, la liste des polluants émergents est constituée d'un grand nombre de composés chimiques. Certains produits chimiques tels que les antibiotiques et les polybromodiphényléthers (PBDE) sont présents dans l'environnement depuis, mais ce n'est qu'récemment qu'ils ont été mis sous le feu des projecteurs en raison des progrès des techniques de surveillance et d'une meilleure connaissance de leur toxicité. De plus, certains produits chimiques (ex. les liquides ioniques) étaient même considérés comme "verts", mais sont maintenant considérés comme des polluants potentiels avec la révélation de leur écotoxicité et de leurs effets sur la santé [91].

Bien que la détection de la présence de polluants émergents dans l'environnement reste limitée. Par conséquent, il existe un réel besoin de données écotoxicologiques fiables sur ce type de polluants.

Tableau I-7 : Répertoire des polluants chimiques émergents typiques.

Classification	Substances chimiques
Produits pharmaceutiques et produits de soins personnels	Antibiotiques ; Anti-inflammatoires non stéroïdiens ; Hormones stéroïdiennes ; Antidépresseurs et Anticonvulsivants ; β -bloquants ; Régulateurs du métabolisme lipidique ; Triclosan ; Filtres UV
Retardateurs de flamme	Ethers diphényliques polybromés (EDPB) ; Tétrabromobisphénol A ; Isocyanurate de tris(2,3-dibromopropyl)
Composés perfluorés (PFC)	Acide perfluorooctanoïque ; Acide perfluorooctanesulfonique
Additifs industriels	Bisphénol A ; Alkylphénols ; Phtalates ; Méthyl tert-butyl éther (MTBE) ; Chloroalcane à chaînes courtes (PCCC)
Autres	Perchlorates ; Sous-produits de désinfection ; Toxines algales ; Nanomatériaux

3. Les polluants et CEs étudiés au cours de cette thèse

Etant donné que l'un des objectifs de cette thèse était le développement des biocapteurs autonomes à base de PACMs comme outils de suivi et d'aide à la décision pour détecter en temps réel la présence de contaminants toxiques dans les eaux usées, tels que les antibiotiques et les métaux lourds, cette partie se concentra donc sur des modèles de ces analytes. Le déversement continu et la persistance d'antibiotiques et métaux lourds dans l'écosystème aquatique sont considérés aujourd'hui comme un problème majeur.

3.1. Sulfate de néomycine

Les antibiotiques sont des agents chimiothérapeutiques, isolés à partir de sources naturelles ou synthétisés, et sont utilisés pour inhiber la croissance des micro-organismes ou les détruire [92]. L'utilisation mondiale d'antibiotiques a considérablement augmenté ces dernières années. Les antibiotiques sont largement utilisés en santé humaine et animale [93]. Par exemple, la consommation d'antibiotiques dans le secteur du bétail a atteint 63,151 tonnes en 2010 et les prévisions indiquent qu'elle augmentera encore de 67 % d'ici 2030 [94]. Des sources telles que les industries, les stations de traitement des effluents, l'augmentation des antibiotiques dans la médecine animale et humaine, d'autres utilisations commerciales et donc la présence dans les eaux usées, ont conduit à des niveaux élevés d'antibiotiques dans l'environnement aquatique. De nombreux antibiotiques de nature hydrophile peuvent être transportés par l'eau courante et se répandre dans divers organismes aquatiques [95]. De plus, les antibiotiques consommés ne sont pas complètement métabolisés et excrétés par l'organisme sous une forme chimique plus ou moins identique. Il est estimé que le traitement conventionnel des eaux usées contenant des antibiotiques, comme les STEP classiques, s'avèrent inefficaces pour l'élimination des antibiotiques récalcitrants [92].

Par ailleurs, ces composés pharmaceutiques actifs peuvent, même à de faibles concentrations : i) dans les eaux souterraines et les eaux usées de **ng/L** à **µg/L**, ii) dans le sol et les boues de **µg/kg** à **mg/kg**, avoir des effets néfastes sur l'environnement. Leur persistance dans l'écosystème aquatique est considérée comme un risque émergent pour la santé de l'environnement [96]. Le déversement continu et la présence prolongée de ces composés dans l'environnement peuvent provoquer l'émergence de gènes et de nouvelles souches bactériennes hautement résistantes aux antibiotiques (AMR). L'Organisation mondiale de la santé (OMS), l'Assemblée mondiale de la santé et le Centre européen de prévention et de contrôle des

maladies (ECDC) ont souligné que l'AMR représente une menace critique pour la santé publique.

Le sulfate de néomycine (**Figure I-15**) est un antibiotique de la famille des aminoglycosides le plus couramment prescrit. De plus, le sulfate de néomycine est un antibiotique très actif peut inhiber la croissance des bactéries Gram positives et Gram négatives [97]. Les concentrations de sulfate de néomycine dans les eaux usées pharmaceutiques ont atteint des niveaux très élevés ces dernières années en raison de l'utilisation intensive de cet antibiotique [93]. Cependant, la néomycine peut être captée par la chaîne alimentaire et ainsi être transférée à l'être humain par voie digestive, ce qui entraîne sa bioaccumulation dans le corps humain. Cette accumulation provoque divers effets secondaires chez l'homme, notamment la surdité, des maladies rénales et cardiovasculaires [98]. Pour cette raison, l'UE a fixé une limite de résidus du sulfate de néomycine dans les poissons à nageoires à $500 \mu\text{g.kg}^{-1}$. De leur côté, le Japon et la Chine, ont également fixé la quantité résiduelle maximale de néomycine dans le secteur du bétail et de la volaille à $500 \mu\text{g.kg}^{-1}$.

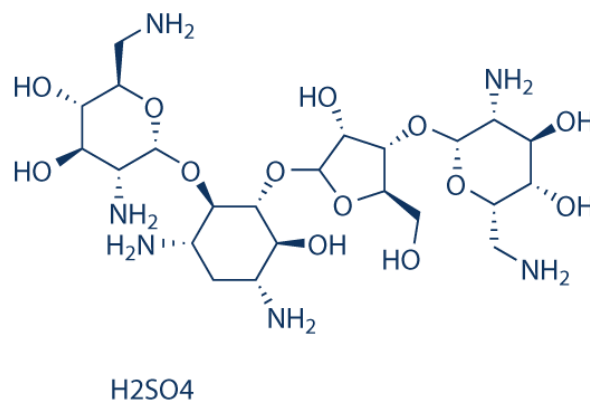


Figure I-15 : La structure chimique du sulfate de néomycine.

3.2. Métaux lourds

Dans la littérature, les « métaux lourds » sont parfois désignés par les appellations suivantes : métaux ou éléments traces, métaux de transition et métaux toxiques. Rigoureusement, un métal dit « lourd » se définit comme un métal dont la masse volumique est supérieure à 5 g.cm^{-3} , à l'exception des éléments alcalino-terreux. En regard du tableau périodique, Novotny (1995) mentionne que cette définition regroupe 59 éléments à titre de métaux lourds (ML), lesquels appartiennent aux métaux de transition [99]. L'agence américaine de protection

environnementale (EPA, 1992) identifie 13 ML comme des « polluants prioritaires », soit l'antimoine (Sb), l'argent (Ag), l'arsenic (As), le béryllium (Be), le cadmium (Cd), le chrome (Cr), le cuivre (Cu), le mercure (Hg), le nickel (Ni), le plomb (Pb), le sélénium (Se), le thallium (Tl) et le zinc (Zn). Selon Galvez-Cloutier (1995), les principaux ML impliqués dans les cas de contamination des sols sont le plomb (Pb), le cadmium (Cd), le cuivre (Cu), le zinc (Zn), le nickel (Ni), le chrome (Cr) et le mercure (Hg). Dans le cadre d'analyses chimiques en laboratoire, ces ML sont souvent reconnus comme les « 6 métaux de base », à l'exception du Hg. Ces éléments se trouvent à des faibles concentrations dans la nature, mais certains d'entre eux sont indispensables à la croissance et au bien-être des organismes vivants. Par exemple, le Zn, le Cu et le Fe sont très importants pour la réalisation de certaines réactions métaboliques. Toutefois, des niveaux de concentration supérieurs à ceux qu'ils requièrent normalement peuvent causer des effets nocifs aux organismes et il existe même des ML qui n'ont aucune activité biologique et ne produisent que de la toxicité. Cette toxicité est due principalement à leur non-biodégradabilité, à leur capacité de s'accumuler dans les organismes et ainsi perturber toute la chaîne trophique et leur effet néfaste à faible concentration [100].

À titre d'exemple, chez l'homme, ces éléments peuvent présenter une toxicité aiguë, comme d'affecter le système nerveux et les fonctions rénales, des nausées, des vomissements, et des toxicités chroniques, comme des troubles respiratoires, des cancers et de l'hypofertilité. De plus, les ML ont aussi des effets néfastes sur les populations bactériennes ce qui n'est pas sans conséquences sur le fonctionnement de l'écosystème [101].

IV.6. Les PACMs comme biocapteurs

1. Qu'est-ce qu'un (bio)capteur

L'histoire des (bio)capteurs électrochimiques a commencée en 1960 avec les premiers travaux de Clark et Lyons sur la détection du glucose [102]. Ces études ont été approfondies vers 1967 suite à la naissance du premier biocapteur réalisé par Updicke et Hicks et dédié à la détermination du glucose [103].

Selon la définition de l'IUPAC, un biocapteur est un dispositif intégré (biorécepteur-transducteur) permettant une mesure qualitative ou quantitative d'analytes cibles en combinant certains éléments de reconnaissance biologique, tels que des enzymes, des anticorps, des phages, des acides nucléiques, des aptamères, des micro-organismes, etc., avec un transducteur physico-chimique approprié [104,105] (**Figure I-16**). Selon le type du transducteur utilisé, les biocapteurs peuvent être classés en biocapteurs électrochimiques, calorimétriques, optiques,

thermométriques, piézoélectriques et magnétiques. L'interaction entre l'analyte et le biorécepteur est ensuite convertie en un signal électrique mesurable via le transducteur.

En revanche, si le récepteur est abiotique (ex. nanoparticules métalliques, nanomatériaux de carbone, polymères conducteurs, nanocomposites, etc.), on parlera d'un capteur électrochimique abiotique.

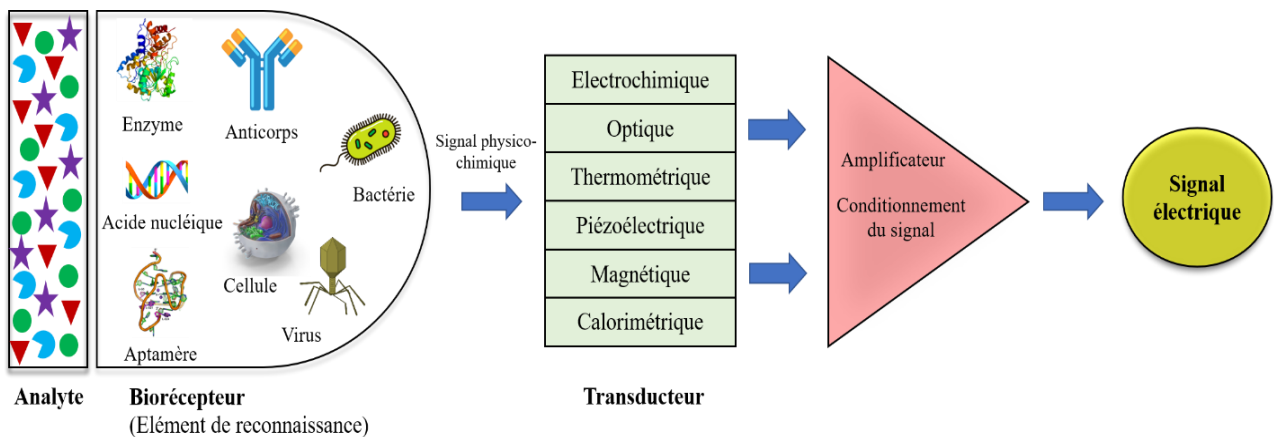


Figure I-16 : Schéma et principe de fonctionnement d'un biocapteur.

Un tel (bio)capteur, avant sa mise en œuvre dans des dispositifs portables, puis sa commercialisation et son application dans les secteurs alimentaire, environnemental, clinique, pharmaceutique, industriel, etc., doit répondre à une série d'exigences importantes, listées ci-dessous dans la **Figure I-17**.

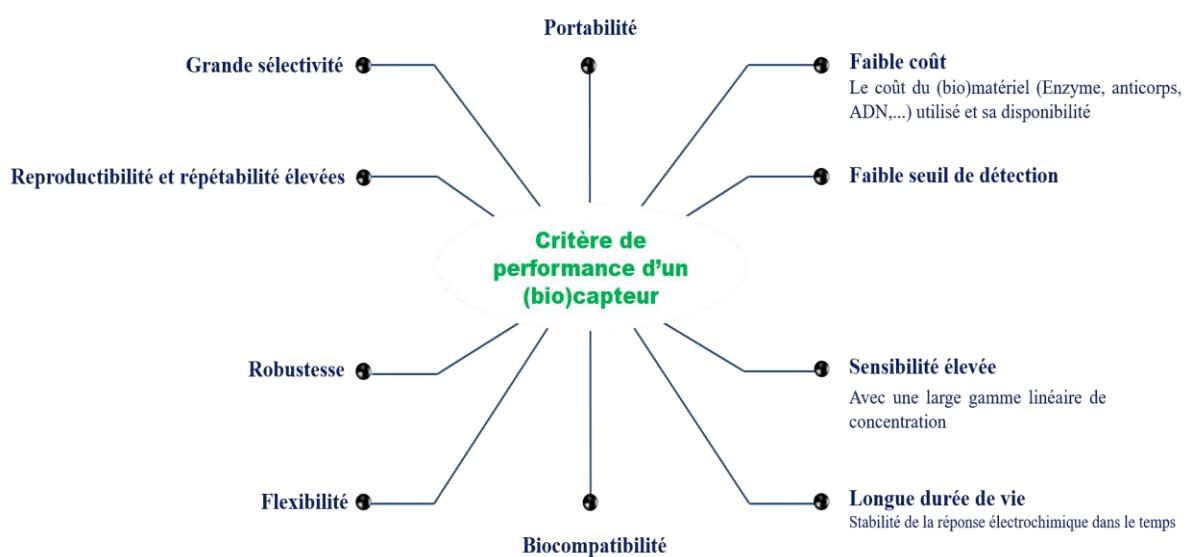


Figure I-17 : Illustration des critères de performance importants d'un (bio)capteur.

2. Biocapteurs basés sur la technologie de PACMs

Depuis quelque temps, les biocapteurs basés sur la technologie des PACMs offrent de grandes possibilités d'application très innovantes pour la surveillance rapide des polluants environnementaux, puisqu'ils offrent une alternative instantanée et pratique, tout en assurant la possibilité d'une surveillance permanente et à long terme [106,107]. Une PACM est nouveau dispositif bio-électro-chimique qui utilisent des bactéries exo-électrogènes comme catalyseurs pour oxyder la matière organique présente dans les eaux usées et générer du courant électrique [106]. Une PACM, en général, peut être considérée comme une forme de biocapteur, où le biofilm de bactéries spécialisées sur l'anode sert d'un « élément de reconnaissance biologique », tandis que la membrane échangeuse de protons et le matériau de l'électrode agissent comme un « transducteur » [106,108]. La réponse électrique de sortie (tension, courant) étant directement liée à l'activité métabolique des exo-électrogènes, la présence ou la modification de la concentration d'analytes cibles (combustible, contaminants) dans l'eau affecterait leurs activités métaboliques, notamment la cinétique d'oxydation du substrat et par la suite le taux transfert d'électrons qui en résulte [109]. En maintenant constants les paramètres opérationnels tels que la charge organique, le pH, la température, la conductivité, etc. de la solution d'alimentation, la variation du signal de sortie peut être corrélée seulement à la perturbation spécifique appliquée. Ceci est le principe de base de l'utilisation des PACMs comme biocapteurs microbiens électrochimiques.

Cependant, ce phénomène peut conduire soit à une chute (présence de substances toxiques inhibant les processus métaboliques), soit à une augmentation (présence de la matière organique biodégradable) de la réponse électrique de la PACM (**Figure I-18**). La **Figure I-18** décrit un schéma succinct d'un biocapteur basé sur la technologie des PACM avec les deux modes de fonctionnement habituels : **i**) la PACM équipée d'une résistance externe et **ii**) la PACM équipée d'un potentiostat ou d'une source d'énergie externe. La réponse électrique de sortie d'une PACM dépendait de la respiration microbienne et est proportionnelle à la concentration de l'analyte cible. Par conséquent, l'alerte précoce des substances toxiques et/ou de la charge organique dans les eaux usées peut éventuellement être atteinte avec cette technologie de PACM innovante. Par ailleurs, les PACMs ont été utilisées comme biocapteurs pour mesurer différents paramètres tels que la demande biologique en oxygène (DBO) [110], la demande chimique en oxygène (DCO) [111], l'oxygène dissous, les acides gras volatils [112] et les toxines dans les eaux usées [113]. L'avantage principal du biocapteur à base de PACM est de pouvoir opérer sans transducteur de signal supplémentaire ni source d'énergie externe, ce qui généralement

nécessaire dans les biocapteurs traditionnels [114,115]. Ils peuvent en outre être utilisés soit pour des applications de biodétection autoalimentées, soit comme source d'énergie pour les capteurs électrochimiques traditionnels. Par conséquent, la technologie des PACMs peut mener à une solution rentable, simple et satisfaisant intégralement l'exigence de réalisation à long terme et facile pour la surveillance de la qualité des eaux usées en temps réel [106].

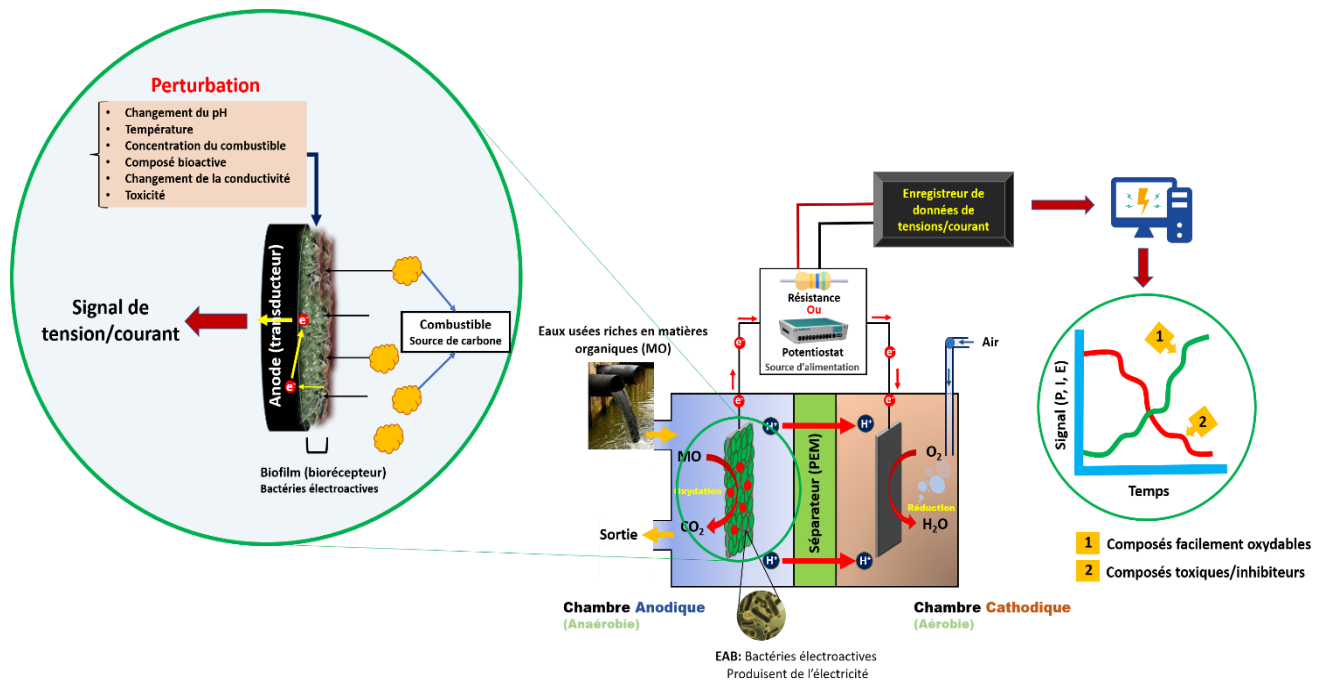


Figure I-18 : Représentation schématique d'un biocapteur basé sur la technologie des PACMs avec les deux modes de fonctionnement habituels : le mode de PACM équipée d'une résistance externe) et le mode de PACM équipée d'un potentiostat ou d'une source d'énergie externe.

Le développement de biocapteurs à base de PACM pour la gestion de la qualité des eaux usées a connu un essor considérable ces dernières années [116,117]. Comme le montre la **Figure I-19**, une recherche a été effectuée utilisant les mots-clés "**Microbial fuel cell**" AND "**Biosensor**" AND ("**BOD monitoring**" or "**Toxicity**" or "**Early warning**") dans la base de données Scopus a permis de constater une importante augmentation du nombre de publications sur ce scénario pour la période 1985 à 2021. La plupart des études menées sur ce type de biocapteurs se sont limitées à l'optimisation de leur architecture, l'amélioration de leur sensibilité et la surveillance d'un environnement aquatique spécifique. Par ailleurs, des études ont été consacrées à l'optimisation des conditions électriques (le potentiel appliqué à l'anode, la résistance externe (RE) de la biopile) et des conditions de fonctionnement en flux continu [118–

120]. Cependant, ces conditions ont permis d'obtenir des résultats impressionnants en termes d'enrichissement rapide des biofilms en bactéries électro-actives tout en permettant une distribution uniforme des charges et une répartition homogène de la matière au sein de la biopile. En outre, les conditions électriques ont pu montrer, pendant la phase de formation du biofilm, une bonne sélection des différentes souches bactériennes électro-actives dans la structure du biofilm [25,61]. Cette sélection est importante pour améliorer la sélectivité du biocapteur à base de PACMs vis-à-vis le substrat/analyte cible.

Recherches tapées dans la base de données Scopus

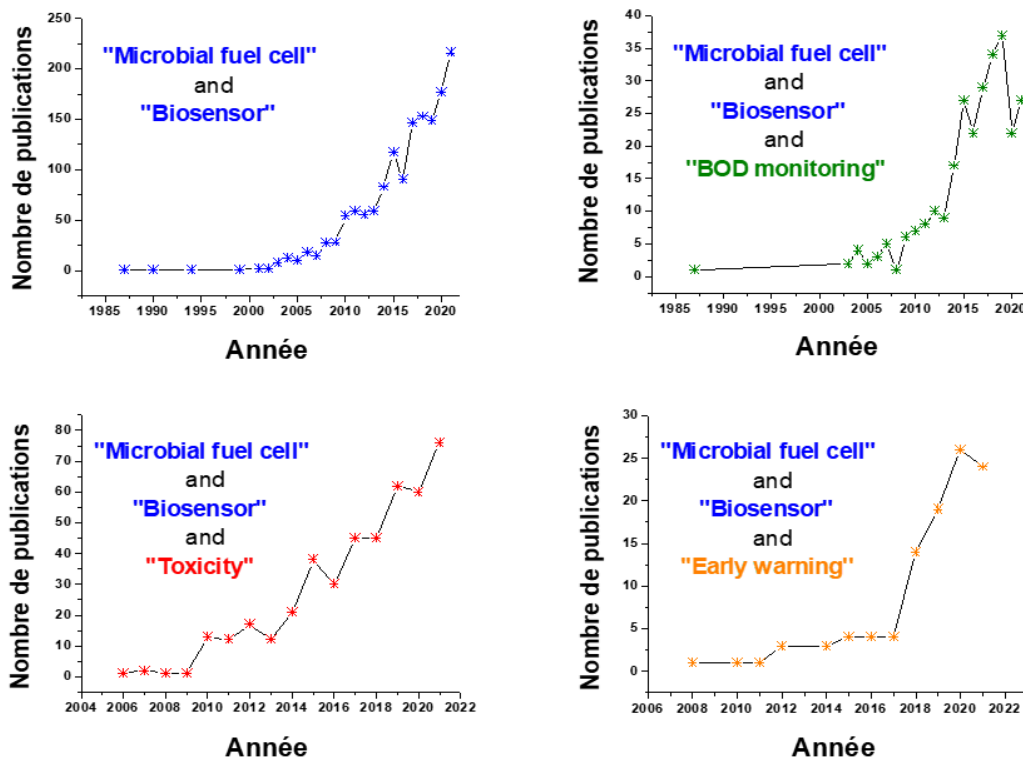


Figure I-19 : Evolution du nombre de publications référencées dans Scopus portant sur les termes mentionnés dans chaque figure (Scopus-Mars 2022).

V. Conclusions

Les piles à combustible feront sans aucun doute partie de notre vie dans presque tous les domaines où nous avons besoin d'énergie électrique à l'avenir. Le développement des technologies associées a déjà atteint un certain point et semble s'accélérer. Parmi ces technologies, les piles à combustible organique direct, plus précisément, qui constituent le sujet principal de ce projet de thèse, sont très prometteuses. Pour comprendre la maturité et les

besoins en matière de recherche, il faut d'abord comprendre les bases des piles à combustible. C'est pourquoi, dans ce chapitre consacré à l'état de l'art, un bref historique du développement des piles à combustible, leurs classifications, leurs applications comme (bio)capteurs autoalimentés, les principes de fonctionnement de base et les composants importants ont été abordés. La technologie des piles à combustible, qui a commencé avec Sir William Grove, a aujourd'hui pris place dans de nombreux domaines tels que les applications mobiles simples et quotidiennes, les transports, les applications domestiques et industrielles, les avions, les sous-marins, avec des évolutions techniques. Le développement des composants des piles à combustible se concentre principalement sur le catalyseur, la membrane et la couche de diffusion des gaz. Réduire le coût des piles à combustible est également l'un des défis de cette technologie. En particulier, la partie catalytique des piles à combustible est un facteur important qui a une influence sur le coût. Un autre facteur qui ralentit la commercialisation des piles à combustible est la difficulté de stockage et le risque de sécurité de l'hydrogène gazeux.

Le glucose et l'acétate de sodium pourraient être considérés comme deux combustibles verts prometteurs à l'avenir, car ce sont des produits naturels qui sont abondants, moins coûteux, durables et non toxiques par rapport aux carburants liquides classiques (par exemple, le méthanol, etc.). Par conséquent, ces deux combustibles seront abordés dans les chapitres suivants en fonction de l'objectif de la présente thèse.

PARTIE I

CATALYSEURS ABIOTIQUES A BASE DE PALLADIUM ET D'OR POUR DES PILES A GLUCOSE : PRODUCTION D'ENERGIE ET DETECTION DE GLUCOSE

Cette partie du manuscrit, dite **abiotique**, est composée de deux chapitres. Le premier chapitre présente un nouveau capteur non enzymatique à base de nanotubes de carbone fonctionnalisé (f-CNT), comme support conducteur, et des nanostructures de palladium en forme de chou-fleur (PdNS) pour la catalyse de la réaction d'électro-oxydation du glucose (ROG) en milieu neutre ($\text{pH} = 7,4$). Plusieurs paramètres affectant la morphologie, la structure et les propriétés catalytiques du PdNS pour la ROG, tels que la concentration du précurseur PdCl_2 et les conditions d'électrodéposition, ont été investigués au cours de cette étude. Ce chapitre décrit une corrélation entre la morphologie, la structure et l'activité électro-catalytique du catalyseur PdNS. Le deuxième décrit le développement d'une PAC non enzymatique (n-EFC) glucose/ O_2 basée sur la technologie des cathodes à air. L'anode est une SPCE modifiée avec des f-CNTs et des NS d'un alliage Pd-Au en forme de chou-fleur (PdAuNS). Le comportement électrochimique des électrodes PdNS/f-CNT/SPCE, AuNS/f-CNT/SPCE et PdAuNS/f-CNT/SPCE vis-à-vis de la ROG a été étudié par CV, LSV et ampérométrie. La cathode pour l'électro-réduction de l'oxygène est une cathode à air qui est composée d'un tissu de carbone fonctionnalisé avec une couche catalytique à base de Pt. Les deux électrodes ont ensuite été assemblées dans une n-EFC à chambre unique sans membrane, dotée d'une architecture innovante.

Chapitre II : Nanotubes de carbone fonctionnalisés chargés de Pd en forme de chou-fleur, comme électro-catalyseur non enzymatique pour la détection du glucose à pH neutre : étude des mécanismes

Résumé : Dans ce chapitre, un nouveau capteur à base de nanotubes de carbone fonctionnalisés (f-CNT) supportant des nanostructures de Pd nanoporeuses en forme de chou-fleur (PdNS) comme interface non enzymatique a été proposé pour la réaction d'électro-oxydation du glucose (ROG) en milieu neutre (pH = 7,4). La nouveauté réside dans la préparation d'un nanocatalyseur biomimétique PdNS/f-CNT à l'aide d'une méthode simple et rentable, qui consiste à couler goutte à goutte des f-CNT bien dispersés sur la surface d'une électrode de carbone sérigraphiée (SPCE), suivie d'une électrodéposition de PdNS. Plusieurs paramètres affectant la morphologie, la structure et les propriétés catalytiques envers la ROG du catalyseur PdNS, tels que la concentration du précurseur PdCl₂ et les conditions d'électrodéposition, ont été étudiés au cours de ce travail. Le comportement électrochimique du PdNS/f-CNT/SPCE vis-à-vis de la ROG a été étudié par CV, LSV et ampérométrie. Une bonne corrélation a également été observée entre la morphologie, la structure et l'activité électro-catalytique de l'électro-catalyseur PdNS. En outre, la réponse du LSV et le diagramme de Pourbaix (potentiel-pH) pour le système palladium-eau ont permis de proposer un mécanisme de cette ROG. Le mécanisme proposé sera bénéfique, comme base, pour atteindre l'activité catalytique la plus élevée en sélectionnant la gamme de potentiel appropriée. Dans les conditions optimales, le capteur biomimétique basé sur PdNS/f-CNT/SPCE a présenté une large gamme linéaire (1-41 mM) avec une sensibilité de 9.3 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}\text{mM}^{-1}$, et une limite de détection de 95 μM (S/N=3) envers le glucose à un potentiel de détection de +300 mV par rapport à l'électrode de calomel saturée. En outre, en raison de ses caractéristiques fascinantes telles que la rapidité de réponse, le faible coût, la réutilisation et l'absence d'encrassement, l'électro-catalyseur proposé pourra présenter un grand intérêt pour les systèmes de détection (capteurs de glucose) ainsi que la technologie des piles à combustible à glucose direct.

Mots clés: Pd en forme de chou-fleur, électro-catalyseur non enzymatique, glucose, mécanisme, électrodéposition, nanotubes de carbone fonctionnalisés.

I. Introduction

La réaction d'électro-oxydation du glucose (ROG) a été largement étudiée au fil des temps pour plusieurs applications telles que le développement de capteurs électrochimiques et de biocapteurs de glucose pour la surveillance de la glycémie [121–123] ou l'alimentation en énergie de dispositifs bioélectroniques par des piles à combustible enzymatiques et non enzymatiques [124–126]. La ROG a également été impliquée dans la technologie des PACMs qui convertissent l'énergie chimique du glucose en énergie électrique [127]. Comme réaction chimique, la ROG a été étudiée pour la première fois il y a des centaines d'années [128]; Cependant, ces dix dernières années, elle a suscité à nouveau l'intérêt de la communauté scientifique en raison de son application potentielle dans les domaines susmentionnés [129]. Ces applications ont conduit à un besoin croissant de développer des électro-catalyseurs peu coûteux qui présentent une sensibilité et une sélectivité élevées, une bonne stabilité et une faible surtension pour l'oxydation du glucose [47,130,131]. Malgré la sensibilité et la sélectivité élevées des enzymes, telles que la glucose oxydase (GOx) et la glucose déshydrogénase (GDH), vis-à-vis de la ROG, ces biocatalyseurs sont facilement dénaturés et instables, ce qui limite leur utilisation dans des applications à long terme [47–49]. En outre, leur utilisation en biodétection nécessite des procédures d'immobilisation fastidieuses et un potentiel positif relativement élevé pour oxyder le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) issu de la réaction enzymatique [47,132]. Afin de surmonter ces limitations, de nombreux efforts ont été déployés pour développer avec succès des électro-catalyseurs non enzymatiques (abiotiques) utilisant des nanomatériaux [47,123]. Ces mimétiques d'enzymes à base de nanomatériaux, définis comme des « nanozymes », deviendraient la prochaine génération d'enzymes artificielles grâce à des avantages tels qu'une grande stabilité, un faible coût, une activité électro-catalytique élevée et une excellente biocompatibilité, ainsi qu'une méthode simple et reproductible de production de masse [133,134].

De nombreuses études ont été rapportées sur l'activité électro-catalytique envers la ROG de catalyseurs sans enzyme basés sur différents matériaux tels que des métaux nobles [134,135], des alliages [74,136], des matériaux à base de carbone [137] et d'autres nanocomposites [138,139]. Par exemple, Emir *et al.* ont présenté un capteur de glucose non enzymatique basé sur une électrode à tige de graphite modifiée avec Ni-NPs/Ppy pour la détection sélective du glucose en milieu alcalin (0,1 M NaOH, pH 13,0) [140]. Huang *et al.* ont rapporté l'utilisation de Pd-Co sur une électrode de carbone vitreux (GCE) modifiée par des nanotubes de carbone comme catalyseur non enzymatique pour la détection du glucose et de H_2O_2 dans des conditions

alcalines (0,1 M NaOH, pH 13,0) [141]. Shen *et al.* ont présenté une nouvelle plateforme basée sur un cluster bimétallique Pd-Au comme capteur de glucose non enzymatique dans une solution de 0,1 M NaOH (pH 13,0) [142]. De plus, Li *et al.* ont synthétisé avec succès des nanoparticules bimétalliques Au-Pd supportées par des nanoparticules de MoS₂ comme mimétiques de peroxydase pour la détection de H₂O₂ et de glucose dans une solution aqueuse de NaOH (pH 13,0) [143]. Tang *et al.* ont rapporté un nouveau capteur de glucose non enzymatique dans 0,1 M NaOH basé sur des nanofeuilles de Pd déposées sur un nanomatériau de Cu/Cu₂O par remplacement galvanique [144]. En outre, des électro-catalyseurs basés sur un composite binaire Pd-Au supporté par du carbone pour la ROG en milieu alcalin (0,1 M NaOH) ont été synthétisés par une méthode polyol assistée par micro-ondes pulsées [74,145]. Cependant, l'activité catalytique de la plupart des matériaux de type enzymatique nécessite des conditions particulièrement alcalines, ce qui limite leur application réelle dans certains domaines, tels que le diagnostic au point de service (POC, point-of-care), la surveillance en temps réel du glucose et les piles à combustible non enzymatiques implantables.

Plus récemment, des travaux ont rapporté l'activité électro-catalytique de nombreux nanomatériaux non enzymatiques à base de Pt et d'Au vis-à-vis de la ROG en milieu neutre [47]. Bien que les nanomatériaux de Pt et d'Au aient montré des performances catalytiques élevées dans une solution tampon neutre (pH = 7,4) pour la ROG, leurs propriétés intrinsèques ont été perturbées car ils étaient facilement empoisonnés par les intermédiaires et les produits générés pendant la ROG [146]. De plus, le Pt et l'Au sont très coûteux par rapport à d'autres matériaux et présentent une surtension élevée pour la ROG [74]. Etant donné que les sites catalytiques peuvent être rapidement bloqués par la chimisorption des produits d'oxydation du glucose dans des conditions physiologiques, le développement d'un catalyseur performant pour la ROG avec une bonne stabilité reste un défi majeur à relever.

Les nanomatériaux à base de Pd présentent un grand intérêt grâce à leur excellente activité non enzymatique et à leur bonne stabilité vers la ROG. De plus, le Pd est au moins 50 fois plus abondant dans la croûte terrestre que les métaux Pt et Au et sa surtension pour la ROG est plus faible [138]. Les nanomatériaux à base de carbone, comme les nanotubes de carbone (CNT) [147], [139], le carbone mésoporeux ordonné (OMC) [148], l'oxyde de graphène (GO) [138] et le GO réduit [149], ont été étudiés comme matériaux supports à base de carbone dans la construction de capteurs non enzymatiques en raison de leur excellente conductivité électrique. Plusieurs études ont décrit l'activité électro-catalytique des nanotubes de carbone (CNT) modifiés avec diverses nanostructures à base de Pd. En effet, l'utilisation des CNTs comme matériaux supports à base de carbone a été une stratégie importante dans la construction

d'électro-catalyseurs non enzymatiques, puisqu'ils augmentent la surface électro-active pour la fixation de nanomatériaux métalliques, tout en améliorant leur stabilité chimique et leur conductivité électrique. Meng *et al.* ont rapporté l'activité électro-catalytique vers la ROG de CNTs décorés avec des nanoparticules de Pd synthétisées chimiquement [150]. Ye *et al.* ont décrit la capacité des nanocubes de Pd préparés chimiquement à électro-catalyser l'oxydation du glucose, montrant un grand potentiel et une grande stabilité pour une utilisation comme catalyseur dans les capteurs de glucose [151]. Ces études suggèrent que la forme et la taille des particules de Pd ont un effet significatif sur l'activité électro-catalytique. En comparaison avec les méthodes chimiques de préparation des catalyseurs, l'électrodéposition est une technique flexible qui permet de recouvrir rapidement des surfaces conductrices de films minces de catalyseurs de différentes tailles (micro et nanostructures) et formes (fils, tiges, tubes, rubans...) [152–155]. Par exemple, Jiang *et al.* ont rapporté l'électrodéposition de nanoparticules de palladium en forme de chou-fleur utilisées comme catalyseurs pour la déchloration réductrice du 4-chlorophénol dans le secteur de la dépollution [156]. D'autre part, l'activité électro-catalytique du Pd électrodéposé pour l'électro-oxydation du glucose n'a pas encore été étudiée, bien que cette méthode de préparation offre la possibilité de contrôler la forme et la taille des catalyseurs déposés par le biais des paramètres d'électrolyse (potentiel appliqué, concentration des précurseurs métalliques, température, pH, durée de l'électrolyse...) [157].

Dans cette étude, les électrodes de carbone sérigraphiées (*SPCE, Screen-printed carbone electrodes*) modifiées avec des CNTs fonctionnalisés ont été utilisées comme matériaux supports à base de carbone pour la déposition électrochimique de catalyseurs PdNS. L'activité électro-catalytique des catalyseurs PdNS déposés a été étudiée pour l'oxydation directe du glucose en solution tampon neutre. L'effet de la concentration du précurseur métallique et du potentiel d'électrodéposition sur l'évolution de la morphologie des nanostructures de Pd électrodéposées a été étudié par MEB. L'activité électro-catalytique des catalyseurs PdNS envers la ROG a été caractérisée par la CV et la LSV. Une corrélation entre la morphologie des catalyseurs PdNS et leur activité électro-catalytique a été observée. En outre, un mécanisme pour la ROG a été proposé sur la base de la réponse de la LSV des capteurs et du diagramme potentiel-pH pour le système palladium-eau. Des mesures d'ampérométrie ont également été réalisées pour évaluer les caractéristiques analytiques des PdNS électrodéposés en tant que catalyseurs non enzymatiques pour la détection du glucose dans un environnement neutre.

II. Matériel et méthodes

1. Produits chimiques et réactifs

Nanotube de carbone multi-parois fonctionnalisé avec de l'acide carboxylique (f-CNT) (>80% de base de carbone, >8% fonctionnalisé avec de l'acide carboxylique, D x L 9,5 nm x 1,5 μm), N,N-Diméthylformamide (DMF), Nafion (5 % en poids %), D-(+)-glucose ($\geq 99,5$ %), acide sulfurique (H_2SO_4 , 98 %) et acide perchlorique (HClO_4 , 70,0-72,0 %) ont été achetés chez Sigma Aldrich (USA) et utilisés tels quels sans purification supplémentaire. Le chlorure de palladium (II) (PdCl_2 , 59,8 % en poids) a été obtenu auprès de Johnson Matthey (UK). Tous les autres produits chimiques utilisés étaient de qualité analytique. L'électro-oxydation électrochimique du glucose a été réalisée dans du 0,1 M PBS (pH = 7,4), préparé en utilisant les réactifs de qualité analytique, Na_2HPO_4 et KH_2PO_4 dissous dans de l'eau distillée, obtenus chez Solvachim (Maroc). Une solution mère de glucose 200 mM a été préparée dans une solution tampon phosphate 0,1 M (PBS) et stockée à 4 °C. On a laissé la solution mère de glucose se mutaroter sous agitation magnétique pendant au moins 24 h avant de l'utiliser.

2. Appareillage et techniques électrochimiques

Les mesures de la CV, LSV et ampérométriques ont été effectuées à l'aide d'un instrument électrochimique PalmSens (BV Houten-Pays-Bas) connecté à un ordinateur et contrôlé par un logiciel nommé PStTrace5.8. Un système électrochimique conventionnel à trois électrodes a été utilisé. La SPCE a été utilisée comme électrode de travail avec un diamètre de 3 mm. L'électrode de référence était une électrode de calomel saturée (SCE) (saturée avec 3M KCl), tandis qu'une barre d'acier inoxydable a été utilisée comme contre-électrode. La morphologie de la surface de l'électrode a été examinée par MEB à émission de champ (MEB TESCAN modèle MIRA-3 (TESCAN-ORSAY, Brno, République tchèque).

3. Fabrication des SPCE

Les SPCEs ont été fabriquées au laboratoire avec une machine à sérigraphier 245 DEK (Weymouth, UK). Une encre à base de graphite (Electrodag 423 SS) d'Acheson (Milan, Italie) a été utilisée pour imprimer les électrodes de travail et les contre-électrodes. Le substrat était un film polyester flexible (Autostat HT5) obtenu auprès d'Autotype Italia (Milan, Italie). La fabrication des électrodes a été réalisée en feuilles de 48 unités. Le diamètre de l'électrode de travail était de 3 mm, ce qui donne une surface géométrique de 0,07 cm^2 . Ces électrodes ont été offertes par professeur Fabiana Arduini de l'Université Tor Vergata (Rome, Italie).

4. Préparation de f-CNT/SPCE

Une dispersion de f-CNT a été préparée en ajoutant 10 mg de poudre de f-CNT dans 10 mL d'un agent dispersant (0,125 % (v/v) de Nafion dans du DMF) et soumise à une sonication pendant 3 h. 6 μL de la dispersion a ensuite été projetée sur la surface de l'électrode de travail de la SPCE en trois étapes de 2 μL . Ensuite, le solvant a été laissé sécher à 45 °C pendant 15 minutes, et un "film" de f-CNT a été laissé sur la surface de l'électrode (f-CNT/SPCE).

5. Electrodeposition du catalyseur PdNS

L'électro-catalyseur Pd a été déposé électrochimiquement sur la surface de f-CNT/SPCE sous un potentiel fixe de dépôt de -0,2 V par rapport à l'ECS pendant 300 s dans une solution de 0,05 M HClO_4 et de 0,25 M H_2SO_4 contenant le précurseur PdCl_2 , ce qui a donné le capteur PdNS/f-CNT/SPCE. La même procédure a été suivie pour préparer le catalyseur PdNS sur la surface des SPCE non modifiés avec des f-CNTs, ce qui a donné le capteur PdNS/SPCE. Une illustration schématique générale des étapes de préparation du capteur de glucose basé sur un électro-catalyseur non enzymatique est décrite dans la **Figure II-1**.

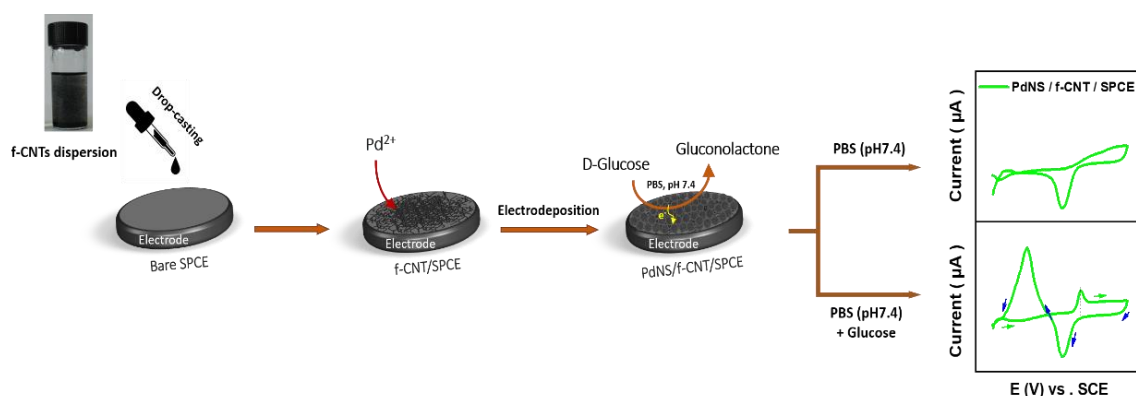


Figure II-1 : Illustration schématique de la procédure de préparation du PdNS/f-CNT/SPCE et du dispositif expérimental utilisé pour les mesures de la CV effectuées dans du PBS (0,1 M, pH = 7,4) avec et sans glucose.

6. Caractérisation de l'activité électro-catalytique pour la ROG

L'activité électro-catalytique des catalyseurs électrodéposés a été examinée par des mesures CV et LSV dans une fenêtre de potentiel bien définie, avec 8 mV comme potentiel de pas et une vitesse de balayage de 10 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ dans du PBS (0,1 M, pH = 7,4) contenant du glucose comme indiqué dans les expériences CV et les mesures électrochimiques ultérieures. Des mesures de

chronoampérométrie ont été effectuées avec le capteur PdNS/f-CNT/SPCE en utilisant une analyse ampérométrique en batch dans 10 ml de solution agitée (300 rpm) de PBS (0,1 M, pH = 7,4) avec un potentiel appliqué bien sélectionné. Lorsqu'un courant de base stable a été atteint, le glucose a été ajouté successivement, et les réponses ont été enregistrées. Toutes les mesures électrochimiques ont été réalisées à température ambiante (25 °C) avec trois répétitions.

III. Résultats et discussion

1. Paramètres affectant l'activité électro-catalytique de Pd/f-CNT vis-à-vis du glucose en milieu neutre

1.1. Effet des f-CNT

L'électrodéposition de PdNS sur la surface de SPCE nue et f-CNT/SPCE a été réalisée à -0,2 V vs. SCE pendant 1000 s dans une solution de 0,05 M HClO₄ et 0,25 M H₂SO₄ contenant 1 mM Pd²⁺ (**Figure II-S1A**). La polarisation par la CV du PdNS électrodéposé dans une solution de 0,5 M H₂SO₄ montre pour les deux électrodes la réponse électrochimique typique des surfaces de Pd. En effet, les courbes CV ont présenté des pics d'oxydation anodique et de réduction cathodique correspondant respectivement à la formation d'oxydes de Pd pendant le balayage anodique et à la réduction du Pd oxydé dans le balayage inverse (**Figure II-S1B**). Il a été constaté que les pics de courant d'oxydation et de réduction augmentaient avec la présence de f-CNT à la surface de l'électrode. Cela est dû à une plus grande surface électro-active de f-CNT/SPCE par rapport à la même surface géométrique de SPCE nue. Ces résultats sont cohérents avec ceux des études précédentes [150,158]. Le comportement électro-catalytique des électrodes modifiées par le PdNS vis-à-vis de la ROG a été étudié par la CV dans du PBS (0,1 M, pH = 7,4) en absence (**Figure II-2A**) et en présence de 20 mM de glucose (**Figure II-2B**). Dans la solution sans glucose, un pic de réduction cathodique intense a été observé pour les deux électrodes à environ 0,0 V vs. SCE, attribué à la réduction des espèces d'oxyde de palladium. En ajoutant du glucose (20 mM), on a observé un pic de courant anodique de l'oxydation du glucose à environ 160 mV par rapport à l'ECS. Ce pic d'oxydation (*) est apparu pendant le balayage cathodique à la fois sur la SPCE nue et la PdNS/f-CNT/SPCE. Ce pic pourrait être attribué à l'oxydation du D-glucose déshydrogéné (auparavant adsorbé par déshydrogénation) ou à l'oxydation des produits adsorbés sur le catalyseur Pd pendant le balayage direct (balayage anodique) [143,159]. L'intensité du courant du pic anodique obtenu avec le PdNS/f-CNT/SPCE était deux fois plus supérieure à celle obtenue avec le PdNS/f-SPCE, indiquant que l'activité électro-catalytique du catalyseur PdNS envers la ROG est

grandement améliorée par l'insertion de f-CNT qui agissent en synergie avec le catalyseur PdNS. Par conséquent, ces f-CNT ont été choisis pour le revêtement de la SPCE dans la suite de ce chapitre.

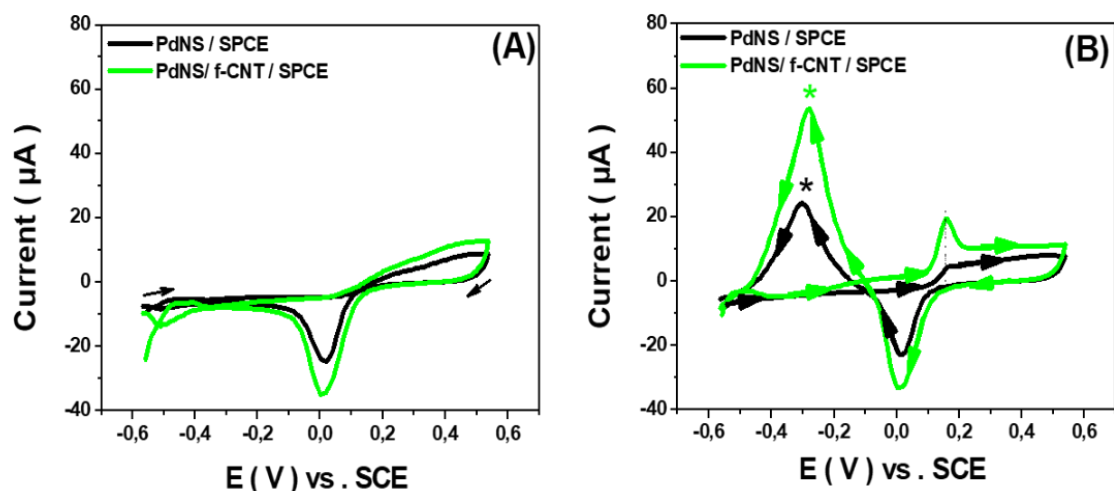


Figure II-2 : CVs sur PdNS/SPCE (ligne noire) et PdNS/f-CNT/SPCE (ligne verte) de 0,1 M PBS (pH = 7,4) sans (A) et avec (B) 20 mM de glucose, vitesse de balayage 10 mV.s⁻¹. Toutes les expériences CV ont été réalisées après l'électrodéposition de PdNS à -0,2 V vs. SCE pendant 1000 s dans 0,05 M HClO₄ et 0,25 M H₂SO₄ contenant 1 mM Pd²⁺.

1.2. Effet du potentiel d'électrodéposition

Le potentiel appliqué est un facteur important pour contrôler la morphologie et la taille des particules métalliques électrodéposées [152]. Par conséquent, l'électrodéposition du catalyseur PdNS sur la surface de f-CNT/SPCE a été réalisée sous différents potentiels appliqués (-0,2, 0,0 et +0,4 V vs. SCE) pendant 300 s dans une solution contenant 10 mM de précurseur métallique. Les performances électro-catalytiques de PdNS/f-CNT/SPCE envers 20 mM de glucose ont été étudiées dans 0,1 M PBS par la LSV. Comme le montre la **Figure II-3** (voir également tous les voltammogrammes superposés dans la **Figure II-S2**), la diminution du potentiel de dépôt à des valeurs négatives, de +0,4 V à -0,2 V par rapport à l'ECS, a entraîné une augmentation de l'activité électro-catalytique. La morphologie du PdNS électrodéposé sous différents potentiels appliqués a été étudiée par MEB. Comme le montre la **Figure II-3**, sous +0,4 V vs. SCE, les particules de Pd électrodéposées étaient constituées d'une surface lisse comme une électrode de Pd volumineuse. Des terrasses se sont formées lorsque des microstructures massives se sont condensées et agglomérées (**Figure II-3c**). En outre, la morphologie du Pd a légèrement changé lorsque le potentiel appliqué était de +0,0 V, et les structures en forme de fleurs sont devenues plus denses et plus épaisses avec une porosité

presque nulle, comme l'illustre la **Figure II-3b**. Cependant, la diminution du potentiel appliqué jusqu'à -0,2 V a entraîné la disparition complète des terrasses massives, tandis qu'un système PdNS en forme de chou-fleur 3D est apparu à la surface de l'électrode, comme le montre la **Figure II-3a**. La morphologie en forme de chou-fleur des nanostructures de Pd synthétisées par voie électrochimique est similaire à celle rapportée par Sun *et al.* pour la catalyse de la dichlorination [156]. Ces résultats indiquent que le potentiel de dépôt a un effet significatif sur la forme des nanostructures de Pd, ce qui a ensuite amélioré l'activité électro-catalytique envers la ROG dans un milieu tampon neutre. Ces études morphologiques démontrent leur complémentarité avec les études électrochimiques. La surface réelle (RSA) des catalyseurs PdNS électrodéposés sur les électrodes en fonction du potentiel appliqué, a été estimée en mesurant la charge de formation et de réduction de l'oxyde de Pd (PdO). Cette méthode a été précédemment rapportée pour évaluer la RSA des électrodes de Pd et était basée sur l'hypothèse que la densité de charge requise pour réduire une monocouche de PdO par unité de surface était de $0,424 \text{ mC.cm}^{-2}$ [160,161]. Selon la procédure décrite dans les informations supplémentaires (**Section II-1.1**), la RSA a été calculée pour les PdNS obtenues à différents potentiels appliqués. La RSA de la PdNS électrodéposée à -0,2 V par rapport à l'ECS ($7,39 \text{ cm}^2$) était plus élevée que celle à 0 V ($4,66 \text{ cm}^2$) et à +0,4 V par rapport à la SCE ($0,52 \text{ cm}^2$) (**Figure II-3**). Ces valeurs de la RSA sont cohérentes avec les changements de morphologie observés dans les images MEB ainsi qu'avec l'activité électro-catalytique enregistrée par la LSV envers la ROG. Par conséquent, -0,2 V vs. SCE a été considéré comme un potentiel optimal pour l'électrodéposition de PdNS sur la surface de f-CNT/SPCE afin d'améliorer leur activité catalytique en augmentant la RSA en catalyse hétérogène. Cette valeur de potentiel appliquée a été choisie pour le revêtement du SPCE dans le reste de cette étude.

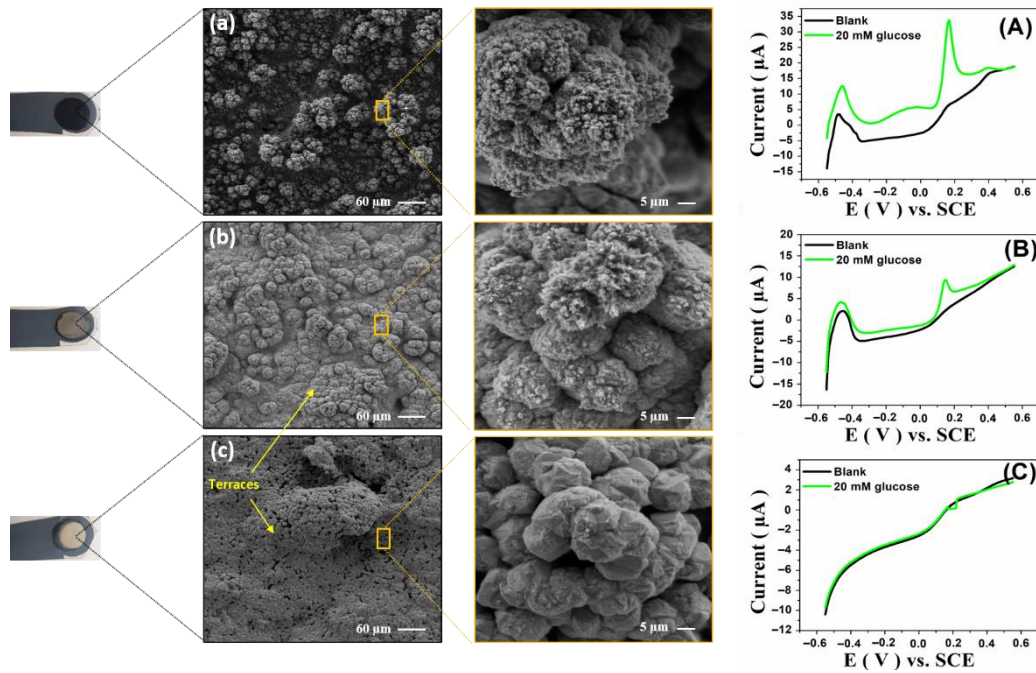


Figure II-3 : LSVs enregistrés dans 0,1 M PBS (pH = 7,4) sans (ligne noire) et avec 20 mM de glucose (ligne verte) sur PdNS/f-CNT/SPCE après électrodéposition de Pd à un potentiel fixe de -0,2 (A), 0,0 V (B), et +0,4 V (C) par rapport à l'ECS pendant 300 s, vitesse de balayage 10 mV.s⁻¹. **Images MEB**: évolution de la structure morphologique du Pd, de la structure en terrasse à la structure en chou-fleur, en fonction du potentiel d'électrodéposition: (a) -0,2 V, (b) 0,0 V, et (c) +0,4 V par rapport à l'ECS.

1.3. Effet de la concentration du précurseur PdCl₂

La concentration de la solution de précurseur PdCl₂ a une influence significative sur les activités catalytiques des électro-catalyseurs métalliques [152]. Ainsi, des PdNS ont été électrodéposés à différentes concentrations de précurseur PdCl₂. Les capteurs nanostructurés modifiés (PdNS/f-CNT) ont ensuite été étudiés pour l'électro-oxydation du glucose.

Comme l'indique la **Figure II-4A**, le MEB a été utilisé pour étudier l'effet de la concentration du précurseur métallique sur l'évolution de la morphologie des nanostructures de Pd électrodéposées. En effet, la morphologie des nanostructures de Pd a été considérablement modifiée avec la concentration du précurseur pendant l'électrodéposition. En augmentant la concentration du précurseur, l'évolution de la structure du Pd est passée de microclusters à un Pd poreux microstructuré en forme de chou-fleur 3D. Lorsqu'une concentration de 10 mM de Pd²⁺ a été utilisée (**Figure II-4a**), la morphologie du Pd déposé est constituée de microstructures en forme de clusters jusqu'à ce qu'elles deviennent grandes lorsque 20 mM (**Figure II-4b**) et 50 mM (**Figure II-4c**) de Pd²⁺ ont été utilisés pendant le processus d'électrodéposition. Une

concentration de Pd^{2+} allant jusqu'à 100 mM du précurseur a permis d'obtenir un Pd structuré en forme de chou-fleur dense et large avec une grande surface électro-catalytique sur la surface f-CNT/SPCE, comme le montre la **Figure II-4d**. Ces résultats démontrent que la concentration de la solution de précurseur a un effet crucial sur le contrôle des morphologies des structures de Pd et fournissent plus de sites catalytiques pour améliorer l'oxydation électro-catalytique des molécules de glucose. Comme le montrent les **Figure II-4B, 4C, 4D et 4E**, l'activité électro-catalytique du PdNS/f-CNT/SPCE vis-à-vis de la ROG a été étudiée dans 0,1 M PBS (pH = 7,4) avec (ligne verte) et sans 20 mM de glucose (ligne noire) en utilisant des mesures LSV à une vitesse de balayage de $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. D'après ces résultats, plus la concentration du précurseur est importante, plus l'activité électro-catalytique de PdNS/f-CNT/SPCE envers la ROG sera améliorée. De plus, un déplacement du pic d'oxydation du glucose vers des valeurs positives de potentiels de 165 à 300 mV vs. SCE a été observé avec l'augmentation de la concentration du précurseur (10 à 100 mM Pd^{2+}).

De plus, des mesures ampérométriques ont été réalisées sur PdNS/f-CNT/SPCE à +0,3 V vs SCE. Les résultats obtenus sont cohérents avec ceux obtenus par la LSV. L'ampérométrie a permis de sélectionner les meilleurs résultats en termes de limite de détection et de sensibilité. La **Figure II-4F** illustre les réponses ampérométriques obtenues sur PdNS/f-CNT/SPCE à un potentiel appliqué de +0,3 V vs. SCE après un ajout successif de glucose dans une gamme de 1-20 mM.

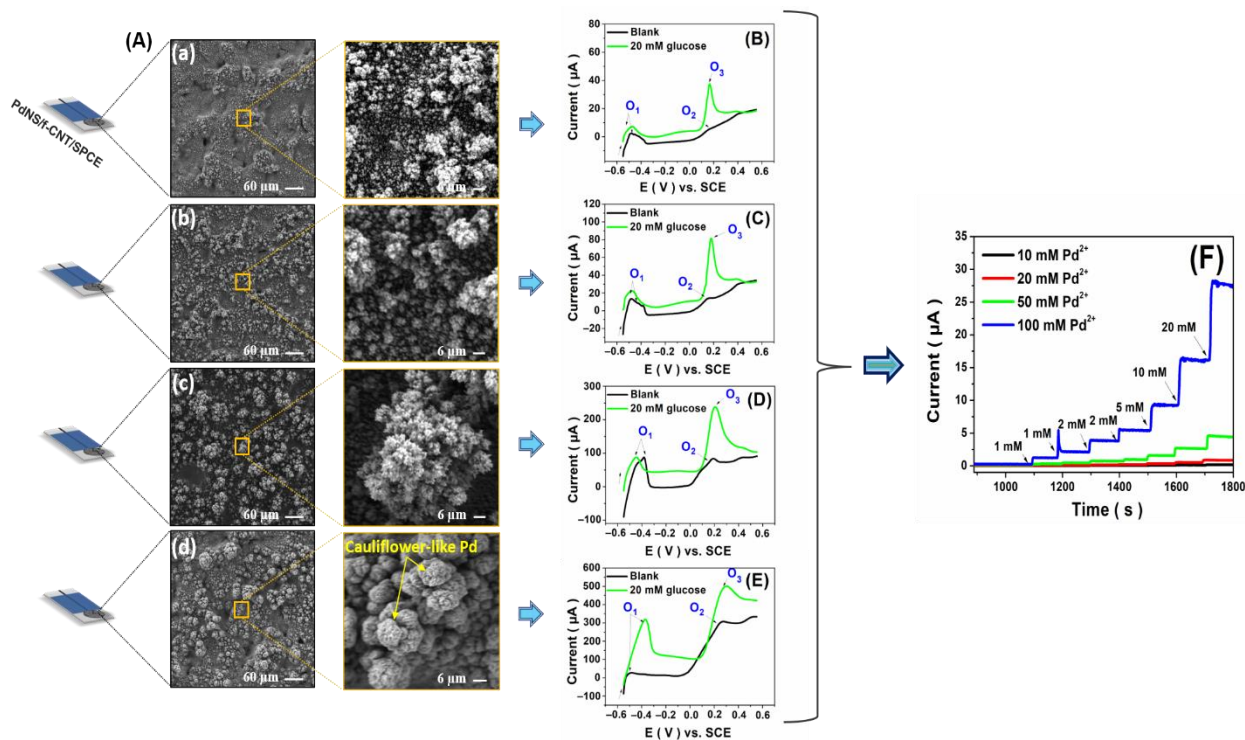


Figure II-4 : (A) Images MEB: évolution de la structure du Pd déposé (des clusters aux structures Pd en forme de chou-fleur) en fonction de la concentration du précurseur métallique, (a) 10 mM, (b) 20 mM, (c) 50 mM, (d) 100 mM Pd²⁺. LSVs sur PdNS/f-CNT/SPCE de 0,1 M PBS (pH = 7,4) sans (couleur noire) et en présence de 20 mM de glucose (couleur verte). Tous les LSVs ont été enregistrés après l'électrodéposition (-0,2 V vs. SCE, 300 s) du catalyseur PdNS dans une solution 0,05 M HClO₄ et 0,25 M H₂SO₄ contenant différentes concentrations (B) 10 mM, (C) 20 mM, (D) 50 mM, et (E) 100 mM de Pd²⁺. Vitesse de balayage 10 mV.s⁻¹. (F) Chronoampérogrammes sur le PdNS/f-CNT/SPCE dans la gamme de concentration 1-41 mM de glucose dans 0,1 M PBS (pH = 7,4) à un potentiel fixe de +0,3 V vs. SCE.

La sensibilité et la limite de détection (LD) ont été significativement améliorées en augmentant la concentration du précurseur. Le **Tableau II-1** présente les paramètres analytiques fournis par ampérométrie. Sur la base de ces résultats, la concentration de précurseur de 100 mM a été choisie comme concentration optimale permettant d'obtenir des nanostructures de Pd poreuses 3D en forme de chou-fleur avec une sensibilité élevée et une faible LD.

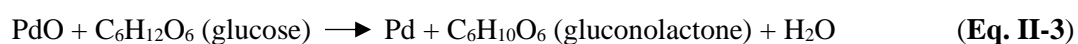
Tableau II-1 : Synthèse des paramètres analytiques des capteurs électrochimiques non enzymatiques de glucose développés pour la détection du glucose dans un environnement neutre (PBS, pH = 7,4).

Capteur électrochimique	Equation de régression	R ²	Sensibilité ($\mu\text{A}\cdot\text{mM}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$)	LD (μM)
PdNS(10mM)/f-CNT/SPCE	$I_{pa} (\mu\text{A}) = 0,004 [\text{Glu}] + 3,120\text{E}^{-4}$	0,996	$0,06 \pm 0,00$	2000
PdNS(20mM)/f-CNT/SPCE	$I_{pa} (\mu\text{A}) = 0,023 [\text{Glu}] + 0,008$	0,994	$0,27 \pm 0,02$	1000
PdNS(50mM)/f-CNT/SPCE	$I_{pa} (\mu\text{A}) = 0,106 [\text{Glu}] + 0,066$	0,994	$1,48 \pm 0,06$	442
PdNS(100mM)/f-CNT/SPCE	$I_{pa} (\mu\text{A}) = 0,663 [\text{Glu}] + 0,564$	0,997	$9,32 \pm 0,65$	95

2. Mécanisme proposé pour l'oxydation du glucose sur le nanocatalyseur biomimétique PdNS/f-CNT à pH neutre

Il est important de noter que dans tous les LSVs (courbes noires dans la **Figure II-4**), deux pics O1 et O2 sont apparus dans le blanc (PBS sans glucose). L'intensité du courant du pic O1 augmente avec la concentration du précurseur jusqu'à 50 mM. Ce pic était très peu visible sur la structure de l'électro-catalyseur obtenu avec 100 mM Pd²⁺. Afin de mieux comprendre le mécanisme expliquant ces pics, le diagramme de Pourbaix (E-pH) du système Pd-eau a été utilisé (**Figure II-S3**). Les valeurs de potentiel théorique ont été calculées en remplaçant le pH par la valeur 7,4 dans toutes les équations linéaires (E-pH) du diagramme de Pourbaix [162], comme décrit en détail dans l'annexe (**Section II-1.2**). Les valeurs obtenues ont donc été comparées à celles correspondant aux pics d'oxydation de surface (O1 et O2) de l'électro-catalyseur Pd dans la solution de blanc sans glucose.

A partir des valeurs de potentiel représentant les pics O1 et O2 dans les LSVs (**Figure II-4**, courbe noire), il est possible de penser que ces deux pics correspondent aux équations d'oxydation, **Equation II-1** et **Equation II-2**, de la surface du catalyseur dans la solution de fond. Cependant, le pic O3 correspond à l'**Equation II-3**, qui représente l'équation bilan de l'oxydation du glucose sur le catalyseur Pd, impliquant les molécules de glucose et les espèces oxydantes PdO.



Le catalyseur Pd est bien connu pour sa capacité à adsorber et absorber l' H_2 en formant une surface compacte et stable d'hydrures Pd_2H . Par conséquent, le pic (O1) qui est apparu dans la gamme de potentiel de -0,6 à -0,3 V par rapport à l'ECS (région d'hydrogène) peut être attribué à la désorption de l'hydrogène du catalyseur Pd, tandis que le pic d'oxydation O_2 (région d'oxygène) peut être dû à l'électro-oxydation du Pd déshydrogéné (**Schéma II-1A**).

Par ailleurs, le dégagement d'hydrogène a été significativement constaté sur les structures catalytiques de la **Figure II-4a** à la **Figure II-4c**. En effet, le pic d'oxydation (O1) de Pd_2H dans la solution de fond augmente avec la concentration du précurseur jusqu'à 50 mM, alors que ce pic est très faible à 100 mM, indiquant que cette structure catalytique (**Figure II-4d**) a une faible capacité d'adsorption des protons. L'interaction de l' H_2 avec les catalyseurs à base de Pd dépend de la structure des matériaux en influençant les énergies de liaison des adsorbats [163]. L'électrodéposition de catalyseurs PdNS avec une concentration de précurseurs de 100 mM induit probablement des changements structurels. Par exemple, Sakamoto *et al.* ont démontré que deux phases d'hydrogène adsorbé peuvent exister au niveau des alliages à base de Pd avec des éléments qui n'adsorbent pas l'hydrogène dans des conditions normales [164,165].

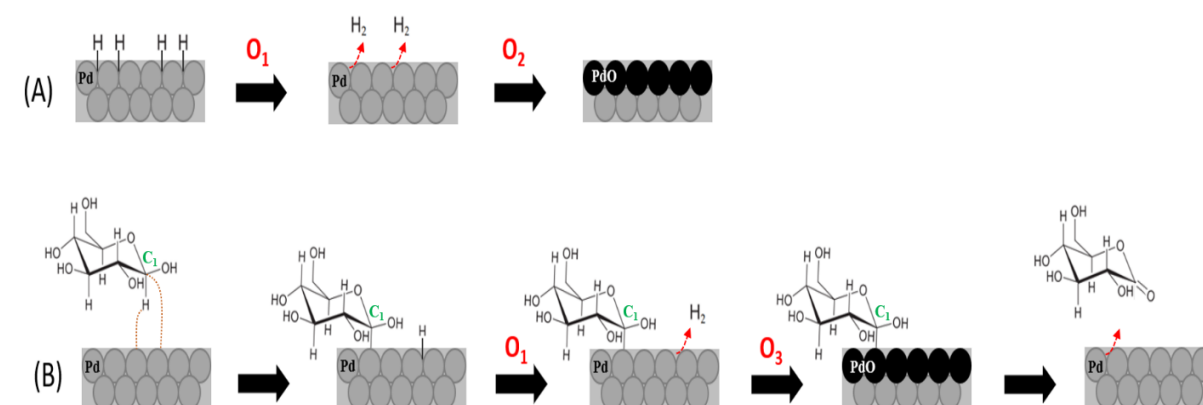


Schéma II-1 : Représentation schématique du mécanisme proposé pour (A) la déshydrogénation et l'oxydation du PdNS dans le blanc et (B) l'oxydation du glucose sur le catalyseur PdNS à pH neutre.

Après avoir ajouté 20 mM de glucose à l'électrolyte support, les pics O_1 et O_2 ont augmenté (**Figure II-4**). En ce qui concerne le pic O_1 , cela peut être dû à la fois à la désorption de H (H provenant du milieu) du catalyseur Pd et à la déshydrogénation des molécules de glucose via leur adsorption sur le catalyseur Pd [143]. Ce résultat est cohérent avec la théorie de Pletcher pour l'adsorption concentrique, qui implique l'extraction de l'hydrogène suivie de l'adsorption simultanée de l'espèce organique sur le catalyseur métallique, comme le montre le **Schéma II-**

1B [166]. À 100 mM de Pd^{2+} , le pic O1 est considérablement augmenté, ce qui peut être dû à la forte déshydrogénation des molécules de glucose sur le catalyseur, conduisant à la formation de Pd_2H sur cette structure en forme de chou-fleur. Ces résultats indiquent que la structure PdNS obtenue avec 100 mM de précurseur n'était pas favorable à l'adsorption d'hydrogène dans des conditions de pH neutre, alors qu'elle était favorable à la déshydrogénation du glucose. L'augmentation significative du pic d'oxydation du Pd (O3) déshydrogéné, est probablement due à l'oxydation électro-catalytique des molécules de glucose déjà adsorbées et/ou accumulées sur la surface du catalyseur Pd (**Schéma II-1B**). De plus, la réponse de l'électro-catalyseur PdNS a montré des résultats satisfaisants en termes de stabilité vis-à-vis de la ROG, démontrés par leur régénération après chaque balayage. En partant du principe que la molécule de glucose peut être oxydée en gluconolactone dans un milieu neutre par une réaction électrochimique à deux électrons [143,167] et que le PdO peut agir en tant qu'espèce oxydante, un mécanisme électro-catalytique possible sur la surface du PdNS/f-CNT/SPCE pour la ROG a été proposé, comme indiqué dans la **Figure II-5**.

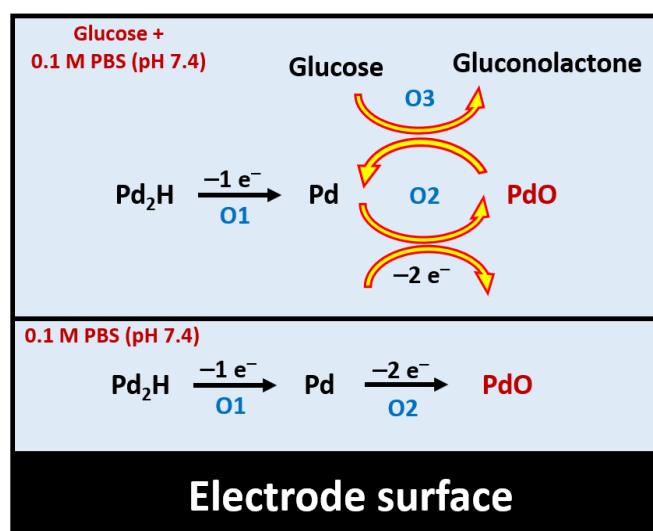


Figure II-5 : Illustration schématique d'un mécanisme proposé d'oxydation du glucose sur le PdNS/f-CNT/SPCE dans 0,1 M PBS avec et sans glucose.

Dans le mécanisme proposé à propos de l'oxydation du glucose sur le catalyseur PdNS en milieu neutre, le pic O2 correspond à la formation d'oxyde (PdO) généré par le Pd à partir de la réaction de désorption de l'hydrogène (O1). De plus, le pic O3 est attribué à l'oxydation du glucose, qui est induite avec une intensité de courant élevée lorsque l'intensité de courant de O1 augmente.

3. Performance des capteurs de glucose à base de PdNS/f-CNT

3.1. Comparaison des performances de PdNS/f-CNT en tant que capteurs de glucose non enzymatiques à pH neutre

Sous des conditions optimales, le capteur PdNS/f-CNT/SPCE à un potentiel fixe de +0.3 V vs. ECS a été employé avec succès pour la détection ampérométrique du glucose à pH neutre. Le courant de réponse du capteur non-enzymatique a montré une large régression linéaire en fonction de la concentration en glucose dans la gamme de 1-41 mM avec une LD de 95 μM (Signal/Bruit = 3) et une sensibilité de 9,26 $\mu\text{A} \cdot \text{mM}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$. Ainsi, il est important de noter que cette gamme couvre le niveau normal de glucose dans le sang humain (~ 5 mM). Le **Tableau II-2** récapitule les performances analytiques du capteur de glucose non enzymatique nouvellement conçu avec celles des analyses précédentes réalisées dans des environnements neutres. Par conséquent, les caractéristiques analytiques du catalyseur PdNS/f-CNT proposé sont comparables à celles décrites dans la littérature. En outre, le capteur non enzymatique proposé peut être utilisé pour l'analyse des échantillons réels avec une exactitude et une précision favorable.

Tableau II-2 : Comparaison des caractéristiques analytiques des PdNS/f-CNT développés comme capteurs électrochimiques non enzymatiques pour la détection du glucose dans un environnement neutre (PBS, pH = 7,4).

Electrode	Potentiel de travail (V vs. Ag/AgCl)	Concentration range (mM)	Sensibilité ($\mu\text{A.mM}^{-1}\text{.cm}^{-2}$)	LD (μM)	Réf.
DGN-modified GCE ¹	+0,15	0,1-25	190,70	50	[152]
Pd@f-SWNTs/GCE ²	-0,5	0,5-17	160,00	0,2	[150]
Fe ₃ O ₄ /f-MWCNTs/GCE ³	-0,05	0,5-7,0	238,70	15	[168]
rGO/Fe ₃ O ₄ /G/GCE ⁴	+0,0011	0,1-10	2,30	0,024	[169]
MWCNT-Au nano/SPE ⁵	+0,15	0,1-25	2,77 0,55	4,1	[147]
Cu NWs-MOFs-GO/GE ⁶	+0,3	0,02-26,6	7,72	7	[170]
3D Cu@Cu ₂ O AG/GCE ⁷	+0,6	0,1-10	12,00	54	[171]
Pd@Pt CINPs/GCE ⁸	-0,1	1,0-8,5	15,14	0,82	[172]
(Pd/Pt)-graphene/GCE ⁹	+0,1	1,0-23,0	--	5	[173]
PtAuPd/f-CNC/GCE ¹⁰	+0,43	Up to 10	11,24	2,9	[174]
PdNS/f-CNT/SPCE	+0,3 V vs. SCE	1–41	9,26	95	Présent travail

GCE: Electrode en carbone vitreux; **SPE:** Electrode sérigraphiée ; ¹GCE modifiée avec des nanostructures d'or de type dendrite; ²GCE modifiée avec du palladium et des nanotubes de carbone mono-paroi; ³GCE modifiée avec des nanoparticules de Fe₃O₄ décorées de MWCNTs fonctionnalisés ; ⁴GCE modifiée par GO réduit-Fe₃O₄-gélatine; ⁵SPE modifiée avec des NPs d'Or déposés sur des nanotubes de carbone; ⁶Électrode en or modifiée par un nanocomposite hybride de nanofils de Cu, de charpentes organométalliques et de GO; ⁷GCE modifiée par des aérogels tridimensionnels poreux de Cu@Cu₂O; ⁸GCE modifiée avec des nanoparticules concaves à cœur de Pd/enveloppe de Pt insulaire; ⁹GCE modifiée par un catalyseur à base de graphène avec un noyau de Pd et une enveloppe de Pt; ¹⁰GCE modifiée par des nanoparticules de carbone fonctionnalisées décorées de nanoparticules de platine, d'or et de palladium.

3.2. Test de sélectivité du capteur PdNS/f-CNT/SPCE

Comme nous l'avons mentionné précédemment, l'un des principaux défis de la détection non enzymatique du glucose est le signal électrochimique causé par certaines substances interférentes comme l'acide ascorbique (AA), le paracétamol (PCM), la dopamine (DA), le galactose (Gal). Bien que la sélectivité des capteurs de glucose non enzymatiques soit souvent

inférieure à celle de leurs homologues enzymatiques, le capteur de glucose que nous avons mis au point présente une sélectivité relativement bonne vis-à-vis de diverses espèces interférentes, telles que le fructose (Fru) et le saccharose (Suc). Des mesures ampérométriques ont été réalisées en appliquant +0,3 V vs SCE au PdNS/f-CNT/SPCE dans du PBS (pH = 7,4) contenant du glucose et des espèces interférentes. Le **Tableau II-3** montre les réponses électrochimiques de toutes les molécules testées en présence de glucose. Aucune réponse ampérométrique n'a pu être identifiée pour le Suc et le Fru, même à des concentrations élevées de 1 et 10 mM. Cependant, Gal, DA, PCM et AA ont pu interférer avec le signal d'oxydation du glucose. Une discrimination plus poussée des espèces électro-actives sur le capteur non enzymatique PdNS/f-CNT/SPCE peut être réalisée en : **i**) utilisant des membranes échangeuses d'ions sur le capteur (par exemple, si des espèces interférentes chargées sont présentes), **ii**) couplant le capteur avec une procédure de préparation d'échantillon appropriée pour sélectionner l'analyte cible, etc.

Tableau II-3 : Test de sélectivité au niveau du PdNS/f-CNT/SPCE de glucose en présence de certaines substances organiques coexistantes.

		1 mM							10 mM						
Analyte		Glu	Gal	Suc	Fru	DA	PCM	AA	Glu	Gal	Suc	Fru	DA	PCM	AA
Courant (μ A)		0,1	0,3	--	--	17,2	9,8	25,8	2,3	2,8	--	--	219,3	71,4	217,1

IV. Conclusions

En conclusion, cette étude a proposé une méthode d'électrodéposition simple et peu coûteuse pour synthétiser des nanostructures de Pd poreuses en forme de chou-fleur (PdNS) sur f-CNT/SPCE comme capteur non enzymatique pour la détection directe du glucose dans une solution tampon neutre (pH = 7,4). Grâce à leur haute conductivité électrique, les f-CNT ont augmenté la surface électrochimique de l'électrode nue, ce qui a favorisé l'électrodéposition d'une quantité importante de particules du catalyseur PdNS. En outre, les f-CNTs ont été utilisés comme matériau support à base de carbone pour la construction de l'électro-catalyseur PdNS. En effet, l'activité électro-catalytique du catalyseur PdNS vis-à-vis de l'oxydation du glucose a été considérablement améliorée par l'insertion de f-CNTs qui agissent en synergie avec le catalyseur PdNS. La concentration du précurseur métallique PdCl₂ et les conditions d'électrodéposition ont été étudiées et discutées. L'analyse MEB a confirmé que ces paramètres ont un effet significatif sur l'évolution de la structure morphologique des nanostructures de Pd

déposées. De plus, une bonne corrélation entre l'évolution de la morphologie, la structure et l'activité électro-catalytique de l'électro-catalyseur PdNS électrodéposé envers le glucose a été constatée. Par ailleurs, le comportement électrochimique du glucose et le diagramme potentiel-pH pour le système palladium-eau ont permis de proposer un mécanisme pour la réaction d'électro-oxydation du glucose. Le mécanisme proposé serait bénéfique, comme base, pour atteindre l'activité la plus élevée de l'électro-catalyseur en sélectionnant la gamme de potentiel appropriée.

Néanmoins, l'utilisation de cette nouvelle génération de capteurs abiotiques, pour des applications réelles, nécessite une sélectivité acceptable des capteurs f-CNT/SPCE à base des nanostructures de Pd, qui pourrait être obtenue par :

- ✓ Réduction de la valeur du potentiel appliqué par l'insertion de métaux non précieux, de polymères, etc;
- ✓ Utilisation de membranes échangeuses d'ions sur la surface active du capteur (répulsion électrostatique si des espèces parasites chargées sont présentes);
- ✓ Couplage du capteur non enzymatique avec une procédure de préparation d'échantillon pour sélectionner l'analyte cible.

Chapitre III : Pile à combustible non enzymatique glucose/O₂ sans membrane, basée sur une anode bimétallique à nanostructure Pd-Au et une cathode à air : vers des applications de micro-puissance à pH neutre

Résumé : Dans cette étude, une pile à combustible non enzymatique glucose/O₂ miniaturisée basée sur un nouveau transfert direct d'électrons a été proposée. L'anode est une SPCE modifiée avec des nanotubes de carbone fonctionnalisés (f-CNTs) et des nanostructures de PdAu en forme de chou-fleur (PdAuNS). Le nanocatalyseur biomimétique PdAuNS/f-CNT a été préparé à l'aide d'une méthode simple et rentable, qui consiste à couler goutte à goutte des f-CNT bien dispersés sur la surface de la SPCE avant l'électrodéposition de PdAuNS. Cette interface sans enzyme a été utilisée pour l'électro-oxydation du glucose en milieu neutre (pH = 7,4). Le comportement électrochimique du PdAuNS/f-CNT/SPCE a été étudié par CV, LSV et ampérométrie. Plusieurs paramètres ont été optimisés et discutés, notamment la concentration du précurseur métallique (HAuCl₄, PdCl₂) et les conditions d'électrodéposition. La cathode pour l'électro-réduction de l'oxygène est une cathode à air qui est composée d'un tissu de carbone revêtu de Pt. Les performances électrochimiques de l'anode et de la cathode ont été évaluées séparément pour l'oxydation du glucose et la réduction de l'oxygène, respectivement. Les deux électrodes ont ensuite été assemblées dans une n-EFC à chambre unique sans membrane, doté d'une architecture innovante. La caractérisation électrique de la pile n-EFC alimentée par une solution tampon neutre contenant 20 mM de glucose a montré une puissance maximale de $129 \pm 11 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$, une densité de courant de $600 \pm 39 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ avec une tension de cellule de 0,35 V, et un potentiel de circuit ouvert de 0,56 V. Par conséquent, la n-EFC glucose/O₂ pourrait présenter un grand intérêt pour les applications directes des piles à combustible à glucose (par exemple, l'alimentation de micro-dispositifs biomédicaux montables/implantables fonctionnant avec une faible demande énergétique) ou pour la biodétection en temps réel auto-alimentée.

Mots clés : Pile à combustible non enzymatique, pile à combustible sans membrane, électrocatalyseur Pd-Au, glucose, cathode à air

I. Introduction

Le glucose est reconnu comme la source d'énergie la plus essentielle pour de nombreux organismes vivants [70,175,176]. La ROG a suscité un grand intérêt, non seulement pour le développement de nouveaux systèmes de surveillance électrochimique du glucose, mais aussi pour les piles à combustible à glucose (PAGs) implantables [124,177]. En raison de ses caractéristiques, telles que son abondance naturelle, sa durabilité, sa non-toxicité, l'absence de complications de stockage ainsi que sa facilité de production, le glucose est un combustible souhaitable pour les technologies de PAGs [29–32]. La PAG est un système électrochimique qui convertit directement l'énergie chimique du glucose en énergie électrique via un processus électrochimique utilisant des enzymes ou des catalyseurs à base de métal [16,72]. Les réactions courantes catalysées dans une PAG sont l'oxydation du glucose en gluconolactone à l'anode et la réduction de l'oxygène en eau à la cathode. La PAG est une technologie de production d'énergie durable et respectueuse de l'environnement qui a attiré l'attention des chercheurs au cours des dernières années [31,129]. Cette nouvelle technologie électrochimique pourrait être utilisée comme source d'énergie pour alimenter des dispositifs biomédicaux montables ou implantables fonctionnant à faible puissance électrique pour la stimulation électrique (par exemple, stimulateurs cardiaques, cœurs artificiels, pompes à insuline, etc.) et des (bio)capteurs implantables [28,70]. En outre, les PAGs peuvent servir de capteurs électrochimiques portables autoalimentés pour la surveillance en temps réel et le diagnostic du diabète au point de service (*POC, Point-of-Care*) [70]. Ils recueillent l'énergie chimique du milieu et fournissent eux-mêmes l'électricité nécessaire à la détection par le biais du processus électrochimique [16,46].

Le glucose a une densité énergétique théorique (4430 W.h.kg^{-1}) proche de celle du méthanol (6100 W.h.kg^{-1}) [28], ce qui en fait un combustible très intéressant. De plus, c'est une substance endogène dans les fluides corporels, ce qui soulève la possibilité de l'utiliser avec l'oxygène dissous dans les fluides corporels dans une pile à combustible glucose- O_2 implantable/montable. Par conséquent, il y a eu une demande croissante pour le développement d'électro-catalyseurs peu coûteux qui sont caractérisés par une haute sensibilité, une bonne stabilité et une faible surtension pour l'oxydation du glucose [47]. L'oxydation du glucose est généralement catalysée par des enzymes ou des électro-catalyseurs abiotiques à base de nanomatériaux.

En conséquence, les PAGs peuvent être divisées en systèmes électrochimiques enzymatiques et non enzymatiques. La première pile à biocarburant au glucose a été démontrée par [178] et

consistait en une bioanode modifiée par une enzyme et une cathode en platine pour convertir indirectement l'énergie chimique du glucose en électricité. En général, les biocatalyseurs glucose oxydase (GOx) et glucose déshydrogénase (GDH) sont les enzymes les plus couramment utilisées dans les PAGs enzymatiques [72,73]. Les enzymes naturelles ont montré leur potentiel dans le domaine de la recherche sur les piles à biocarburant enzymatiques (*EBC, enzymatic biofuel cell*) dans de nombreuses études rapportées [45,46]. Elles sont appropriées et sécurisées pour les dispositifs implantables dans le corps de nombreuses espèces vivantes, en plus de démontrer une excellente sélectivité et sensibilité envers leurs substrats. Cependant, ces systèmes bio-électrochimiques sont encore confrontés à certains défis qui limitent leur application *in vivo* à long terme et leur commercialisation, tels que le coût de fabrication, la faible puissance de sortie et la mauvaise stabilité des enzymes [47–49].

Par conséquent, il existe un réel besoin de développer soit des nanomatériaux pour une activité imitant les enzymes, soit des enzymes artificielles/simulées pour remplacer les enzymes naturelles. Pour surmonter les inconvénients liés aux enzymes, des efforts sont faits pour développer des piles à combustible non-enzymatiques glucose-O₂ (n-EFC) comme des systèmes abiotiques basés sur des nanostructures de métaux nobles (Au, Pt, etc.). En effet, le Pt est le premier matériau découvert et largement étudié pour l'électro-oxydation du glucose [74]. Cependant, les catalyseurs à base de Pt ne sont pas adaptés pour être intégrés dans des dispositifs n-EFC glucose-O₂ portables. Cela est dû à leur forte chimiosorbabilité pour divers composés présents dans les solutions physiologiques qui bloquent les sites catalytiques [75]. En revanche, l'Au a montré une remarquable activité électro-catalytique pour l'électro-oxydation du glucose et une tolérance au poison pour les produits d'oxydation du glucose dans des environnements alcalins et neutres [179]. Cependant, l'électro-oxydation du glucose sur le catalyseur Au se produit à un potentiel excessivement élevé, ce qui contribue à une perte d'énergie substantielle [180]. Plusieurs études ont décrit l'activité électro-catalytique des nanotubes de carbone (CNT) modifiés avec diverses nanostructures à base de Pd. L'utilisation de CNTs comme matériaux de support à base de carbone a été une stratégie importante dans la construction d'électro-catalyseurs non-enzymatiques. Ils augmentent la surface électro-active pour l'immobilisation des nanomatériaux métalliques et améliorent leur stabilité chimique et leur conductivité électrique [181,182]. De plus, le Pd possède des caractéristiques exceptionnelles, notamment la biocompatibilité et une activité électro-catalytique élevée pour l'électro-oxydation du glucose à une surtension inférieure [138].

Les catalyseurs en alliage Pd/Au sont principalement adoptés pour la ROG afin d'obtenir un effet synergique en exploitant les propriétés uniques de chaque métal. Ce système binaire basé

sur les métaux Pd et Au présente souvent une meilleure activité électro-catalytique que les métaux individuels. Par exemple, [74] a rapporté une excellente performance vis-à-vis de la ROG de Pd/Au synthétisé chimiquement. Dans la référence [179], les auteurs ont décrit la capacité des catalyseurs en alliage Pd/Au préparés chimiquement pour l'électro-catalyse de l'oxydation du glucose, montrant des performances prometteuses pour le développement de capteurs de glucose et de piles à combustible directes au glucose. En comparaison avec les méthodes chimiques utilisées dans ces études pour la préparation des catalyseurs, le dépôt électrochimique est une technique flexible permettant de recouvrir rapidement les électrodes avec des films minces de catalyseurs de différentes tailles (micro et nano-structures) et formes (fils, tiges, tubes, rubans...) [152–155]. La forme et la taille des catalyseurs à base de métal ont un effet significatif sur l'activité électro-catalytique [151]. A notre connaissance, les performances électro-catalytiques des catalyseurs en alliage Pd/Au électrodéposés pour la ROG n'ont pas été étudiées à ce jour. De plus, l'activité électro-catalytique de ces catalyseurs à base de métaux nécessite des conditions alcalines limitant leur incorporation dans un environnement physiologique. La plupart des n-EFC glucose-O₂ sont encore conçus pour fonctionner dans des milieux très alcalins de 0,5 M KOH [183]. Un exemple provient d'une étude récente qui a rapporté une pile à combustible à glucose non enzymatique à double compartiment utilisant une anode en Au à structure hybride nano/micro fonctionnant dans un anolyte alcalin de 1,0 M NaOH, pH 14,0 [175].

De plus, la plupart des dispositifs n-EFC glucose-O₂ ont été utilisés dans un environnement saturé en O₂ [184–186]. La modification et/ou l'appauvrissement des niveaux d'O₂ du côté de la cathode pourraient influencer la reproductibilité de la puissance de sortie. Par conséquent, les catalyseurs non enzymatiques doivent présenter des performances électro-catalytiques élevées et être sélectifs pour les réactions d'oxydation du glucose ou de réduction de l'oxygène. En outre, la plupart des piles à combustible au glucose rapportées comprenaient une membrane Nafion comme transporteur d'ions qui maintient la charge entre les compartiments anodique et cathodique. Les membranes Nafion sont très coûteuses et ont tendance à se colmater. Il y a donc une forte demande pour développer des n-EFCs glucose-O₂ sans membrane qui peuvent fonctionner à un pH quasi-physiologique et qui ne dépendent pas de la quantité d'oxygène dissous. À ce jour, seules quelques données expérimentales provenant du sang, du sérum ou du fluide tissulaire non dilué ont été rapportées [187].

Dans cette étude, une nouvelle configuration de n-EFCs glucose-O₂ sans membrane basée sur une cathode à air et une anode non enzymatique a été construite pour la première fois. L'anode était une SPCE modifiée avec des f-CNT et un PdAuNS électrodéposé. La cathode pour la RRO

était une cathode à air composée d'un tissu de carbone revêtu de platine/carbone (Pt/C) avec des couches de polytétrafluoroéthylène (PTFE) comme couches de diffusion de l'air. Pour autant que nous le sachions, les cathodes à air ont été évaluées pour la première fois dans cette technologie des n-EFC. Pour optimiser les performances électro-catalytiques de l'anode, l'électrodéposition des catalyseurs Pd et Au a été étudiée dans des configurations monométalliques et bimétalliques. L'activité électro-catalytique des catalyseurs électrodéposés a été étudiée pour l'oxydation directe du glucose dans une solution tampon neutre. L'effet des concentrations de précurseurs métalliques sur l'évolution de la morphologie des nanostructures électrodéposées a été étudié par MEB. L'activité électro-catalytique des catalyseurs vis-à-vis du glucose a été caractérisée par CV et LSV. Les propriétés structurales, morphologiques et électrochimiques des anodes SPCE revêtues de PdAuNS ont été étudiées pour la production d'énergie dans les n-EFC glucose-O₂.

II. Section expérimentale

1. Produits chimiques et réactifs

Le D-(+)-glucose ($\geq 99,5$ %), l'acide tétrachloroaurique (III) ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\geq 99,9$) et le chlorure de palladium (II) (PdCl_2 , 59,8 % en poids) ont été obtenus auprès de Johnson Matthey (UK). Nanotube de carbone multi-parois fonctionnalisé à l'acide carboxylique (f-CNT), > 80 % de base de carbone, > 8 % fonctionnalisé avec l'acide carboxylique, D x L 9,5 nm x 1,5 μm , N,N-Diméthylformamide (DMF), Nafion (5 % en poids. %), acide sulfurique (H_2SO_4 , 98 %), polytétrafluoroéthylène 60 % en poids / H_2O (PTFE), platine sur carbone, 10 % en poids Pt/C, et acide perchlorique (HClO_4 , 70,0-72,0 %) ont été achetés chez Sigma Aldrich (USA) et utilisés tels quels sans purification supplémentaire. Le noir de carbone (CB) a été acheté chez Alfa Aesar. Tissu de carbone (CC) (Fuel Cell Earth, USA). Tous les autres produits chimiques utilisés dans ce travail sont de grade analytique. Une solution mère de glucose 200 mM a été préparée dans une solution tampon phosphate (PBS) de 0.1 M et stockée à 4 °C. On a laissé la solution mère de glucose se mutaroter sous agitation magnétique pendant au moins 24 heures avant de l'utiliser. L'eau ultrapure (18,2 $\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$) a été utilisée pour préparer tous les électrolytes. L'électro-oxydation électrochimique du glucose a été réalisée dans du PBS 0,1 M (pH 7,4), préparé à l'aide des réactifs de qualité analytique, Na_2HPO_4 et KH_2PO_4 dissous dans de l'eau distillée, achetés chez Solvachim (Maroc).

2. Appareillage et techniques électrochimiques

Les courbes de CV, LSV, ampérométrie et polarisation/puissance ont été réalisées à température ambiante à l'aide d'un potentiostat PalmSens (BV Houten-Pays-Bas) connecté à un ordinateur et contrôlé par le logiciel PSTrace5.8. L'électrodéposition, la polarisation des catalyseurs métalliques et le comportement électrochimique du glucose ont été étudiés en utilisant un système électrochimique conventionnel à trois électrodes. L'électrode de travail (*WE, Working Electrode*), la contre-électrode (*CE, Counter Electrode*) et l'électrode de référence (*RE, Reference Electrode*) étaient respectivement une SPCE d'un diamètre de 3 mm, une tige en acier inoxydable et une électrode au calomel saturée (*SCE, Saturated calomel electrode*), saturée avec 3M KCl. Une imprimante 3D (Formlabs, US) a été utilisée spécifiquement pour imprimer des réacteurs de piles à combustible non enzymatiques dans un format 3D. Les schémas et les dessins techniques pour la construction des réacteurs ont été fournis dans les informations supplémentaires (**Figure III-S1**). Les courbes de polarisation et de puissance ont été réalisées dans du PBS (0,1 M, pH = 7,4) contenant des molécules de glucose. Pour éviter tout type de chute de résistance, le même système à deux ou trois électrodes a été utilisé pour toutes les expériences électrochimiques dans différentes solutions électrolytiques, en respectant approximativement les mêmes distances inter-électrodes d'un montage à l'autre. La morphologie du catalyseur ainsi préparé a été étudiée par MEB à émission de champ (MEB TESCAN modèle MIRA-3 (TESCAN-ORSAY, Brno, République Tchèque)).

3. Préparation du catalyseur anodique PdAuNS sur la SPCE

Un procédé simple basé sur une méthode d'électrodéposition flexible et rapide a été développé pour élaborer le catalyseur anodique. La dispersion f-CNT a été préparée en suivant la méthode optimale décrite dans le protocole précédemment rapporté [188]. En bref, 10 mg de nanoparticules f-CNT ont été ajoutés à 10 ml d'agent dispersant de 0,125 % (v/v) de Nafion dans du DMF et soniqués pendant 3 h. 6 μ l de la dispersion ainsi préparée ont été coulés en trois étapes de 2 μ l sur la surface de la WE. Les f-CNT/SPCE ont été laissés sécher à 45 °C pendant 15 min après chaque étape de coulée, ce qui a permis de former un "film" stable de f-CNT sur la surface de l'électrode. À l'aide d'un système à trois électrodes, l'électrodéposition d'un catalyseur anodique nanostructuré sur la surface des f-CNT/SPCE a été réalisée à un potentiel de dépôt fixe ($E_{\text{dep}} = -0,3$ V par rapport à la SCE) pendant 300 s dans un milieu acide

composé de 0,05 M HClO₄ et de 0,25 M H₂SO₄ contenant différentes concentrations de précurseur métallique (PdCl₂ et/ou H₂AuCl₄), ce qui a donné les anodes PdNS, AuNS ou PdAuNS/f-CNT/SPCE. Cette valeur de potentiel appliquée a été choisie comme la valeur négative la plus basse permettant l'électrodéposition des deux catalyseurs. En dessous de -0,3 V vs SCE, l'évolution de l'hydrogène (réduction électrochimique de H⁺ du milieu acide) entraîne un détachement des f-CNT de la surface de l'électrode. Cependant, le temps de dépôt ($t_{\text{dep}} = 300$ s) a été choisi en fonction de l'étude précédemment rapportée par [189]. Par la suite, un mode de CV dans la gamme de -0,1—+1,5 V vs. SCE a été enregistré pendant cinq cycles successifs à un taux de balayage de 100 mV.s⁻¹ dans 0,5 M du H₂SO₄ pour polariser les anodes métalliques électrodéposées. La polarisation électrochimique a permis d'atteindre la surface riche en oxyde et d'augmenter la surface électrochimique par la formation de défauts de surface, le réarrangement des atomes, les clusters d'adatoms, etc [160]. Enfin, les catalyseurs anodiques ont été rincés et séchés à l'air à température ambiante avant de procéder à d'autres tests électrochimiques. Il convient de noter qu'une étape de rinçage a été réalisée après l'électrodéposition et avant les tests électrochimiques ultérieurs. Le **Schéma III-1a** montre la procédure de modification de la surface de l'électrode avec une dispersion de f-CNT et un catalyseur métallique à base de Pd et/ou Au NS par une simple méthode d'électrodéposition.

4. Préparation de la cathode à air à base Pt/C

Les cathodes à air sont les cathodes les plus couramment utilisées dans la technologie des PACMs. Une haute densité de puissance d'une PACM à cathode à air a été atteinte grâce à l'utilisation de cathodes à air et à l'élimination de la membrane échangeuse de protons (PEM) [38]. Les cathodes à air ont été fabriquées en suivant le protocole rapporté précédemment [190]. **Schéma III-1b** illustre un bref processus de production des cathodes à air. En général, elles sont composées d'un tissu de carbone (*CC, Carbon Cloth*) comme collecteur de courant, d'une couche conductrice de diffusion de gaz à base de noir de carbone (*CB, Carbon Black*), de couches de diffusion en PTFE et d'une couche catalytique à base de Pt/C. Tout d'abord, un mélange d'un rapport approprié de poudre de noir de carbone et de dispersion de PTFE (19 µL de dispersion de PTFE à 40 % pour chaque 1 mg de noir de carbone par cm² de CC) a été appliqué sur un côté du CC à l'aide d'un petit pinceau pour produire une couche de diffusion gazeuse à base de noir de carbone. Ensuite, quatre couches de diffusion en PTFE ont été appliquées par quatre revêtements successifs de la solution de PTFE à 60 % (p/v). Ces couches ont ensuite été chauffées pendant 30 minutes à 370 °C après chaque étape de revêtement. Le côté tel que préparé du CC sera en contact avec l'air, contrôlant ainsi la diffusion de l'O₂.

Ensuite, l'autre côté du CC à base de catalyseur Pt/C a été préparé en collant un mélange vortexé de 10% de Pt/C, d'eau, de billes de verre, de Nafion (comme liant) et d'iso-propanol, que l'on a ensuite laissé sécher à l'air pendant au moins 24 h comme indiqué précédemment. La cathode à air était alors prête à être utilisée.

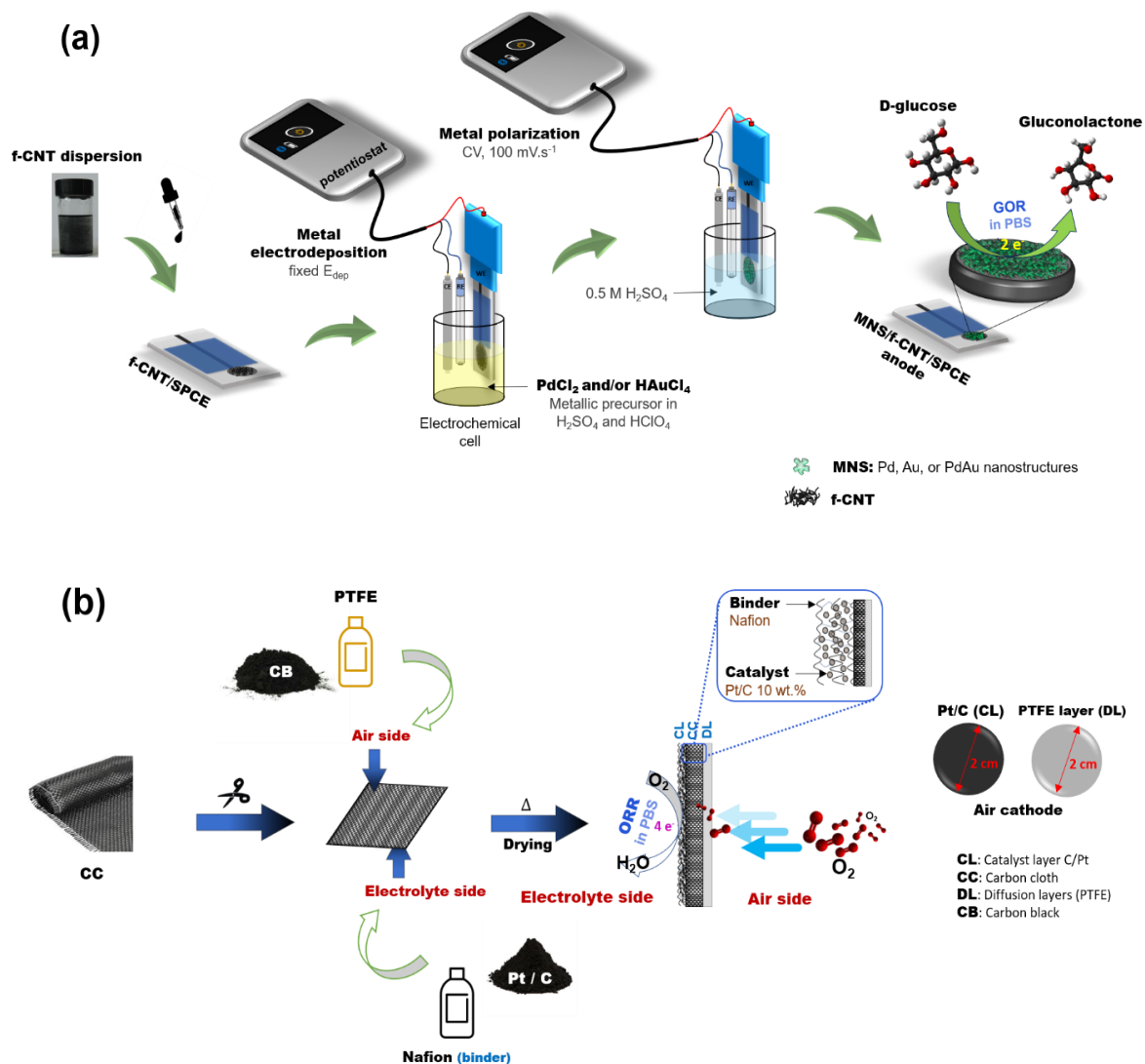


Schéma III-1 : Electro-catalyseur abiotique basé sur M (Pd, Au, PdAu) NS pour la RRO et sur une cathode à air à base catalyseur Pt/C pour la RRO dans une solution neutre tamponnée (PBS, pH = 7,4). **(a)** L'illustration schématique du processus de fabrication du catalyseur anodique non enzymatique commence par la modification de la surface de la SPCE avec une dispersion de f-CNT, puis l'électrodéposition par chronoampérométrie du catalyseur métallique (PdNS, AuNS, PdAuNS) dans une solution de 0,05 M HClO₄ et de 0,25 M H₂SO₄ contenant le précurseur métallique. Après l'électrodéposition, les trois électrodes ont été rincées et déplacées dans une autre cellule contenant 0,5 M du H₂SO₄ pour la polarisation des anodes de MNS déposées en utilisant la CV avant son utilisation pour la ROG en milieu neutre. **(b)** Illustration schématique de la production des cathodes à air pour la RRO dans la pile à combustible non-enzymatique glucose/O₂ neutre sans membrane proposée.

5. Conception et mise en place de la pile à combustible non enzymatique proposée

La pile à combustible non enzymatique sans membrane (n-EFC) a été construite avec une anode PdAuNS/f-CNT/SPCE et une cathode CC chargée de Pt/C. À l'aide d'un potentiostat PalmSens, le potentiel de circuit ouvert (*OCP*, *Open Circuit Potential*) a été surveillé en continu après l'assemblage du n-EFC rempli de PBS 0,1 M contenant du glucose. Une fois que l'OCP a atteint l'état d'équilibre, les mesures du LSV sont ensuite enregistrées à $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ pour obtenir des courbes de polarisation et de densité de puissance. Trois répétitions ont été effectuées pour chaque expérience. Les courants et les densités de puissance ont été normalisés par rapport à la surface géométrique des anodes.

6. Analyse électrochimique

Avant l'assemblage de la n-EFC, il est fondamental d'étudier le comportement électrochimique du catalyseur anodique vis-à-vis du glucose dans une configuration de capteur électrochimique de glucose. Tout d'abord, des mesures CV ont été effectuées dans une plage de potentiel bien définie, avec un balayage positif et un potentiel de pas de 8 mV, et à une vitesse de balayage de $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ dans 0,1 M du PBS (pH 7,4) contenant une quantité appropriée de glucose. La performance analytique envers l'électro-oxydation du glucose dans des conditions optimales a été réalisée aux anodes PdNS, AuNS et PdAuNS/f-CNT/SPCE en utilisant une analyse ampérométrique par lots dans 10 mL de 0,1 M PBS agité (300 rpm) sous un potentiel de travail sélectionné. Lorsqu'un courant de base stable a été atteint, le glucose a été ajouté successivement, et les réponses ampérométriques ont été enregistrées. L'anode offrant la plus grande sensibilité à l'électro-oxydation du glucose a été choisie comme catalyseur anodique dans une configuration n-EFC.

Dans une configuration n-EFC, les performances électrochimiques de l'anode et de la cathode pour l'électro-oxydation du glucose et l'électro-réduction de l'oxygène, respectivement, dans du PBS sont des conditions préalables à la vérification de l'électrode limitant le courant. Les courbes de polarisation de la cathode et de l'anode ont été évaluées avec un LSV à $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ en utilisant un potentiostat dans une cellule électrochimique à trois électrodes. Les cellules électrochimiques étaient des cellules électrochimiques conventionnelles et des cellules à chambre unique de forme cylindrique à cathode à air. Une électrode en Pt (surface immergée de $0,25 \text{ cm}^2$) a été utilisée comme CE et la SCE comme RE, situées à proximité de la WE. Pour une étude comparative, l'électrode de Pt et la cathode à air (2 cm de diamètre) ont été testées comme WEs vers l'électro-réduction de l'oxygène pour évaluer l'électrode limitant le courant.

III. Résultats et discussion

1. Caractérisation électrochimique et morphologique des f-CNT/SPCE

Une étude comparative des structures morphologiques et des performances électrochimiques du SPCE nu et du f-CNT/SPCE a été réalisée. Comme le montre la **Figure III-S2**, la caractérisation morphologique a été étudiée par MEB, montrant la modification réussie de la surface de la SPCE avec une dispersion de f-CNT. Les mesures de CV effectuées dans une solution de KCl 0,1 M contenant 5 mM de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ ont indiqué que la présence de f-CNT a amélioré le transfert d'électrons de manière significative sur la surface de la SPCE. En effet, les CV ont montré une diminution substantielle de la séparation pic à pic (ΔE_p), d'un système totalement quasi-réversible au niveau de la SPCE nue avec un ΔE_p élevé (534 mV) à un système réversible rapide avec un ΔE_p plus faible (115 mV), ce qui indique que le transfert d'électrons rapide s'est produit au niveau de la f-CNT/SPCE (**Figure III-S2**). Le transfert d'électrons amélioré, au niveau du f-CNT/SPCE, est probablement dû à la conductivité électrique élevée des CNT avec un rapport surface/volume important, par rapport au SPCE nu. Ces résultats sont cohérents avec les études rapportées précédemment [150,158]. Par conséquent, les f-CNT ont été choisis comme plateforme/matériau de support pour le revêtement des SPCE dans la suite de ce travail.

2. Propriétés électro-catalytiques de la catalyse monométallique des AuNS et PdNS

2.1. Caractérisation morphologique des AuNS et PdNS déposés

La concentration du précurseur métallique est un paramètre essentiel pour contrôler les structures morphologiques des catalyseurs électrodéposés. Le PdNS et l'AuNS ont été électrodéposés séparément par chronoampérométrie à un potentiel de dépôt fixe ($E_{\text{dep}} = -0,3 \text{ V vs SCE}$) pendant 300 s dans une solution de 0,05 M HClO_4 et de 0,25 M H_2SO_4 contenant différentes concentrations de précurseur métallique (PdCl_2 , HAuCl_4). Les AuNS et PdNS déposés sur les f-CNT/SPCE ont ensuite été polarisés électrochimiquement dans une solution de 0,5 M H_2SO_4 pendant cinq cycles successifs en utilisant la CV dans la gamme de potentiel de -0,2 V à 1,5 V par rapport au SCE à une vitesse de balayage de $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

L'évolution de la morphologie des PdNS et AuNS électrodéposés sur les f-CNT/SPCEs a été étudiée par MEB en fonction de la concentration du précurseur métallique. La **Figure III-1** montre des images SEM typiques de PdNS et d'AuNS, illustrant l'évolution

de la forme de la structure des nanostructures métalliques électrodéposées (**Figure III-1a** à **Figure III-1d** pour PdNS et **Figure III-1e** à **Figure III-1h** pour AuNS), dans lesquelles les paires a-e, b-f, c-g, et d-h correspondent aux concentrations d'ions métalliques de 10, 20, 50, et 100 mM, respectivement. On a pu observer que la morphologie du Pd et de l'Au nanostructurés déposés sur les f-CNT/SPCE changeait considérablement avec la concentration du précurseur pendant l'électrodéposition. La caractérisation par MEB a, en effet, été utilisée pour étudier l'effet de la concentration de la solution de précurseur sur la morphologie des nanostructures de Pd et d'Au électrodéposées. En augmentant la concentration du précurseur, la structure du Pd est passée de micro-grappes à une microstructure poreuse 3D en forme de chou-fleur. Cependant, la structure de l'Au est passée de microstructures poreuses en forme de dendrite à des microstructures d'Au en forme de feuille. En utilisant 10 mM de PdCl₂ (**Figure III-1a**), la morphologie du Pd était des microstructures en forme de grappes jusqu'à ce qu'elles deviennent de plus en plus grandes lorsque 20 mM (**Figure III-1b**) à 50 mM (**Figure III-1c**) de PdCl₂ ont été utilisés pendant le processus d'électrodéposition. Jusqu'à 100 mM de PdCl₂ ont permis d'obtenir une structure dense et large en forme de chou-fleur avec une grande surface électro-catalytique sur la surface des f-CNT/SPCE, comme le montre la **Figure III-1d**. Ces résultats démontrent que la concentration du précurseur a un effet crucial sur le contrôle de la morphologie de la structure de Pd et fournit plus de sites catalytiques pour bénéficier de l'oxydation électro-catalytique des molécules de glucose. En ce qui concerne le catalyseur Au, en augmentant la concentration de HAuCl₄ de 10 mM à 50 mM, la charge des structures Au de type dendrite a augmenté sur la surface des f-CNT/SPCE. Cependant, au-delà de cette plage, les AuNS déposés ont pris la forme de structures Au en feuille.

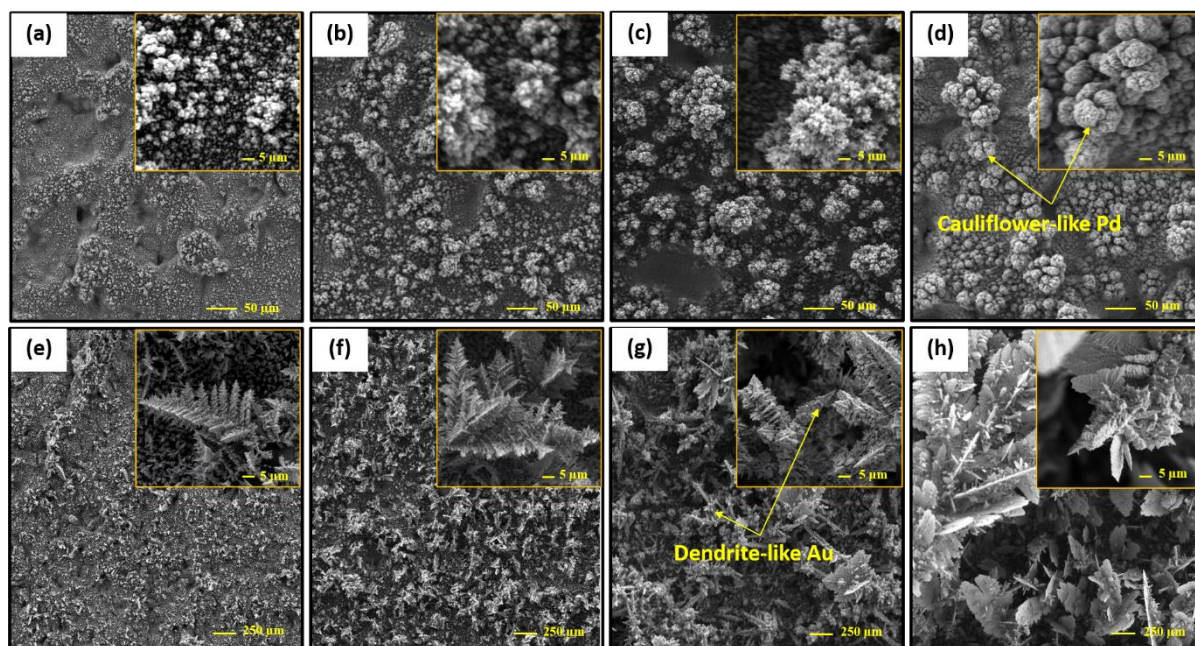


Figure III-1 : Images MEB: Evolution de la forme des métaux déposés (a à d pour PdNS et e à h pour AuNS) en fonction de la concentration en précurseurs métalliques, où les paires a-e, b-f, c-g et d-h correspondent aux concentrations de 10, 20, 50 et 100 mM, respectivement. Le dépôt électrochimique des AuNS et PdNS sur la surface des f-CNT/SPCE a été effectué dans une solution de 0,05 M HClO₄ et de 0,25 M H₂SO₄ contenant différentes concentrations de précurseurs métalliques pendant 300 s à un potentiel de dépôt constant de -0,3 V vs SCE.

2.2. Comportement électrochimique des PdNS et AuNS vis-à-vis de l'électro-oxydation du glucose

Le comportement électrochimique de la PdNS et de l'AuNS telles que synthétisées pour l'électro-oxydation du glucose a été évalué et discuté séparément.

La polarisation électrochimique du métal électrodéposé en milieu acide par la CV est une étape importante, qui révèle le comportement électrochimique du catalyseur métallique. La **Figure III-2A** et la **Figure III-2B** montrent le premier cycle après polarisation correspondant à des CVs typiques, en fonction de la concentration du précurseur métallique, de PdNS et d'AuNS, respectivement. En effet, les PdNS ont montré le courant de fond le plus élevé par rapport aux AuNS, ce qui indique que le transfert de charge plus lent s'est produit au niveau des Pd/f-CNT.

La surface électrochimique (ESA) des catalyseurs électrodéposés sur les électrodes a été estimée en mesurant la charge consommée (Q_{os}) pendant l'électro-réduction des oxydes Pd et Au au balayage cathodique. Cette méthode a été rapportée précédemment et était basée sur l'hypothèse que les densités de charge nécessaires pour réduire une monocouche d'oxydes métalliques par unité de surface étaient de 0,424 mC.cm⁻² et 0,559

mC.cm⁻² pour PdO et Au₂O₃, respectivement [160,161]. La valeur ESA peut être calculée selon l'équation rapportée [152], **Equation III-1**.

$$ESA = \frac{Q_o}{Q_{os}} \left(Q_o = \frac{S}{V} \right) \quad (\text{Eq. III-1})$$

où Q_o représente la charge requise pour l'adsorption de l'oxygène, Q_{os} est la densité de charge requise pour réduire une monocouche d'oxygène, S est la surface de décharge intégrale sous le pic de réduction cathodique, et V est le taux de balayage (100 mV.s⁻¹).

Les valeurs ESA du catalyseur Pd obtenues à différentes concentrations de 10, 20, 50 et 100 mM de PdCl₂ étaient respectivement de 3,93, 9,41, 19,50 et 47,71 cm². Ces résultats indiquent que l'ASE des f-CNT/SPCE à base de PdNS augmente significativement avec la concentration du précurseur. Cela peut être dû à la formation de nanostructures de Pd en forme de chou-fleur. Cependant, les valeurs d'ASE liées aux f-CNT/SPCE à base d'AuNS étaient de 0,78, 1,75, 3,77 et 1,94 cm² en utilisant 10, 20, 50 et 100 mM HAuCl₄, respectivement. En effet, l'ASE des f-CNT/SPCE déposés par AuNS a augmenté lorsque la gamme 10-50 mM HAuCl₄ a été utilisée. Alors qu'à 100 mM, l'ESA a diminué de façon spectaculaire. Ceci est probablement dû à une surface spécifique plus faible des structures Au en forme de feuille obtenues à une concentration de 100 mM de HAuCl₄.

Après l'électrodéposition du PdNS et de l'AuNS et le cycle de polarisation subséquent, les mesures du LSV à 10 mV.s⁻¹ et l'ampérométrie sous un potentiel appliqué de +0,3 V par rapport au SCE ont été effectuées pour étudier les activités électro-catalytiques du PdNS/f-CNT/SPCE et de l'AuNS/f-CNT/SPCE pour l'électro-oxydation du glucose dans du PBS 0,1 M. La **Figure III-2C** et la **Figure III-2D** montrent les réponses LSV liées à l'oxydation du glucose enregistrées séparément dans du PBS 0.1 M contenant 20 mM de glucose à PdNS/f-CNT/SPCE et AuNS/f-CNT/SPCE, respectivement. Comme on peut le voir sur la **Figure III-2C**, l'activité électro-catalytique de PdNS/f-CNT/SPCE envers l'oxydation du glucose a augmenté avec la concentration du précurseur. Tout d'abord, un pic d'oxydation a été observé à environ -0,4 V vs. SCE à PdNS/f-CNT/SPCE, son intensité de courant a augmenté de manière significative avec la concentration de précurseur. Cela peut être dû à la fois à la désorption de l'H₂ de la surface du catalyseur PdNS via l'électro-oxydation de Pd₂H [162] et à la déshydrogénation des molécules de glucose via leur adsorption sur le catalyseur Pd [143]. Deuxièmement, une

augmentation significative du courant faradique sur l'électro-catalyseur Pd vers l'oxydation du glucose a été observée à environ +0,3 V vs SCE. En outre, l'augmentation de la concentration du précurseur PdCl₂ de 10 à 100 mM a entraîné un déplacement du pic d'oxydation du glucose vers des valeurs de potentiel positives (de 165 à 300 mV par rapport au SCE).

D'autre part, la **Figure III-2D** montre que l'AuNS était catalytiquement actif pour l'électro-oxydation directe du glucose dans la plage de potentiel de -0,1 à +0,3 V par rapport au SCE et dans la plage de concentration du précurseur HAuCl₄ de 10 à 50 mM. Jusqu'à 100 mM, l'activité électro-catalytique de AuNS/f-CNT/SPCE a diminué de manière significative, ce qui peut être dû au fait que la structure Au en feuillets 2D possède une faible ASE catalytique par rapport aux structures en dendrite. Contrairement au PdNS/f-CNT/SPCE, le pic d'oxydation du glucose sur AuNS/f-CNT/SPCE a montré un déplacement négatif du potentiel de pic de 270 à -110 mV par rapport au SCE avec l'augmentation de la concentration du précurseur HAuCl₄ de 10 à 100 mM.

La **Figure III-2E** et la **Figure III-2F** montrent les réponses ampérométriques obtenues à PdNS/f-CNT/SPCE et AuNS/f-CNT/SPCE, respectivement, avec une addition successive de glucose de 1 à 20 mM dans 0,1 M du PBS (pH 7,4). Comme on peut le voir dans les graphiques d'ampérométrie, le catalyseur AuNS/f-CNT a fourni le courant faradique le plus élevé contre l'électro-oxydation du glucose par rapport au catalyseur PdNS/f-CNT. Les réponses ampérométriques ont présenté une bonne relation linéaire avec la concentration de glucose entre 1 et 41 mM sur les deux électrodes, comme indiqué dans le **tableau III-S1**. La sensibilité et la limite de détection (LD) ont été significativement améliorées au niveau du catalyseur PdNS en augmentant la concentration du précurseur PdCl₂ de 10 à 100 mM. Cependant, au niveau des anodes électrochimiques à base d'AuNS, les performances analytiques ont chuté de façon spectaculaire, car 100 mM de précurseur métallique ont été utilisés. Les résultats obtenus par l'ampérométrie sont cohérents avec ceux obtenus en utilisant le LSV. Le **tableau III-S1** résume les paramètres analytiques fournis par ampérométrie à PdNS/f-CNT/SPCE et AuNS/f-CNT/SPCE sous +0,3 V par rapport à SCE. Il est important de noter que l'électrode AuNS/f-CNT/SPCE a montré une excellente sensibilité avec une LD plus faible dans la gamme de concentration du précurseur HAuCl₄ de 10-50 mM, comparé à 10-100 mM pour la construction PdNS/f-CNT/SPCE. Il a également été observé que les valeurs ESA et les activités électro-catalytiques pour l'électro-oxydation du glucose obtenues pour les f-CNT/SPCE modifiés par AuNS et PdNS sont cohérentes avec l'évolution de la structure morphologique observée sur les images SEM (**Figure III-1**).

Par conséquent, les résultats ci-dessus ont démontré que les activités électro-catalytiques maximales des PdNS/f-CNT/SPCE et AuNS/f-CNT/SPCE pour l'électro-oxydation du glucose ont été obtenues pour des concentrations de précurseurs métalliques de 100 mM et 50 mM, respectivement. Elles ont donc été choisies comme optimales, offrant des sensibilités élevées, de faibles LD, ainsi que des nanostructures poreuses 3D en forme de chou-fleur et de dendrites pour Pd et Au, respectivement.

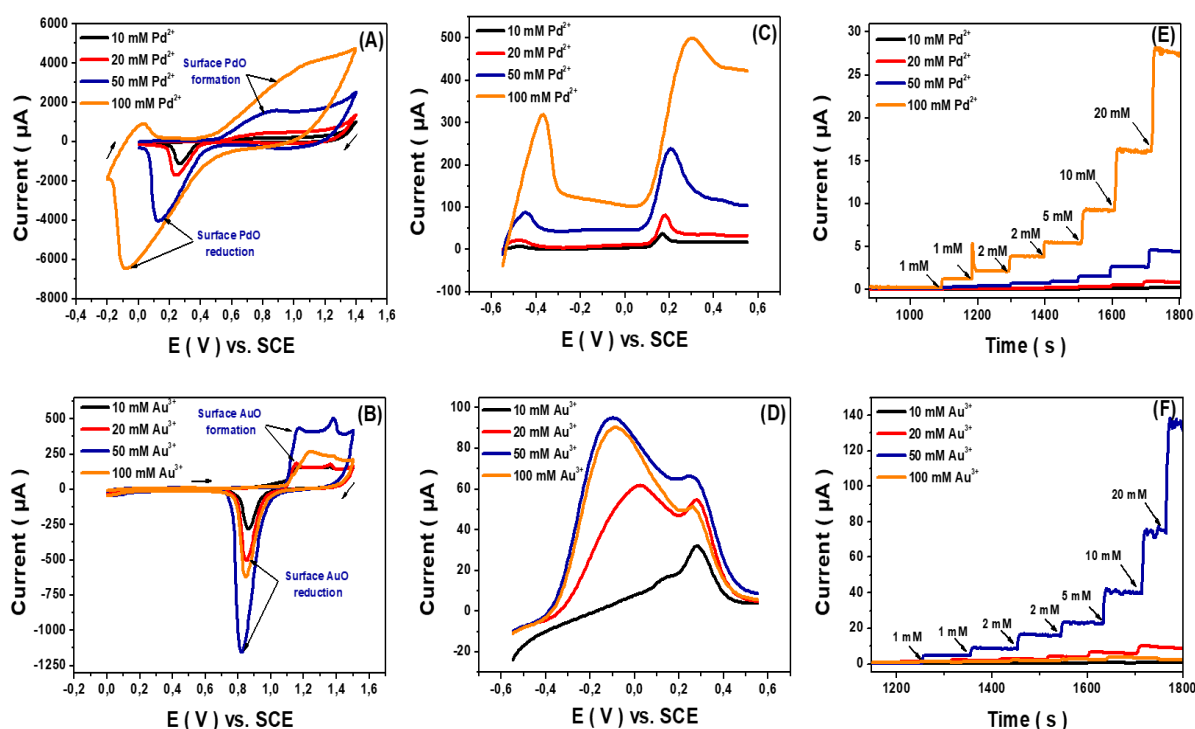


Figure III-2 : 1^{er} cycle, parmi cinq cycles successifs, relatif à la polarisation de f-CNT/SPCE modifiée avec (A) PdNS et (B) AuNS enregistrés par CV dans une solution de 0,5 M H₂SO₄, vitesse de balayage 100 mV.s⁻¹. LSVs enregistrés sur (C) PdNS/f-CNT/SPCE et à (D) AuNS/f-CNT/SPCE de 0.1 M PBS (pH = 7,4) contenant 20 mM de glucose, vitesse de balayage 10 mV.s⁻¹. Ampéromètres de (E) PdNS/f-CNT/SPCE et à (F) AuNS/f-CNT/SPCE dans la gamme de concentration de glucose de 1-20 mM dans du PBS à un potentiel fixe de +0,3 V vs. SCE. Tous les LSV et ampéromètres ont été enregistrés après l'électrodéposition de PdNS et AuNS sous -0,3 V vs SCE pendant 300 s dans une solution de 0,05 M HClO₄ et 0,25 M H₂SO₄ contenant diverses concentrations de HAuCl₄ ou PdCl₂ (10, 20, 50, 100 mM) suivie de leur polarisation dans 0,5 M du H₂SO₄ en utilisant la CV.

2.3. Etude de la stabilité de la réponse électrochimique du glucose

La stabilité de la réponse électrochimique de l'oxydation du glucose a été étudiée séparément sur les anodes PdNS/f-CNT/SPCE et AuNS/f-CNT/SPCE en utilisant la LSV à 10 mV.s⁻¹ et des mesures ampérométriques enregistrées à une valeur de potentiel de +0,3 V par rapport au

SCE. La **Figure III-S3A** et la **Figure III-S3B** montrent le comportement électrochimique des deux catalyseurs métalliques modifiés f-CNT/SPCE vis-à-vis de la ROG dans 0,1 M du PBS contenant 20 mM de glucose en utilisant la LSV dans la plage de potentiel de -0,55 à +0,6 V par rapport au SCE. Comme le montre la **Figure III-S3A**, la réponse électrochimique correspondant à la ROG à AuNS/f-CNT/SPCE a diminué après la première mesure anodique. Ce résultat est conforme à celui de la **Figure III-S3C**, où la réponse ampérométrique était instable à chaque fois que du glucose était ajouté à la solution tampon. Ce problème pourrait être attribué au fait qu'il y a une forte adsorption des produits d'oxydation du glucose, un processus qui bloque davantage l'accès des molécules de glucose aux sites catalytiques et affecte par conséquent la durée de vie de la réponse de l'électro-catalyseur. En revanche, le signal obtenu sur PdNS/f-CNT/SPCE est resté largement stable lors des mesures LSV pendant deux balayages consécutifs contre 20 mM de glucose (**Figure III-S3B**) et lors des mesures ampérométriques après des ajouts séquentiels de glucose (**Figure III-S3D**). De plus, la sensibilité obtenue sur AuNS/f-CNT/SPCE tend à diminuer à des concentrations élevées de glucose par rapport à celle trouvée sur PdNS/f-CNT/SPCE (comme le montrent la **Figure III-S3C** et la **Figure III-S3D** en insert). Néanmoins, il convient de noter que l'AuNS/f-CNT/SPCE a fourni le LD le plus bas de 170 μM par rapport aux 702 μM obtenus sur le PdNS/f-CNT/SPCE sur la base de $S/N = 3$.

Les deux catalyseurs ont donc présenté des caractéristiques intéressantes. Au a montré une meilleure sensibilité et LD tandis que Pd a montré une meilleure stabilité vis-à-vis du signal d'électro-oxydation du glucose. Ainsi, en profitant des propriétés de chaque catalyseur métallique pur, un système catalytique binaire serait d'un grand intérêt pour montrer l'effet synergique des catalyseurs Pd et Au sur la ROG.

3. Propriétés électro-catalytiques du catalyseur bimétallique PdAuNS

Comme démontré ci-dessus dans la **Figure III-2**, le catalyseur AuNS a offert la plus grande sensibilité et la plus faible LD pour l'électro-oxydation du glucose. Cependant, le catalyseur PdNS a montré sa tolérance aux produits de la ROG et sa bonne linéarité sur toute la gamme de concentration du précurseur métallique PdCl₂, alors que l'Au était extrêmement sensible à l'encrassement. Chaque catalyseur métallique présente donc des avantages spécifiques vis-à-vis de la ROG. En effet, les précurseurs Pd et Au ont été mélangés dans une solution contenant différents ratios Pd:Au des concentrations de précurseurs métalliques précédemment optimisées (50 mM HAuCl₄ et 100 mM PdCl₂). Ces solutions de précurseurs ont été utilisées pour un

codépôt électrochimique supplémentaire via la chronoampérométrie à -0,3 V par rapport au SCE, comme le montre la **Figure III-3A**. Comme le montre la **Figure III-3B**, l'alliage PdAuNS co-déposé sur f-CNT/SPCE a ensuite été polarisé par CV (voir également les CV de polarisation séparés dans la **Figure III-S4**). Le comportement électrochimique du catalyseur bimétallique Pd-Au obtenu à différents rapports de concentration de leurs précurseurs a été étudié. L'analyse SEM a été utilisée pour évaluer l'évolution de la forme de la structure des PdAuNS co-déposés en fonction du ratio de leurs précurseurs métalliques, **Figure III-S4**. En conséquence, un mélange bimétallique Pd-Au de nanostructures poreuses 3D de type chou-fleur et dendrite a été trouvé.

Comme le montre la **Figure III-3C**, l'activité électro-catalytique des anodes PdAuNS vis-à-vis de la ROG a été évaluée dans 0,1 M du PBS par ampérométrie à +0,3 V par rapport à la SCE, indiquant leurs réponses électrochimiques après l'ajout successif de glucose. La **Figure III-3D** illustrent les courbes d'étalonnage correspondantes, révélant une large régression linéaire entre les courants anodiques et la concentration en glucose. Par conséquent, le précurseur bimétallique Pd/Au avec le rapport volumique 1 : 1 présente d'excellentes performances analytiques, notamment une sensibilité élevée de $126,78 \pm 12,85 \mu\text{A} \cdot \text{mM}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ avec une RSD % de 10,90 et une faible LOD de 14 μM ($S/N = 3$), **Figure III-3E**. De plus, le système binaire PdAuNS proposé dans ce travail a démontré une meilleure performance catalytique envers la ROG avec une cinétique plus rapide que les métaux individuels. L'activité électro-catalytique améliorée peut être attribuée au fort effet synergique du système bimétallique Pd-Au. Cet effet facilite la fixation du glucose à la surface de l'électrode, car le glucose peut être adsorbé électrochimiquement plus rapidement sur les sites catalytiques Au par déshydrogénation [191]. Ensuite, le glucose déshydrogéné est oxydé en gluconolactone par les deux catalyseurs [143]. De plus, une étude de stabilité du signal ampérométrique vers l'électro-oxydation de 5 mM de glucose a été menée sur les deux métaux individuels (Pd, Au) et leur combinaison Pd-Au. La **Figure III-3F** montre la diminution du signal ampérométrique de l'électro-oxydation du glucose sur les catalyseurs PdNS, AuNS et Pd-AuNS après 45 min d'ajout de glucose. Une meilleure stabilité du signal a été obtenue lorsque les deux catalyseurs métalliques ont été utilisés en combinaison. Cette performance record a été attribuée à la contribution synergique de PdNS, AuNS et f-CNT. Les performances analytiques du catalyseur non enzymatique mis au point ont été comparées à celles d'autres anodes non enzymatiques pour la RAB dans des environnements neutres et alcalins, comme indiqué dans le **Tableau III-S2**. Les caractéristiques analytiques du catalyseur PdAuNS/f-CNT développé sont comparables à celles

des travaux rapportés. Grâce à son excellente performance vis-à-vis de la ROG, le catalyseur non-enzymatique développé a été choisi comme matériau d'anode pour l'application de la pile à combustible à glucose.

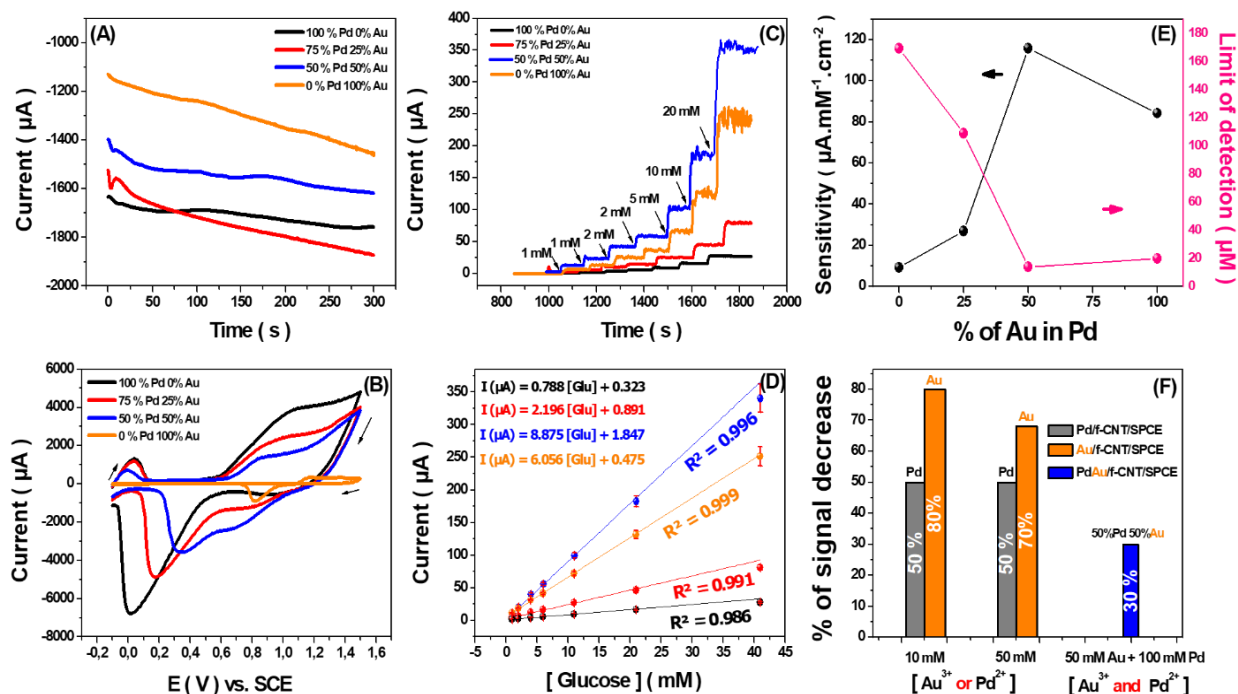


Figure III-3 : (A) Chronoampéromogrammes liés à la co-déposition électrochimique de PdAuNS sous -0,3 V vs SCE pendant 300 s dans une solution de 0,05 M HClO₄ et 0,25 M H₂SO₄ contenant différents rapports de concentration de PdCl₂ et HAuCl₄. (B) Polarisation de l'alliage déposé, Pd-Au, en utilisant la CV dans 0.5 M H₂SO₄, vitesse de balayage 100 mV.s⁻¹. (C) Réponses ampérométriques sous +0.3 V vs. SCE de Au_(x-1)Pd_xNS/f-CNT/SPCE vis-à-vis l'addition successive de glucose dans 0.1 M PBS et (D) leurs courbes de calibration correspondantes. (E) Effet des ratios Pd:Au sur les performances analytiques de l'anode envers la ROG. (F) Graphique statistique illustrant la diminution du signal ampérométrique lié à l'électro-oxydation de 5 mM de glucose sur la surface de chaque catalyseur seul (Pd ou Au) et son alliage PdAu.

4. Performance électro-catalytique de la cathode volumineuse Pt et de la cathode à air à base Pt/C

La performance électrochimique de la cathode vis-à-vis de la RRO est cruciale avant de faire fonctionner une pile à combustible non-enzymatique (n-EFC) glucose/O₂. Les performances électriques de la pile à combustible sont significativement liées à la cathode. En outre, dans de nombreuses études rapportées (Tableau III-1), le signal de sortie plus faible (puissance, densité de courant) de la pile à combustible non enzymatique glucose/ O₂ pourrait être limité par l'O₂ dissous en raison de sa faible concentration. Par conséquent, pour atteindre les meilleures

performances électriques, l'amélioration de la concentration en O₂ et le matériau de la cathode sont deux paramètres critiques qui doivent être pris en compte.

Deux types de cathodes ont été sélectionnés pour mieux comprendre la RRO ainsi que le concept d'électrode limitant le courant : une électrode conventionnelle en platine et une cathode à air comprimé en tissu de carbone revêtu de Pt/C/Nafion. Dans ce contexte, des systèmes à trois électrodes basés sur une cellule électrochimique conventionnelle et une cathode à air à chambre unique de forme cylindrique ont été construits et assemblés. Comme la montre la **Figure III-S5**, les courbes de polarisation de l'anode et de la cathode ont été évaluées séparément pour l'oxydation du glucose et la réduction de l'oxygène dans 0,1 M du PBS en utilisant le LSV à 10 mV.s⁻¹. Dans les deux configurations, une électrode en Pt (surface immergée de 0,25 cm²) a été utilisée comme CE, une PdAuNS/f-CNT/SPCE comme WE (anode) pour l'oxydation du glucose, et une SCE comme RE. Cependant, une cathode en Pt et une cathode à air (2 cm de diamètre) ont été utilisées comme WE pour la RRO. Contrairement à la cathode à air, la RRO sur la cathode de Pt conventionnelle nécessite un PBS 0,1 M saturé en O₂. Par rapport à l'électrode de Pt conventionnelle, il a été constaté qu'une activité électrocatalytique élevée pour la RRO, avec une faible surtension, a été clairement observée pour la cathode à air Pt/C sans aucune saturation d'air supplémentaire. Par conséquent, les cathodes à air seraient un catalyseur approprié pour la RRO dans une configuration glucose/O₂ n-EFC utilisant l'oxygène de l'air pour améliorer la diffusivité et la concentration d'oxygène.

5. Performances de la pile à combustible non enzymatique glucose/O₂ à base d'une cathode à air

Comme mentionné ci-dessus, les résultats obtenus démontrent l'activité électrocatalytique exceptionnelle de l'anode PdAuNS/f-CNT/SPCE et de la cathode à respiration d'air vers la GOR direct et l'ORR, respectivement. Une nouvelle architecture d'un dispositif n-EFC à chambre unique sans membrane (**Figure III-4A**) a donc été construite en utilisant PdAuNS/f-CNT/SPCE comme catalyseur anodique et une cathode à respiration aérienne comme catalyseur cathodique. Les deux électrodes ont ensuite été assemblées dans le dispositif n-EFC, rempli de 0,1 M PBS. Comme le montre la **Figure III-4A**, on peut supposer que le glucose subit d'abord une adsorption sur la surface du catalyseur anodique, puis qu'il est directement oxydé par voie catalytique en gluconolactone, produisant des électrons et des protons. Les électrons se déplacent vers la cathode via le circuit externe reliant les deux électrodes. Simultanément, les protons atteignent facilement la cathode à travers l'électrolyte de support sans avoir recours à une membrane échangeuse de protons (*PEM, proton exchange membrane*). Dans ce processus

spontané, le glucose est utilisé comme combustible pour produire de l'électricité. Les réactions redox du n-EFC glucose/O₂ proposé sont les suivantes :

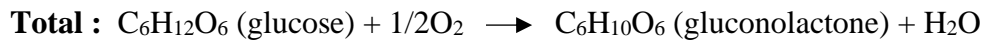
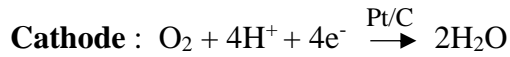
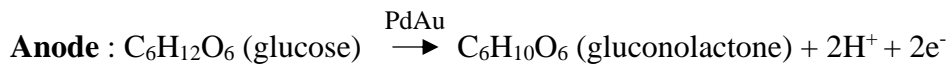


Figure III-4B montre la variation d'OCP en fonction de la concentration en glucose, montrant que l'OCP devient plus important jusqu'à 10 mM et se stabilise après cette valeur.

Les variations de l'OCP en fonction du SCE à la cathode et à l'anode avec une concentration croissante de glucose ont également été étudiées, comme le montre la **Figure III-4C**. Comparé à l'anode, le potentiel de la cathode varie légèrement avec la concentration en glucose, ce qui indique que le catalyseur de l'anode possède une excellente activité électro-catalytique vis-à-vis du glucose. Par conséquent, même avec le dispositif sans membrane, la cathode n'est pas affectée par la présence de molécules de glucose. De plus, la **Figure III-4D** montre les courbes de polarisation et de puissance de la pile à combustible abiotique glucose/O₂ à différentes concentrations de glucose. Une chute soudaine peut être observée dans les densités de courant/puissance pendant les tests de polarisation directe du potentiel anodique. Cette chute pourrait être attribuée au fait qu'une fois le potentiel anodique permettant l'oxydation du glucose atteint, un phénomène de désorption fort/rapide des protons du catalyseur Pd-Au (pendant la déshydrogénation du glucose) a probablement lieu [143]. La densité de puissance maximale (P_{max}) présente une bonne relation linéaire avec la concentration en glucose entre 1 et 20 mM, comme illustré dans la **Figure III-4E**. La limite de détection (LD) a été calculée à 0,3 mM. Cela pourrait conduire à une idée intrigante pour le développement d'une technologie de détection autoalimentée plus avancée pour le diagnostic biomédical sur site et la surveillance environnementale en utilisant une conception simple de cellule galvanique. De plus, la caractérisation électrique du n-EFC glucose/O₂ alimenté par une solution tampon neutre contenant 20 mM de glucose a montré une puissance de sortie maximale de $129 \pm 11 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$, une densité de courant de $600 \pm 39 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ avec une tension de cellule de 0,35 V et un OCP de 0,56 V. De

plus, la contribution de la résistance à la polarisation de l'anode en PdAu et de la cathode à air comprimé en Pt/C a été donnée en fonction de la concentration en glucose et a été décrite dans le **Tableau III-S3**. Par rapport aux autres n-EFC (**Tableau III-1**), la valeur de puissance obtenue en milieu neutre est relativement plus élevée que celle rapportée dans la plupart des études publiées. Cela peut être attribué à la suppression de la membrane échangeuse de protons, à l'augmentation de la concentration en O₂ et au contrôle de la diffusivité de l'oxygène à l'aide de technologies air-cathode. En outre, l'électro-catalyseur proposé présente plusieurs avantages : réponse rapide, faible coût, absence de l'empoisonnement et bonne reproductibilité. Ainsi, la n-EFC glucose/O₂ pourrait être d'un grand intérêt pour les applications directes des piles à combustible au glucose (par exemple, l'alimentation de micro-dispositifs biomédicaux et environnementaux montables ou implantables fonctionnant à faible puissance électrique) ou pour la détection autoalimentée.

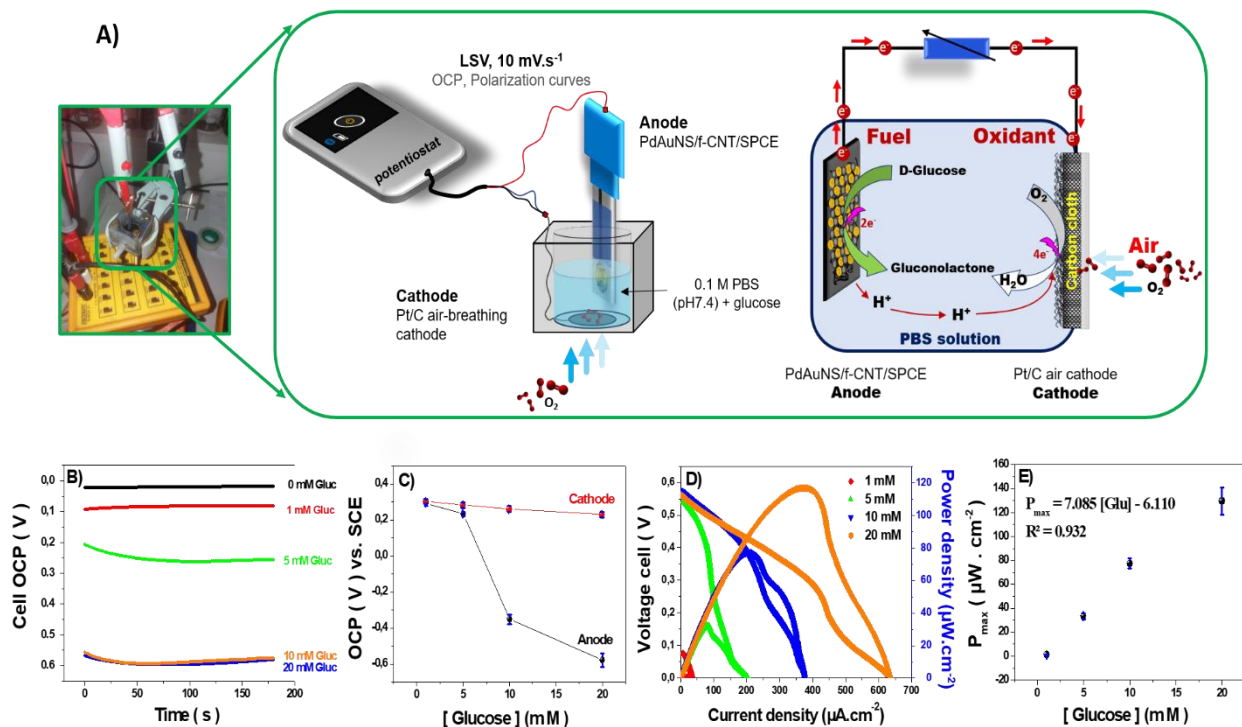


Figure III-4 : (A) Photo et représentations schématiques de la n-EFC glucose/O₂ sans membrane équipé d'une anode PdAuNS/f-CNT/SPCE et d'une cathode à air, mettant en évidence les réactions d'oxydation/réduction électro-catalytiques qui ont lieu dans 0,1 M du PBS (pH = 7,4). (B) Courbes OCP, (C) Variation de l'OCP à la cathode et à l'anode en fonction de la concentration en glucose. (D) Courbes de polarisation et de densité de puissance à différentes concentrations de glucose (1, 5, 10, 20 mM) dans 0.1 M du PBS, pH = 7,4 et (E) Tracé de calibration de la densité de puissance de sortie en fonction de la concentration de glucose (1-20 mM) dans le n-EFC glucose/O₂.

Tableau III-1 : Résumé des caractéristiques analytiques des piles à combustible glucose/O₂ non enzymatiques récemment développées et fonctionnant dans un environnement neutre et alcalin.

Catalyseur anodique	Catalyseur cathodique	Configuration du dispositif	OCP (V)	J _{sc} (mA.cm ⁻²)	Densité de puissance (μW.cm ⁻²)	Electrolyte + Concentration du combustible	Réf.
Pt/Au nano-alloy/Pt@PETE	graphene-modified GCE	Avec membrane	0,42	2,67	320	0.1 M PBS* + 5 mM glucose	[184]
Pouros Pt	Carbon nanohorns	Avec membrane	0,37	0,02	8,64	0.1 M PBS* + 30 mM glucose	[185]
AuNWs/GCE	Pt/C catalyst /GCE	Avec membrane	0,42	1,34	126	0.1 M PBS* + 30 mM glucose	[192]
Activated Pt	SWCNT network	Avec membrane	0,19	0,18	3,40	0.01 M PBS* + 10 mM glucose	[193]
PtPd/GO/SPE	NGONR/SPE	Avec membrane	0,22	0,10	8,96	0.01 M CSF* + 4 mM glucose	[186]
PdPtAu/C	Activated charcoal	Avec membrane	0,92	-	520	1 M KOH* + 300 mM glucose	[194]
Au ₈₀ Pt ₂₀ -NPs/CB/carbon paper	PtNPs/CB/buckypaper	Sans membrane	0,36	1,30	182	0.2 M PBS* + orange	[195]
AuAg/MWCNT Au/MWCNT	Pt/C@PMMA plate	Sans membrane	0,83 0,58	9,50 5,80	1600 1040	0.3 M KOH + 10 mM glucose	[196]
Pt/CNT	Pt/CNT	Sans membrane	0,27	1,00	0,77	0.1 M PBS + 500 mM glucose	[197]
Co ₃ O ₄ /3DrGO/Nif	N,Fe-PSAC	Sans membrane	0,44	0,11	12,81	0.1 M KOH* + 10 mM glucose	[198]
AuPd/C/GCE	Pt/C/GCE	Sans membrane	0,52	2,00	280	0.3 M KOH* + 10 mM glucose	[199]
PdAuNS/f-CNT/SPCE	Pt/C/Air-breathing cathode	Sans membrane	0,56	0,60± 0,04	129 ± 11	0.1 M PBS + 20 mM glucose	Présent travail

GCE: Electrode en carbone vitreux, **SPE: Electrode sérigraphiée**, **Pt@PETE:** Membrane en polyéthylène téréphtalate revêtue d'une fine couche de Pt , **AuNWs/GCE:** GCE modifiée par des nanofils d'or , **PtPd/G/SPE:** SPE modifiée avec un nanocatalyseur bimétallique PtPd greffé d'oxyde de graphène, **NGONR/SPE:** SPE modifiée avec des nanorubans de GO dopés à l'azote , **CSF:** Liquide céphalo-rachidien neutre, **PdPtAu/C:** Nanoparticules trimétalliques de PdPtAu supportées par du carbone, **CB:** Noir de carbone, **Pt/C@PMMA plate:** Plaque de poly(méthacrylate de méthyle) modifiée avec Pt/C , **Co₃O₄-3DrGO/Nif** : Substrat de mousse de nickel modifié par des nanoparticules de Co₃O₄ supportées par des réseaux 3D de rGO, **N,Fe-PSAC:** Matériau de charbon actif dopé à l'azote et au fer.

(*) Se réfère à un environnement saturé en O₂

J_{sc} Indique la densité du courant de court-circuit

IV. Conclusions

En conclusion, les PdAuNS poreux ressemblant à des choux-fleurs ont été préparés avec succès par une méthode d'électrodéposition simple et rentable sur la surface des f-CNT/SPCE. Une anode électrochimique très sensible a été développée pour l'oxydation

catalytique directe du glucose dans une solution tampon neutre (pH = 7,4). Grâce à leur effet synergique, les PdAuNS co-électrodéposés ont montré une excellente activité électro-catalytique vis-à-vis l'oxydation du glucose. L'anode PdAuNS qui présente la plus grande sensibilité à l'électro-oxydation du glucose a été utilisée pour mettre en place une nouvelle pile à combustible glucose-O₂ non enzymatique à chambre unique basée sur la technologie des cathodes à air. En effet, l'intégration de cathodes à air dans le système n-EFC a été évaluée pour la première fois. Ces cathodes sont d'un intérêt particulier puisque les n-EFCs glucose-O₂ ne nécessitent pas d'autres conditions de bullage d'air ou de saturation en air pour fonctionner. Les n-EFCs obtenues ont été capables de produire une densité de puissance stable en fonction de la concentration en glucose avec une densité de puissance maximale élevée. Malgré ces avantages, la nature molle de l'électro-catalyseur PdAuNS/f-CNT à la surface de l'électrode peut conduire à une courte durée de vie ainsi qu'à une diminution de l'activité catalytique due au grattage de la surface. Par conséquent, le dopage de PdAuNS/f-CNT dans des matrices hautement stables et conductrices pourrait améliorer leur fixation à la surface de l'électrode.

La nouvelle configuration n-EFC combinée aux catalyseurs proposés employés à la surface des deux électrodes pourrait être une alternative potentielle à la pile à combustible enzymatique conventionnelle pour des applications de piles à combustible à glucose directes (par exemple, un nouveau système électrochimique pouvant alimenter des dispositifs biomédicaux montables ou implantables fonctionnant à faible puissance électrique tels que des stimulateurs cardiaques, des cœurs artificiels, des pompes à insuline, etc.) ou pour des capteurs autoalimentés.

PARTIE II

PILES A COMBUSTIBLE MICROBIENNES POUR LA PRODUCTION D'ENERGIE A PARTIR DES EAUX USEES

Cette partie du manuscrit, dite **biologique**, est composée de deux chapitres. Le premier chapitre porte sur l'étude de l'impact du traitement thermique et chimique sur les performances de production d'énergie du feutre de carbone (FC) comme matériau d'anode dans les PACMs. Le matériau FC vierge a donc été soumis à différentes méthodes de traitement classiquement employées pour améliorer les propriétés de surfaces des matériaux carbonés. Ainsi, les propriétés du CF vierge ont été comparées avec celles de CF traités chimiquement à l'acide et thermiquement à 450 °C (A-CF) puis fonctionnalisés avec des nanofibres de carbone (CNF) par un simple trempage dans deux différentes dispersions aqueuses de CNF. Un agent tensioactif à base de dodécylbenzène sulfonate (SDBS) et un biopolymère, le chitosan (CS), ont été utilisés comme deux agents dispersants des CNF. Les résultats obtenus montrent une meilleure performance du FC vierge (sans traitement) comme matériau d'anode en comparaison avec le FC traité. Le deuxième décrit une nouvelle méthode de fabrication de cathodes à air à base de FC assistée par une fonctionnalisation des électrodes avec un aérosol au PTFE (spray PTFE). Cette méthode de fonctionnalisation permet de fixer les catalyseurs sur la surface exposée à l'électrolyte et de déposer des couches hydrophobes de diffusion gazeuse sur la surface de cathode exposée à l'air, de manière simple, rapide et reproductible sans aucun traitement thermique. Les méthodes de caractérisation physique et électrochimique, notamment le MEB, la LSV et l'EIS, ont été utilisées pour analyser les caractéristiques morphologiques et électrochimiques des cathodes obtenues. Une nouvelle architecture de réacteur PACM à chambre unique basée sur des multi-cathodes amovibles, a été utilisée pour caractériser facilement et rapidement les performances électro-catalytiques des différentes structures de cathodes dans des conditions de limitation des performances par la cathode.

Chapitre IV : Formation plus rapide de biofilms électro-actifs et meilleures performances des piles à combustible microbiennes sur un feutre de carbone vierge; Pourquoi traiter thermiquement/chimiquement les anodes?

Résumé : Une anode efficace, biocompatible et à faible coût est très importante pour améliorer les systèmes bio-électrochimiques, tels que les PACMs et pour les applications à grande échelle dans le monde réel. Dans cette étude, l'impact du traitement thermique et à l'acide, ainsi que de la modification chimique du feutre de carbone (CF) poreux vierge en 3D sur la production d'énergie a été examiné. Le substrat anodique CF vierge a été donc soumis à différents modes de traitement. Les substrats de CF vierge et de CF traité thermiquement et à l'acide (A-CF) ont été enrobés séparément de nanofibres de carbone (CNF) par un trempage facile dans deux dispersions aqueuses différentes de CNF. Un agent tensioactif à base de dodécylbenzène sulfonate (SDBS) et un biopolymère, le chitosan (CS), ont été utilisés comme deux agents dispersants des CNF. Ces modes de traitement ont été sélectionnés afin de renforcer l'hydrophilicité, de réduire la résistance interne et d'augmenter la surface électrochimique active des anodes CF. Les matériaux anodiques préparés ont ensuite été caractérisés à l'aide d'un microscope électronique à balayage, ce qui a indiqué le succès de l'enrobage de CNF. En outre, la caractérisation électrochimique à l'aide de la CV et de l'EIS a montré que les traitements anodiques ont amélioré la conductivité et le transfert de charge vers la sonde redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4}$. Ces anodes ont été utilisées séparément dans un système PACM à cathode d'air et à chambre unique. Après comparaison, la PACM équipée d'une CF vierge a montré une croissance plus rapide du biofilm électro-actif et une densité de puissance maximale de $3,4 \text{ W.m}^{-2}$ avec un potentiel de circuit ouvert de 550 mV. Par conséquent, le traitement/la modification chimique de la CF vierge (c'est-à-dire le traitement thermique et à l'acide ou le revêtement avec les CNF conducteurs) a réduit la résistance de transfert de charge (R_{ct}) de l'anode de la CF mais n'a pas amélioré les densités de puissance. Par conséquent, ces résultats suggèrent que seule l'anode CF offre de grandes perspectives pour améliorer la puissance de sortie dans ces BES avec des coûts de matériaux réduits. Cela serait avantageux pour une telle application réelle à grande échelle des PACMs.

Mots clés : Feutre de carbone, modification de l'anode, pile à combustible microbienne, nanofibres de carbone, production d'énergie, bactéries électrochimiquement actives.

I. Introduction

La pile PACM est un système bio-électrochimique (*BES, bioelectrochemical systems*) en émergence qui transforme directement l'énergie chimique de substances organiques ou inorganiques [61,200,201] en électricité. Ce BES est basé sur la catalyse de bactéries électro-actives à l'anode. Les électrons libérés à l'anode pendant l'oxydation sont généralement capturés par la RRO à la cathode à travers un circuit externe [202]. La première PACM a été signalée par le botaniste britannique Potter en 1911 [203]. Par la suite, la technologie des PACMs a montré son potentiel pour le traitement simultané des eaux usées et la production d'énergie via l'oxydation de diverses substances organiques dans les eaux usées [37,201] sans alimentation électrique externe. Néanmoins, cette technologie est encore au stade expérimental en raison de la faible puissance générée et du manque de compréhension approfondie et de manipulation du biofilm [204,205]. En effet, la faible densité de puissance est l'un des facteurs qui limitent l'application des PACMs dans le monde réel [206]. La faible puissance pourrait être attribuée aux pertes de surtension qui se produisent pendant l'oxydation biocatalytique du combustible. De plus, de nombreux facteurs influencent les performances des PACMs, notamment le transfert d'électrons extracellulaires (TEE) et le taux de migration de H^+ , la cinétique de la dégradation microbienne du carburant organique, la taille de la résistance externe et la réaction cathodique qui se produit à la cathode [207].

Certaines études ont rapporté que les membranes échangeuses d'ions [38], l'architecture de la PACM [208], l'hydrodynamique du réacteur [118,209] et la communauté bactérienne [210], sont tous des facteurs qui ont également affecté la production d'énergie. Le TTE a été identifiée comme une étape limitante influençant la production d'énergie d'un BES. L'anode étant le principal site de fixation de l'exoélectrogène et servant de collecteur solide d'électrons extracellulaire, les propriétés du matériau de l'anode jouent un rôle essentiel dans l'TEE entre l'EAB et la surface de l'anode. Une anode idéale doit répondre à de nombreuses exigences, notamment la capacité d'adhésion bactérienne, la biocompatibilité, la conductivité électrique, l'inertie chimique et une grande surface spécifique avec une structure poreuse. Le feutre de carbone (CF) est l'une des anodes les plus couramment utilisées en BES [202,204,211–214], car il répond à la majorité des exigences mentionnées ci-dessus. En outre, de nombreuses modifications et traitements chimiques et thermiques sont appliqués aux CF vierges afin d'améliorer les performances d'un tel BES en améliorant l'adhésion microbienne, le taux de transfert d'électrons et l'oxydation du combustible [202,212–214]. La plupart de ces traitements anodiques impliquaient un traitement thermique-acide et l'utilisation de nanomatériaux, tels que

les nanotubes de carbone (CNT) [215], les nanoparticules métalliques [213], les nanocomposites [214], les polymères conducteurs [216], et des protocoles lourds pour la synthèse des matériaux anodiques. En effet, ces agents modificateurs et ces modes de traitement ont amélioré les caractéristiques électrochimiques et physicochimiques des CF vierges vis-à-vis de la croissance et de l'adhésion des biofilms, améliorant ainsi la production d'énergie dans les BES. D'autre part, le coût élevé des matériaux d'électrode et du processus de modification peut empêcher la production en masse d'anodes. Par conséquent, la mise en œuvre pour l'application pratique de la technologie des PACMs à grande échelle équipée d'anodes modifiées par des nanomatériaux reste à l'étude. A ce jour, un travail plus récent rapporté par Fonseca *et al.* a démontré que la PACM équipée uniquement de CF vierge a produit une densité de puissance maximale élevée (P_{\max}) de $1,46 \text{ W.m}^{-2}$, qui est meilleure que celle rapportés dans plusieurs études qui utilise des anodes modifiées (**Tableau IV-2**). Dans la même étude, les auteurs ont rapporté que la brosse en fibres de graphite vierge a fourni une P_{\max} la plus élevée de $2,35 \text{ W.m}^{-2}$ comparée à tous les travaux cités (**Tableau IV-2**). Par conséquent, l'utilisation de ces électrodes vierges serait avantageuse pour une application réelle à grande échelle des PACMs.

Le présent chapitre vise à déterminer s'il est possible de faire fonctionner des PACMs en utilisant uniquement des anodes en CF vierge, en raison de sa structure poreuse 3D, de sa disponibilité et de son faible coût. Néanmoins, le substrat d'anode CF vierge a été soumis à différents modes de traitement/modification. Ceci afin d'examiner leur impact sur la performance de la PACM en termes de production d'énergie. Les traitements chimiques et thermiques/modifications ont été choisis à la lumière d'études précédentes [206,217] pour améliorer la conductivité et surface électrochimique (*ESA*, *Electrochemical Surface Area*), réduire la résistance interne de la FC vierge et faciliter la fixation des EAB et le transfert d'électrons extracellulaires sur celle-ci. Six conditions anodiques ont été utilisées et examinées dans les PACMs.

Ces conditions comprenaient des substrats de CF vierge et de CF traitée thermiquement et à l'acide (A-CF), qui ont ensuite été immergés séparément dans deux différentes dispersions aqueuses de nanofibres de carbone (CNF). Les CNF ont été dispersés à l'aide de deux agents dispersants, le tensioactif dodécylbenzène sulfonate (SDBS) et le chitosan (CS). Le CS est un biopolymère biocompatible, naturel abondant et renouvelable, riche en groupes fonctionnels qui rendraient les CF super hydrophiles. En revanche, le SDBS est un tensioactif anionique, qui est amphiphile et rendrait le CF bipolaire. Ces traitements avaient pour but d'évaluer différentes surfaces ayant une hydrophilicité et une charge de groupes fonctionnels différentes. La morphologie de surface de tous les matériaux d'anode a été étudiée par MEB. Le transfert d'électrons à la surface de tous les matériaux anodiques a été étudié par la CV et par EIS en utilisant un système conventionnel à trois électrodes contenant une sonde redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$. La caractérisation électrochimique et les performances des PACMs, équipées de différentes anodes, ont été examinées et comparées en utilisant une PACM de type bouteille à chambre unique en mode batch. Le comportement électrochimique et le transfert d'électrons extracellulaires ont été évalués par la CV dans les réacteurs des PACMs au moment de la maturation du biofilm (après 11 jours de fonctionnement de la PACM).

Les résultats ont démontré que la PACM équipée du CF nu fournissait une puissance de sortie élevée. Cette étude a fait une nouveauté en utilisant seulement une anode de CF nu rentable sans aucun autre traitement/modification pour l'opération de la PACM. La caractérisation électrochimique utilisant la sonde redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ a révélé que le traitement/modification a amélioré la conductivité et la vitesse de transfert de charge par rapport aux CF nus. Cependant, les traitements/la modification chimique et thermique n'ont pas eu d'impact appréciable sur la production d'énergie dans le système PACM.

II. Matériel et méthodes

1. Produits chimiques et réactifs

L'acide sulfurique (H_2SO_4 , 95,0-98,0 %), le tensioactif dodécylbenzènesulfonate de sodium (SDBS), le chitosane (CS), les nanofibres de carbone (CNF), dépouillées par pyrolyse, les plaquettes (coniques), > 98 % de base de carbone, D x L 100 nm x 20-200 μm , l'agarose, le KCl, le Nafion (5 % en poids), platine en carbone, 10 % en poids Pt/C, acétate de sodium (NaAc) et 2-propanol ($\geq 99,5$ %) ont été achetés chez Sigma Aldrich (USA) et utilisés tels quels sans purification supplémentaire. Le polytétrafluoroéthylène (PTFE) en spray 3 dans 1, a été

obtenu auprès de Castorama (France). Feutre de carbone (CF). Tous les autres produits chimiques utilisés dans ce travail étaient de qualité réactive analytique.

Les effluents d'eaux usées primaires (7 mS.cm^{-2}) comme électrolyte et les boues anaérobies comme inoculum et source de bactéries électrochimiquement actives (BEA) alimentées en milieu NaAc (10 mM), ont été obtenus à partir de la station d'épuration des eaux usées domestiques du Grand Lyon (Lyon, France) et utilisés pour le démarrage des PACMs de type bouteille à chambre unique en mode batch.

Avant l'assemblage et les opérations de la PACM, les activités électrochimiques des anodes CF préparées ont été évaluées par des techniques CV et EIS dans une solution de 0.1 M KCl contenant 10 mM de sonde redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$. Ceci afin d'évaluer et de caractériser le transfert d'électrons à la surface des matériaux anodiques synthétisés. La sonde redox et le KCl ont été préparés dans de l'eau ultrapure ($18,2 \text{ M}\Omega.\text{cm}^{-2}$).

2. Prétraitement et modification des anodes de feutre de carbone

Comme le montre la **Figure IV-1**, un total de six anodes ont été fabriquées par simple activation à l'acide, traitement thermique et immersion dans une dispersion de CNF d'anodes de CF. Les substrats anodiques CF vierge et A-CF ont été plongés séparément dans deux dispersions de CNF utilisant le chitosan et le surfactant SDBS comme agents dispersants.

Tout d'abord, le CF vierge a été prétraité séparément et séquentiellement avec trois solvants différents (éthanol, acétone, puis eau) sous ultrasonication de 15 min pour chaque solvant (**Figure IV-1A**). Après séchage à $60 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 3 h, le CF vierge a été découpé en cubes de $1 \times 1 \times 1 \text{ cm}^3$ et plongé dans le H_2SO_4 concentré pendant 15 min sous agitation. Après plusieurs lavages à l'eau jusqu'à ce que le milieu devienne neutre, les anodes de CF ont été retirées et séchées à $60 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 3 h. Ensuite, les électrodes de CF traitées à l'acide ont été traitées thermiquement à $450 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 15 min dans un four à moufle avant d'être utilisées ou modifiées pour éliminer les impuretés de fabrication [218,219]. En outre, le traitement à l'acide et le traitement thermique ont contribué à réduire la résistance interne des CF et à augmenter leur hydrophilicité en générant des surfaces de CF riches en groupes fonctionnels, ce qui peut permettre une bonne adhésion du biofilm électro-actif [220].

Par ailleurs, pour améliorer d'avantage la résistance interne ainsi que la conductivité des CF nus et CF activés (A-CF), une modification chimique a été effectuée (**Figure IV-1B**). La modification chimique a également été effectuée dans le but de faciliter les interactions des bactéries électrogènes avec la surface de l'anode ou d'améliorer le rendement énergétique. Ce traitement a consisté à préparer des dispersions de CNF électriquement conductrices dans lesquelles les CF et A-CF seront enrobés de CNF par un simple procédé de trempage et de séchage (**Figure IV-1B**). Des dispersions aqueuses de CNF (2 mg. mL^{-1}) ont été préparées par ultrasonication de CNF dans deux solutions aqueuses séparées d'agents dispersants (agent tensioactif SDBS et CS) pendant 2 h. Les solutions de SDBS et de CS ont été utilisées à une concentration de 2 mg.mL^{-1} dans de l'eau et de l'acide acétique à 1 % (v/v), respectivement. En effet, les deux agents dispersants ont été utilisés pour fournir une dispersion stable et excellente de CNF. Le processus de trempage et de séchage a été répété trois fois afin d'enrichir la charge en CNF et de diminuer la résistance interne des CF nus ou A-CF.

Finalement, toutes les anodes préparées ont été reliées par un fil en acier inoxydable pour le contact électrique avec le circuit externe. Les anodes ont ainsi été obtenues et sont prêtes à être caractérisées et utilisées dans les réacteurs PACMs.

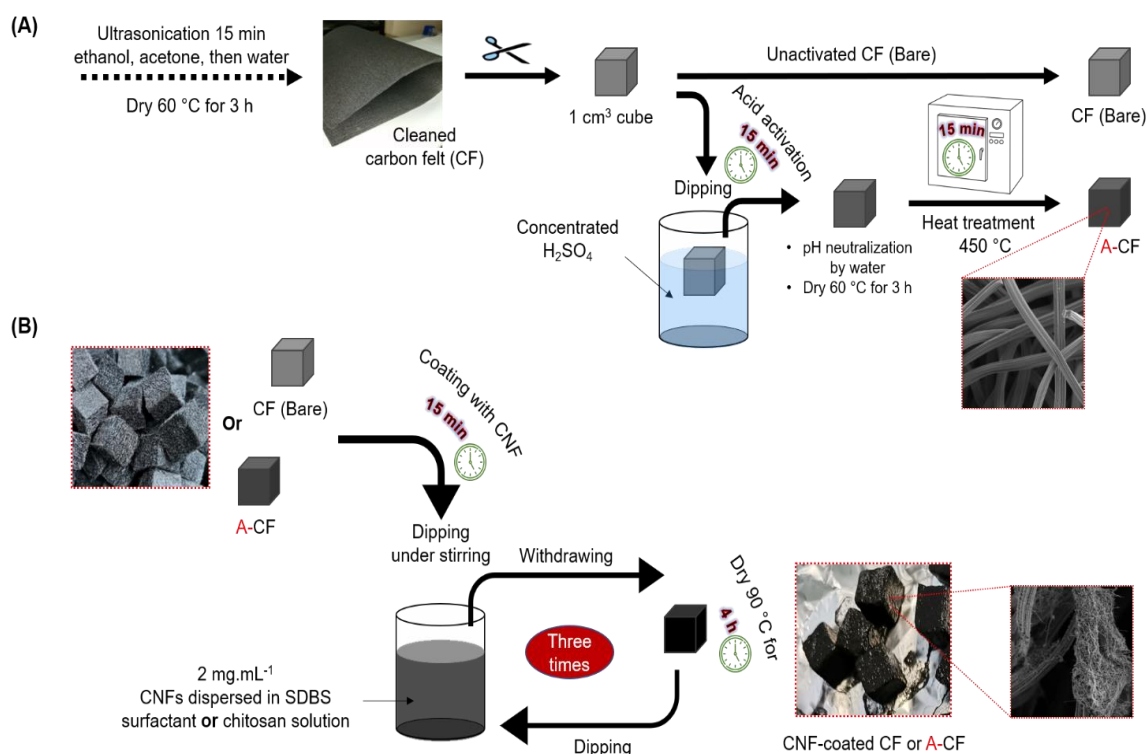


Figure IV-1 : (A) Schéma de la préparation des substrats anodiques en CF et en CF activé (A-CF) et de leur trempage (B) trois cycles dans une solution de dispersion conductrice de CNF utilisant le tensioactif SDBS ou le chitosan comme agents dispersants.

3. Fabrication des cathodes à air à base de CF

La **Figure IV-2** montre la procédure expérimentale adoptée pour la fabrication de cathodes à air avec un Nafion (liant)-Pt/C@CF pour la réduction à quatre électrons de O₂. Tout d'abord, les substrats CF ont été nettoyés séparément dans trois solvants différents sous une ultrasonication de 15 min pour chaque solvant (**Figure IV-1A**). En effet, les cathodes à air ont été fabriquées sur la base de la méthode précédemment décrite par Cheng *et al.* avec de légères modifications [190,221]. Le collecteur de courant utilisé dans cette étude était un feutre de carbone au lieu du tissu de carbone de pointe pour les PACMs conventionnelles à chambre unique. Le côté air des PACMs basé sur des couches de diffusion de gaz en PTFE sans noir de carbone a été obtenu en appliquant une solution de pulvérisation de PTFE en trois étapes successives de pulvérisation/séchage. En effet, le PTFE@CF a été laissé sécher à température ambiante (RT) pendant 30 min après chaque étape de pulvérisation. Cette méthode est plus simple que celle rapportée précédemment, qui impliquait la déposition d'un mélange aqueux d'une dispersion de PTFE à 40% (p/v) dans l'eau et de noir de carbone (CB) conducteur, suivie de quatre enductions successives d'un PTFE à 60% (p/v). En outre, chaque étape de revêtement

nécessite une température élevée (470 °C) et est un processus qui prend du temps. Le côté eau pour la réduction électro-catalytique de l'O₂ a été synthétisé en collant un mélange vortexé de Pt/C (catalyseur), d'eau, de billes de verre, de Nafion (liant) et de 2-propanol sur l'autre côté du CF à l'aide d'un petit pinceau [76,199]. Sauf indication contraire, la couche de catalyseur à base de Pt/C a été préparée selon le rapport suivant : pour 1 cm² de CF, un mélange de 5 mg de Pt/C 10% (p/p), 4,15 µL d'eau, 33,35 µL de Nafion et 16,65 µL de 2-propanol. Enfin, après au moins 24 h de séchage à la température ambiante de la couche de catalyseur, les cathodes à air étaient prêtes à être utilisées dans le réacteur PACM.

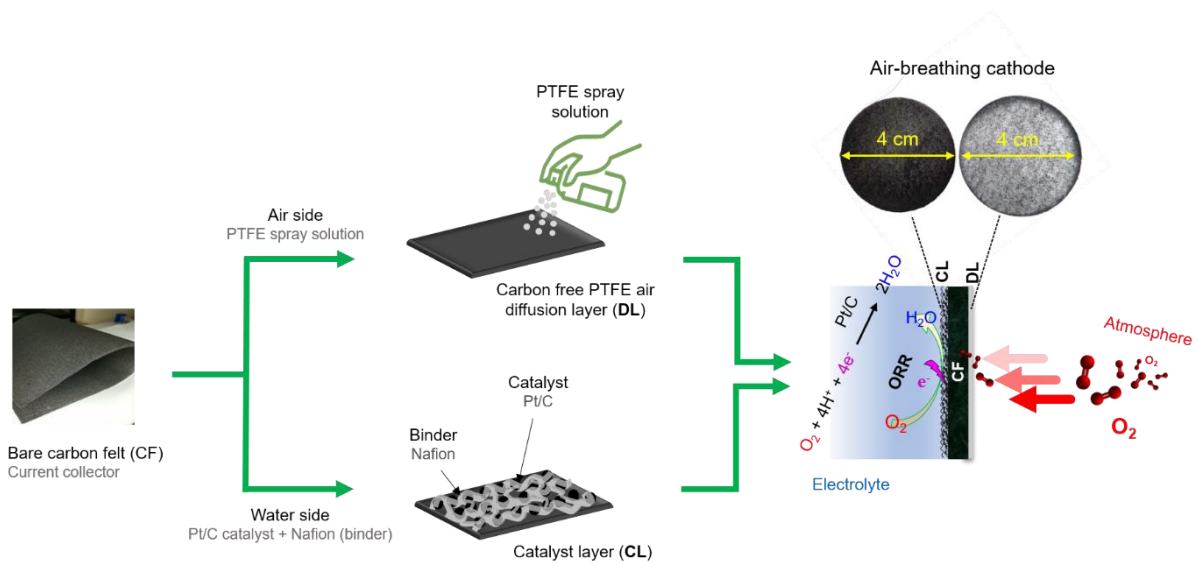


Figure IV-2 : Représentation schématique d'une procédure de fabrication d'une cathode CF à air basée sur une nouvelle méthode développée par notre groupe au laboratoire Ampère. Cette méthode implique l'utilisation de CF comme collecteur de courant plutôt que d'un tissu de carbone standard, une solution de pulvérisation de PTFE pour fabriquer des couches de diffusion d'air en PTFE sans carbone (côté air), et un catalyseur de type Nafion-Pt/C pour la RRO (côté eau).

4. Fabrication des électrodes de référence

En raison de la taille et du coût élevé des électrodes de référence (ER) Ag/AgCl commerciales, certaines mesures électrochimiques (par exemple, le suivi du potentiel de l'anode et de la cathode par rapport à la REF, les mesures CV, etc.) dans les systèmes PACMs de grande/moyenne taille ou miniaturisés ne peuvent pas être effectuées simultanément. Cependant, des ERs Ag/AgCl (KCl saturé) miniaturisés et rentables ont été facilement fabriqués à cette fin. En bref, les ERs ont été fabriqués en trois étapes. La première étape consistait à préparer Ag/AgCl en immergeant une partie des fils d'Ag dans une solution de FeCl₃.6H₂O 50

mM pendant 1 minute (**Figure IV-3**) afin de former un film d'AgCl sur les fils d'Ag, conformément aux équations redox [222]:

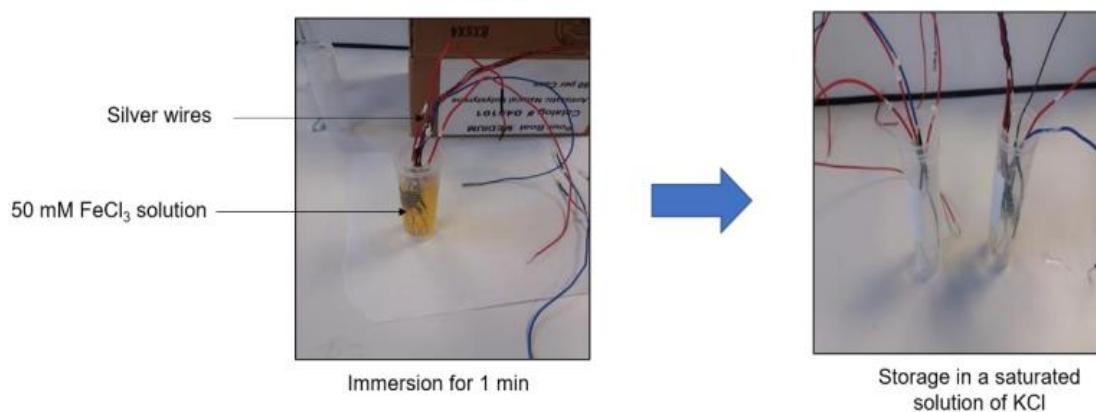
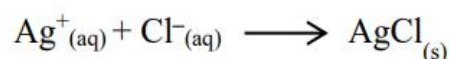
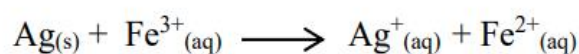


Figure IV-3 : Fils d'argent utilisés pour préparer les électrodes Ag/AgCl en les immergeant dans une solution de 50 mM FeCl₃·6H₂O pour former des films d'AgCl sur les fils d'argent.

Les fils d'argent marqués avec un film d'AgCl ont ensuite été déplacés dans une solution saturée de KCl. D'autre part, la deuxième étape a consisté à préparer un hydrogel d'agarose conducteur d'ions à l'une des extrémités d'une pipette Pasteur pour servir de pont salin, comme le montre la **Figure IV-4A**. L'hydrogel conducteur a été préparé en dispersant 1% (p/v) d'agarose dans une solution saturée de KCl (0,2 g dans 20 mL) à l'aide d'une irradiation par micro-ondes de 1 min (30 s par 30 s) jusqu'à dispersion totale de l'agarose. La dispersion a été placée directement sur une plaque chauffante préchauffée à 80 °C sous agitation vigoureuse. Simultanément, de petits volumes de la solution d'agarose solubilisée ont été injectés à une extrémité de pipettes Pasteur (**Figure IV-4A**) et refroidis dans une solution de KCl saturée (**Figure IV-4B**).

Après la solidification de l'hydrogel, les pipettes ont été remplies de KCl saturé, puis les électrodes Ag/AgCl telles que préparées y ont été insérées, ce qui a permis d'obtenir des ERs Ag/AgCl (dans KCl saturé) comme celles du commerce. Enfin, les autres extrémités des pipettes Pasteur ont été fermées avec du silicone, comme le montre la **Figure IV-4C**, et laissées sécher à température ambiante avant d'être utilisées dans des systèmes PACMs.

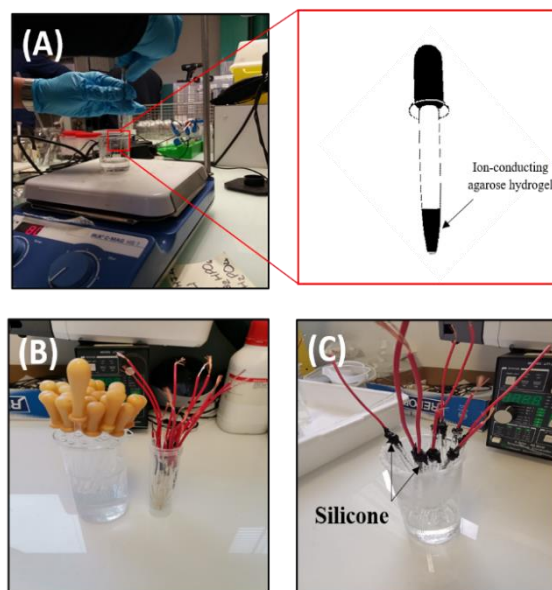


Figure IV-4 : (A) Pipettes Pasteur en verre bouchées par un hydrogel d'agarose conducteur d'ions. (B) Refroidissement des pipettes Pasteur en verre remplies d'hydrogel à une extrémité en les immergeant dans une solution froide de KCl. (C) Fermeture de la pipette Pasteur avec du silicone et stockage dans une solution saturée de KCl.

5. Configuration, inoculation et fonctionnement des PACMs

Dans ce chapitre, les électrodes telles que préparées (cathodes, anodes et RE) ont été assemblées dans des PACMs à chambre unique de type bouteille Wheaton de 250 ml (**Figure IV-5**). Par la suite, un total de six systèmes PACMs à chambre unique avec cathode à air (six matériaux anodiques CF) ont été mis en place en mode batch et à température ambiante (**Figure IV-5** et **Figure IV-6**). Chaque matériau anodique dans le système PACM était constitué de cubes de $1 \times 1 \times 1 \text{ cm}^3$ d'anode de substrat CF. Les PACMS ont été remplis de 250 mL d'effluent primaire (7 mS.cm^{-2}), contenant 5 g.L^{-1} de boues anaérobies activées provenant de la station d'épuration municipale du Grand Lyon (Lyon, France) et alimentées en milieu NaAc (1 g.L^{-1}), comme source de carbone. Pendant le fonctionnement des PACM, la cathode et l'anode, dans chaque réacteur PACM, ont été connectées via un circuit externe à travers une résistance de 330Ω pour favoriser la formation d'un biofilm électro-actif à la surface de l'anode, puis assurer le transfert des électrons de l'anode vers la cathode. La distance entre l'anode et la cathode était de près de 2 cm. En outre, toutes les PACMs à chambre unique ont été connectées à des systèmes d'acquisition de données (*Data logger*) pour enregistrer tension de sortie pendant la formation du biofilm anodique, comme illustré dans la **Figure IV-6**.

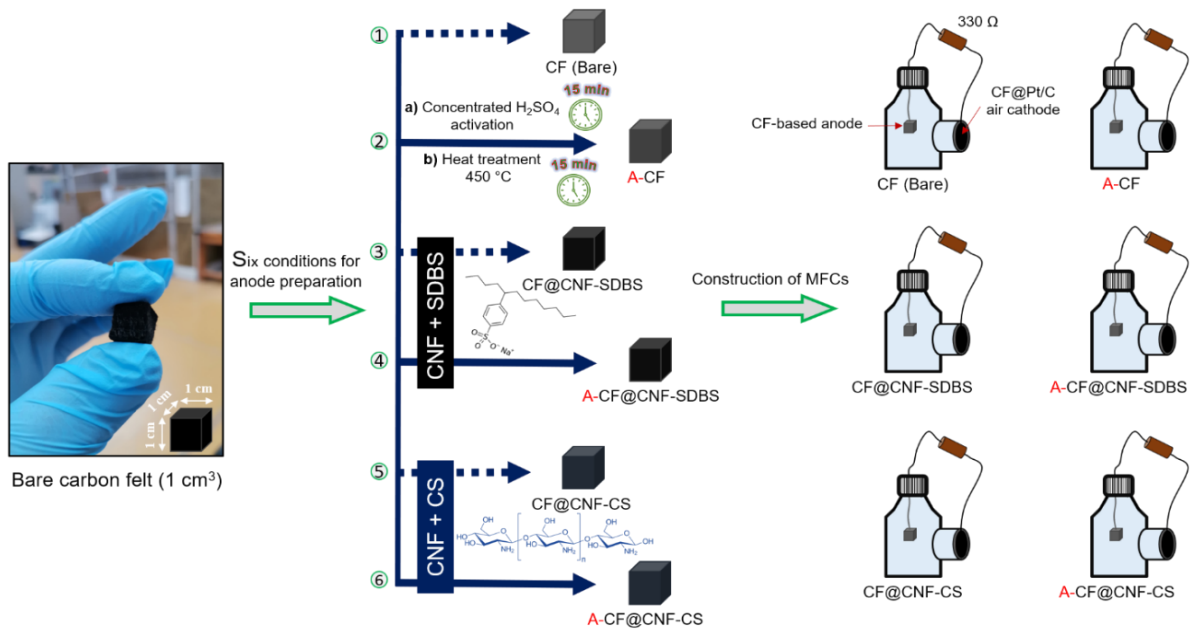


Figure IV-5 : Un schéma détaillé résumant les étapes séquentielles impliquées dans la préparation des anodes de CF et leur utilisation dans des PACMs à chambre unique de type bouteille. Les deux CFs vierges CF et CF directement traitée avec H₂SO₄ concentré et thermiquement à 450 °C (A-CF) ont été utilisées comme substrats d'anode pour le revêtement CNF. Les dispersions de CNF préparées (CNF dans SDBS ou CS) ont été utilisées comme solutions d'immersion pour les CF et A-CF. Les anodes ont été utilisées dans des bouteilles PACM à chambre unique après avoir été séchées au four pour une meilleure fixation du CNF à l'intérieur du volume CF.

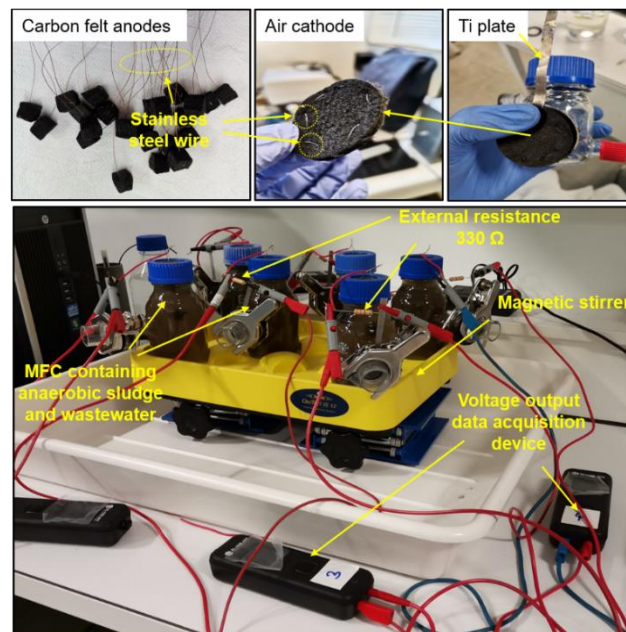


Figure IV-6 : Photos illustrant les composants (anodes CF non modifiées/modifiées, cathodes à air à base de CF, etc.) utilisés pour l'expérimentation et la configuration de la PACM à chambre unique.

6. Analyse électrochimique et par MEB

Avant l'assemblage et le fonctionnement de la PACM, les surfaces anodiques telles que préparées ont été caractérisées électrochimiquement, à température ambiante, par des techniques CV et EIS dans une cellule électrochimique conventionnelle à trois électrodes associées à un potentiostat (OGS 500 d'Orignalys, (Orignalys, Rilleux-La-Pape, France)). Ces mesures électrochimiques ont été conçues pour évaluer les mécanismes de transfert d'électrons. Comme le montre la **Figure IV-7**, l'assemblage à trois électrodes était composé d'électrodes CF non revêtues ou revêtues de CNF comme électrodes de travail (WE), d'une tige en acier inoxydable comme contre-électrode (CE) et d'une électrode Ag/AgCl disponible dans le commerce comme électrode de référence (RE) dans une solution de KCl 0,1 M comme électrolyte contenant 10 mM de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ comme sonde redox. Les mesures de la CV ont été effectuées dans la plage de potentiel fixe de -1 V à +1 V (par rapport à Ag/AgCl) à une vitesse de balayage de $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. L'EIS a été réalisée dans la gamme de fréquences de 100 kHz à 10 mHz à l'OCP avec une amplitude de $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

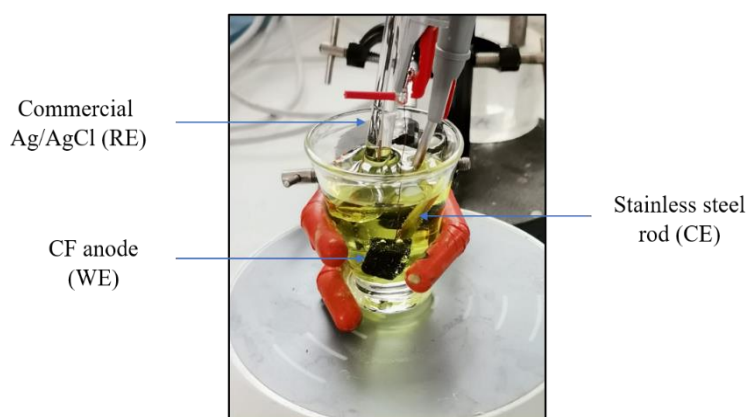


Figure IV-7 : La cellule électrochimique conventionnelle à trois électrodes contenant 10 mM de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ dissous dans 0,1 M de KCl.

Dans les PACMs, lorsque la tension de sortie enregistrée pendant la formation du biofilm anodique était stable (maturation du biofilm), le circuit externe a été ouvert puis reconnecté à un potentiostat dans une disposition à deux électrodes. En effet, chaque matériau anodique de la PACM a été connecté comme WE, tandis que la cathode à air a été connectée aux deux câbles court-circuités RE et CE du potentiostat. Ensuite, les courbes de polarisation (V-I) des six anodes différentes ont été enregistrées par la LSV avec un potentiel dans la gamme des valeurs OCP à 0 V à une faible vitesse de balayage de $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. En outre, les courbes de densité de

puissance (P , $W.m^{-2}$) ont été obtenues en multipliant la tension de la cellule par la densité de courant (J , $A.m^{-2}$) selon l'**Equation IV-1**.

$$P = V \times I/S \quad \text{Eq. IV-1}$$

Où V et I représentent la tension mesurée et I le courant lié à la tension, normalisés par rapport à la surface projetée de l'anode (S).

D'autre part, le biofilm anodique formé aux six anodes a été caractérisé par CV, ce qui pourrait fournir des informations intéressantes, notamment l'activité électrochimique et les espèces électro-actives impliquées dans le transfert de charge. En effet, l'électro-activité des biofilms anodiques ou la charge en bactéries électrochimiquement actives (EAB) pourrait être évaluée en fonction des intensités de courant liées à ses pics redox typiques dans les voltammogrammes cycliques [223]. Plus la charge en EAB est élevée, plus les pics redox sont bien définis et intenses, et, par conséquent, le rendement énergétique est amélioré.

Les courbes CV à la maturation du biofilm ont été enregistrées dans la plage de potentiel de -800 mV à 700 mV (par rapport à Ag/AgCl) à une vitesse de balayage de 10 mV.s⁻¹ dans des réacteurs PACMs contenant des eaux usées et un substrat NaAc 10 mM (source de carbone). En outre, la morphologie de la surface de tous les matériaux anodiques préparés à partir de substrats CF a été étudiée par MEB à émission de champ (MEB TESCAN modèle MIRA-3 (TESCAN-ORSAY, Brno, République tchèque)).

III. Résultats et discussion

1. Morphologies de la surface des électrodes CF

Après la préparation réussie d'anodes CF non revêtues et revêtues de CNF, une analyse MEB a été réalisée pour examiner la morphologie de la surface avant et après modification de toutes les anodes préparées, comme le montre la **Figure IV-8**. Comme l'indique la **Figure IV-8A**, l'anode CF vierge était composée de fibres de carbone d'un diamètre d'environ 100 μm , qui se sont mises en réseau et ont formé une structure macroporeuse 3D. En outre, comme on peut le voir, les fibres de carbone de la CF vierge ont une surface lisse. Les **Figure IV-8B** et **Figure IV-8C** montrent que la CF vierge et le A-CF ont été recouvertes avec succès de CNF dispersé dans une solution CS (c'est-à-dire que les fibres de carbone ont été recouvertes du composite CNF-CS), respectivement. De même, le CNF dispersé dans la solution de tensioactif SDBS a recouvert le volume total des substrats anodiques CF ou A-CF, comme le montrent

respectivement les **Figure IV-8D** et **Figure IV-8E**. Le CNF a été intégré dans la structure macroporeuse 3D. En effet, il a été observé que la rugosité de la fibre de carbone unique a été augmentée après l'enrobage de CNF, augmentant probablement sa surface spécifique. Cependant, la structure de la fibre elle-même n'a pas été endommagée. Comme le montrent les **Figure IV-8B** et **Figure IV-8C**, les CNF-CSs ont été agglomérés, formant des composites CS-CNF en forme de grain. Les composites CNF-SDBS, d'autre part, présentaient une structure en forme de baguettes en réseau dans une microstructure 3D.

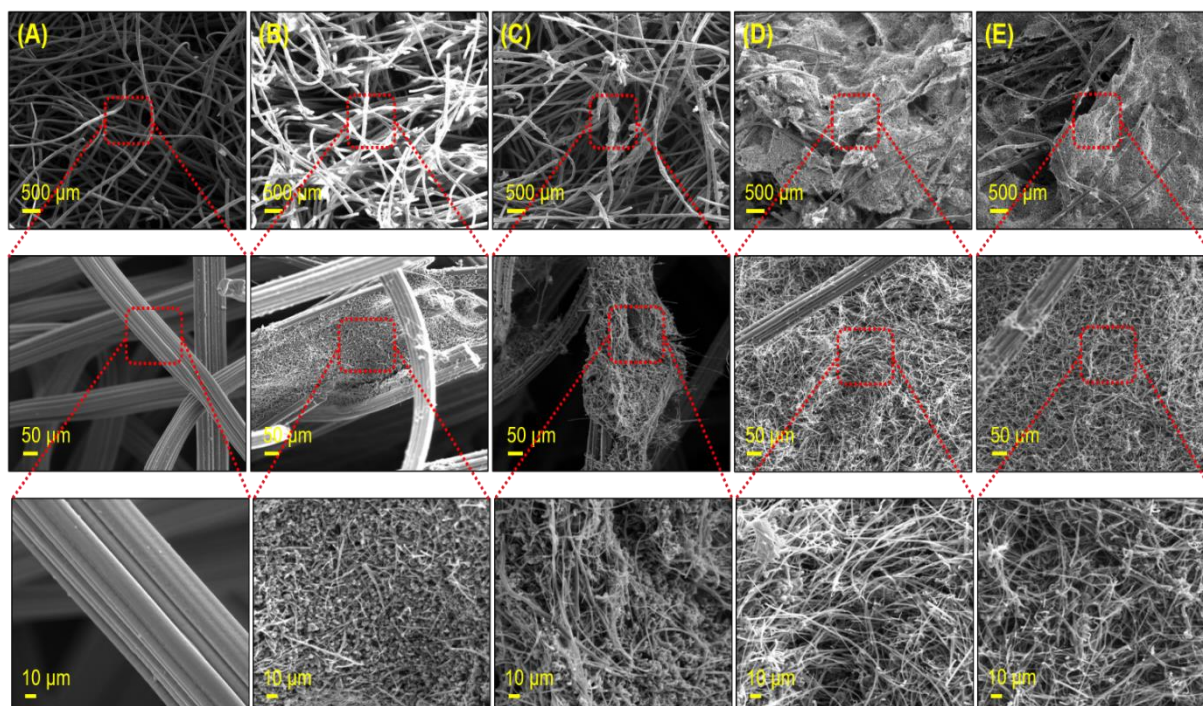


Figure IV-8 : Images MEB de (A) CF vierge, (B) CF revêtue de CNF/CS, (C) A-CF revêtue de CNF/CS, (D) CF revêtue de CNF/SDBS, et (E) A-CF revêtue de CNF/SDBS.

2. Electrochemical properties of unmodified and modified CF electrodes

Pour évaluer le transfert d'électrons à toutes les surfaces anodiques, des techniques CV et EIS ont été réalisées dans un système de cellule électrochimique classique à trois électrodes contenant 10 mM de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$. Comme le montre la **Figure IV-9A**, les CV enregistrés sur toutes les anodes, dans la plage de potentiel de -1 V à +1 V par rapport à Ag/AgCl avec une vitesse de balayage de $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, ne présentent pas de pics redox évidents. D'autre part, le traitement chimique-thermique et la modification de l'anode CF vierge en utilisant le traitement de thermique et à acide ou la modification avec des CNF conducteurs ont élargi la fenêtre de potentiel et réduit le courant résistif. Ces résultats ont été confirmés par des mesures EIS effectuées à un potentiel ouvert. Les courbes EIS ont révélé une diminution de la résistance de

transfert de charge (R_{ct}) après traitement chimique/thermique/modification des anodes. De plus, les tracés de Nyquist du CF/A-CF revêtu de CNF, où le CNF a été dispersé à l'aide de l'agent dispersant SDBS, montrent deux demi-cercles séparés, un grand à la haute fréquence et un petit à la basse fréquence. Ce comportement pourrait être expliqué par le fait que l'agent de surface SDBS, en raison de ses propriétés chimiques, crée une double surface aux anodes CF/A-CF.

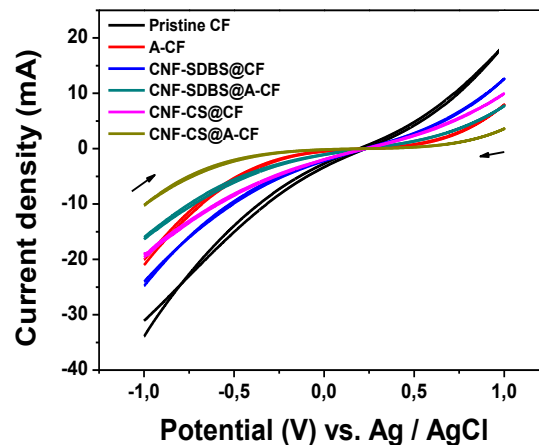


Figure IV-9 : CVs obtenus utilisant différentes surfaces d'anodes à base de CF de 10 mM $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ et 0,1 M KCl dans la gamme de potentiel de -1 à 1 V par rapport à Ag/AgCl. Vitesse de balayage 100 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

3. Performance de la PACM équipée de différents matériaux d'anode

3.1. Croissance du biofilm sur diverses surfaces anodiques à base de CF

Comme la montre la **Figure IV-10**, les tensions de sortie des PACMs ont été enregistrées en fonction du temps pendant 11 jours de fonctionnement des PACMs afin de suivre la croissance du biofilm sur les six anodes en CF (c'est-à-dire les anodes en CF pristine non revêtues et revêtues de CNF ou A-CF). Comme on peut le voir, la tension de la PACM équipée d'une anode en CF vierge a augmenté plus rapidement à 275 mV pendant les quatre premiers jours de fonctionnement de la PACM et a ensuite légèrement augmenté pour atteindre une valeur presque stable de 300 mV. Bien que le traitement acide-thermique ait pu augmenter la conductivité électrique et l'hydrophilie (ce qui signifie une mouillabilité élevée) de la CF vierge [224], la cinétique de croissance du biofilm reste inférieure à celle de la CF nue. Ces résultats montrent que les bactéries électrogènes ont probablement tendance à adhérer/coloniser plus rapidement à une surface hydrophobe [225,226].

Comme mentionné ci-dessus dans la **Figure IV-9**, le traitement thermique et à l'acide ou le revêtement des électrodes CF/A-CF avec du CNF a augmenté leur conductivité et a amélioré la vitesse de transfert de charge ; cependant, dans la configuration PACM, le CF vierge fournit la meilleure performance en termes de haute affinité envers les bactéries électro-actives et de la cinétique rapide de la croissance du biofilm. En outre, les résultats obtenus sont cohérents avec ceux rapportés dans une étude récemment publiée, qui a démontré que les traitements chimiques n'ont pas apporté beaucoup d'amélioration dans la production d'énergie [202]. Par conséquent, on peut conclure que seule la FC vierge pourrait être suffisante pour obtenir de bonnes performances électriques pour les systèmes PACMs.

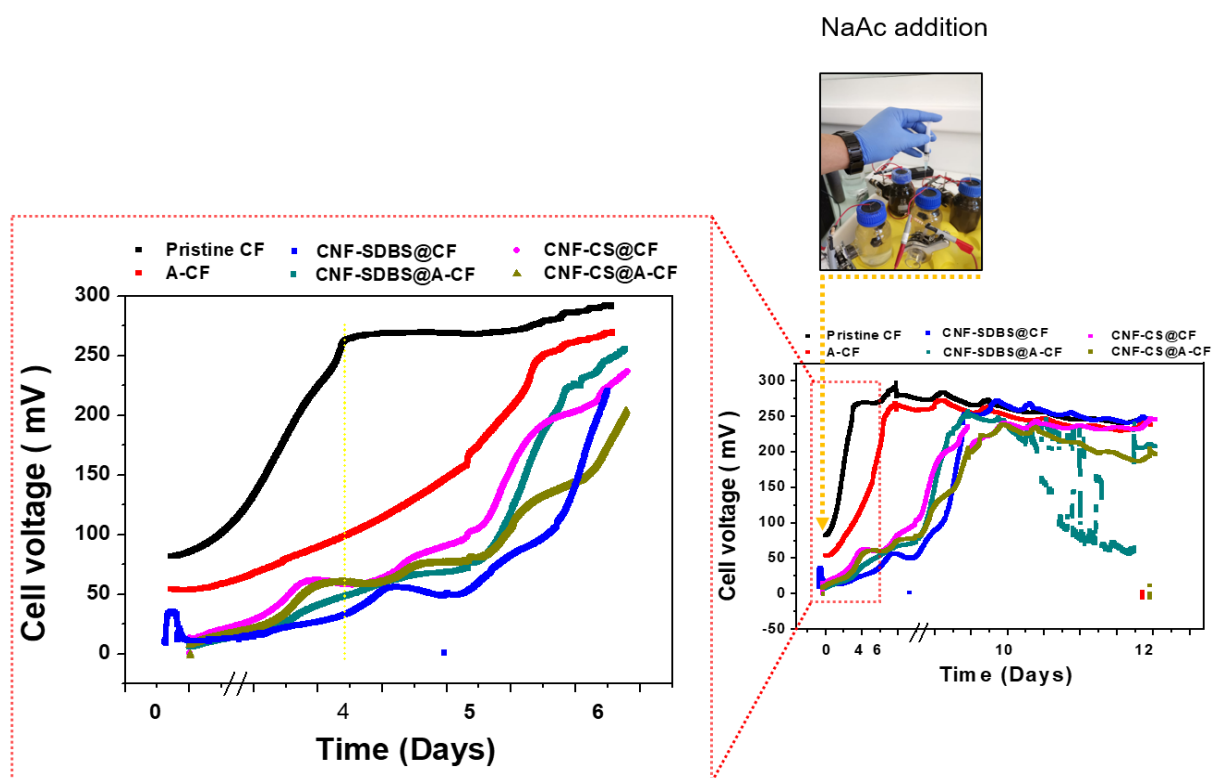


Figure IV-10 : Les sorties de tension produites dans les PACMs équipées de différents matériaux d'anode. L'anode et la cathode de chaque système PACM ont été connectées via un circuit externe à travers une résistance de 330 Ω .

3.2. Activité électrochimique des biofilms développés

Comme le montre la **Figure IV-11**, le comportement électrochimique du biofilm développé sur différents matériaux anodiques a été étudié par la CV dans les réacteurs PACMs. Ceci afin d'évaluer le transfert d'électrons extracellulaire (EET) entre le biofilm anodique et la surface de l'électrode par l'oxydation bio-électro-catalytique du substrat NaAc. En effet, après 11 jours de

fonctionnement de la PACM, tous les CV ont montré un système redox réversible à environ -300 mV vs. Ag.AgCl, ce qui a confirmé la présence de bactéries électro-actives sur les surfaces anodiques. D'autre part, l'anode CF vierge a présenté les intensités de courant les plus élevées avec des pics redox bien définis par rapport aux autres anodes CF. Ces résultats étaient cohérents avec ceux liés aux profils de tension de sortie générés dans les PACMs (**Figure IV-10**). En outre, le CF nu a présenté le courant résistif le plus faible, ce qui a entraîné un transfert rapide d'électrons sur la surface de l'anode, qui pourrait être attribué au contact fort entre l'EAB et la surface de l'anode.

En comparaison avec l'anode CF vierge, les CF ou A-CF revêtus de CNF ont montré une électro-activité plus faible du biofilm avec de petites réponses faradiques et des courants capacitifs plus élevés. D'autre part, l'électro-activité élevée du biofilm sur le CF nu a confirmé la forte fixation des bactéries électro-actives pour la bio-électro-conversion du substrat NaAc.

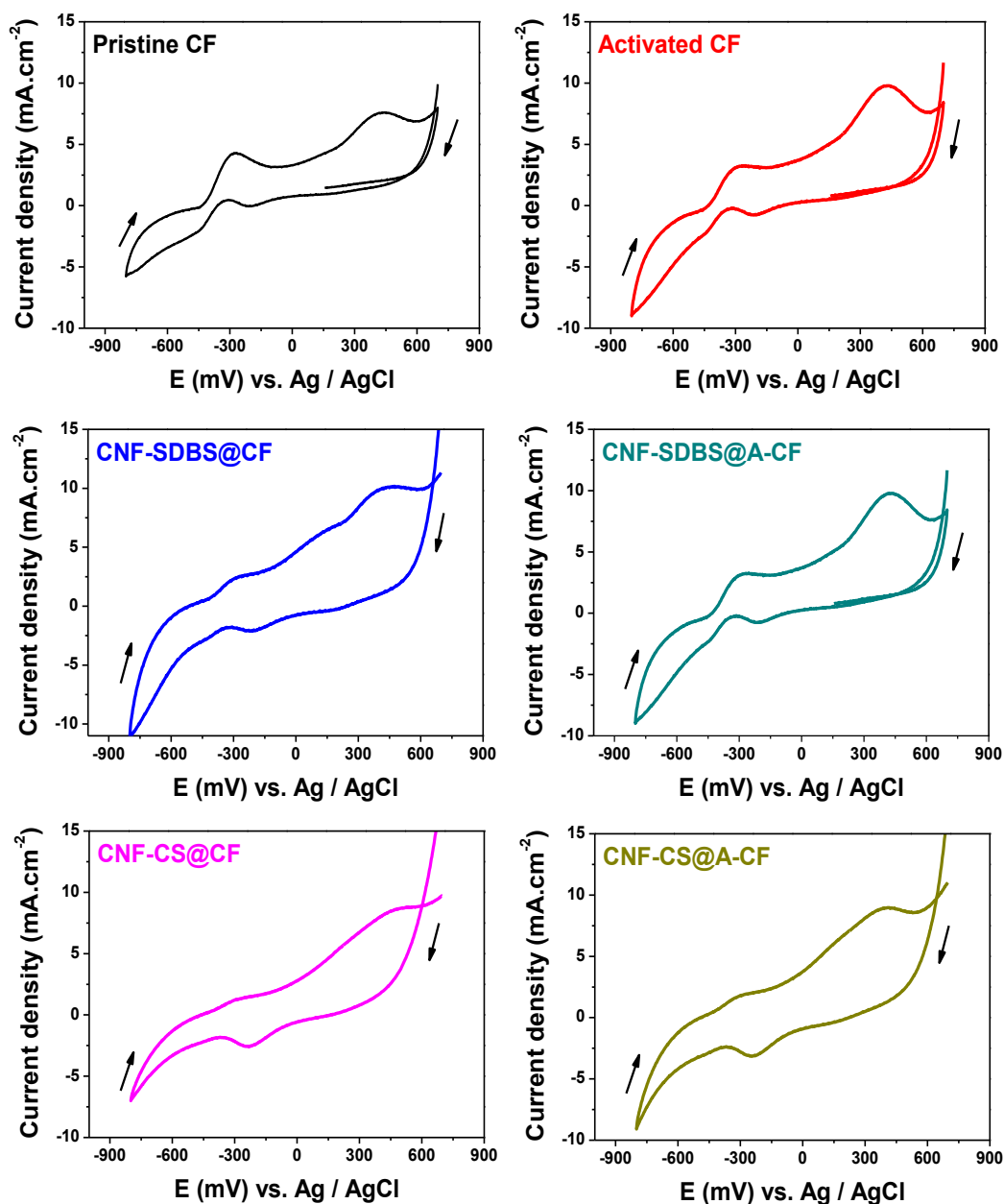


Figure IV-11 : Courbes de la CV décrivant le comportement électrochimique des biofilms développés sur différentes surfaces anodiques après 11 jours (à la maturation du biofilm) de fonctionnement des systèmes PACM contenant des eaux usées avec un substrat NaAc 10 mM. Vitesse de balayage $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

3.3. Courbes de polarisation au biofilm pour la production d'électricité

Les performances des PACMs basées sur les densités maximales de puissance et de courant utilisant des anodes en feutre de carbone non revêtues et revêtues de CNF ont été étudiées et discutées. Lorsque les tensions de sortie de toutes les PACMs étaient stables, les courbes de polarisation et de densité de puissance des six anodes différentes ont été obtenues avec un LSV

à 10 mV.s^{-1} en connectant chaque PACM au potentiostat dans un arrangement à deux électrodes. En effet, la PACM équipée d'une anode CF vierge a produit une densité de puissance de sortie et une densité de courant de court-circuit maximales, comme illustré dans la **Figure IV-12** et **Tableau IV-1**. Ces résultats sont également cohérents avec les profils de tension de sortie (**Figure IV-10**) ainsi qu'avec les courbes de la CV (**Figure IV-11**). La densité de puissance maximale était de $3,4 \pm 0,3 \text{ W.m}^{-2}$ pour la CF sans modification, ce qui était meilleur que celui obtenu en utilisant l'activation par chaleur acide ou le revêtement CNF. Cette valeur de densité de puissance obtenue dans la PACM à une seule bouteille était relativement plus élevée que celles rapportées dans la plupart des travaux publiés, qui étaient principalement basés sur des PACMs à deux chambres, comme le résume le **Tableau IV-2**. De plus, les PACMs simples proposées se sont avérées peu coûteuses grâce à l'absence d'introduction d'agents modificateurs. Ainsi, cette PACM pourrait être d'un grand intérêt pour des applications à grande échelle.

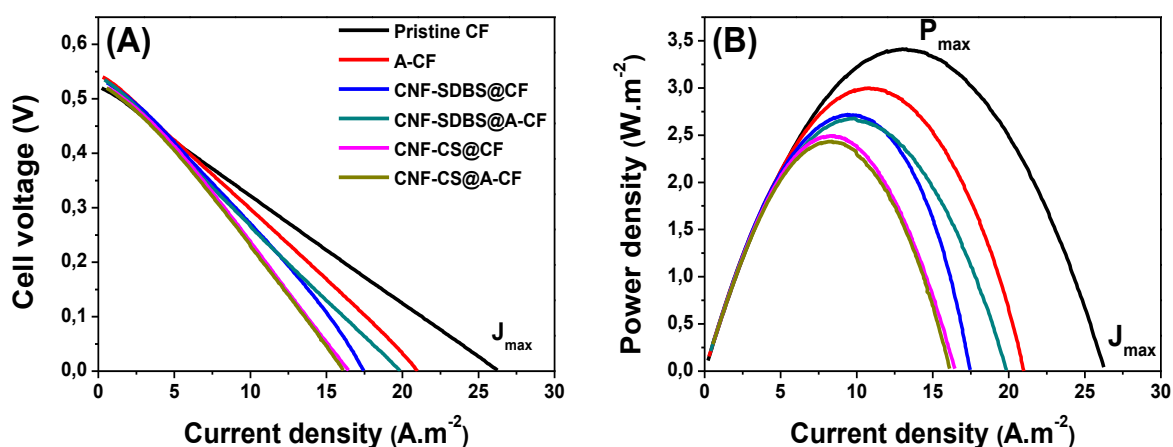


Figure IV-12 : (A) Courbes de polarisation enregistrées après 11 jours de fonctionnement (à la maturation du biofilm) de PACM à chambre unique équipées de différentes anodes à base de CF et contenant des eaux usées avec 10 mM NaAc (substrat combustible) de et (B) courbes de densité de puissance correspondantes. Vitesse de balayage dans les mesure par LSV: 10 mV.s^{-1} .

Tableau IV-1 : Résumé des performances des PACMs équipées de différentes anodes en fonction de la puissance maximale et des densités de courant.

	CF	A-CF	CNF-SDBS@CF	CNF-SDBS@A-CF	CNF-CS@CF	CNF-CS@A-CF
<i>OCP (mV)</i>	-520	-540	-530	-535	-520	-520
<i>Densité de puissance (P_{max}) \pm SD ($W.m^{-2}$)</i>	3,4 \pm 0,3	2,9 \pm 0,2	2,7 \pm 0,2	2,6 \pm 0,2	2,5 \pm 0,2	2,4 \pm 0,2
<i>Densité de courant (J_{max}) \pm SD ($A.m^{-2}$)</i>	26,2 \pm 2,3	21 \pm 1,8	17,4 \pm 1,6	19,8 \pm 1,8	16,5 \pm 1,5	16,2 \pm 1,4

Tableau IV-2 : Etude comparative des performances électriques de la PACM développée, équipée d'une anode CF vierge, avec celles de PACM récemment rapportées basées sur des anodes non modifiées et modifiées.

No	Anode	Modification	Configuration des PACMs	OCP (mV)	Densité de courant maximale J_{sc} ($A.m^{-2}$)	P_{max} ($W.m^{-2}$)	Réf.
1	Feutre de carbone	PANI/m-WO ₃ ^a	PACM à chambre double	586	3,7	0,980	[227]
2	Feutre de carbone	NiO@PANI ^b	PACM à chambre double	725	1,5	1,078	[228]
3	NCNT ^c /sponge	CS-NCNT-PANI ^d	PACM à chambre double	779	6,6	1,891	[206]
4	Feutre de carbone	GMC ^e	PACM à chambre double	800	0,3	0,070	[229]
5	Feutre de carbone	Br-GO ^f	PACM à chambre double	630	1,0	0,240	[230]
6	Feutre de carbone	P/MC ^g	PACM à chambre double	850	4,4	1,267	[214]
7	Feutre de carbone	MnCo ₂ O ₄ ^h	PACM à chambre double	780	3,5	0,945	[212]
8	Feutre de carbone	NiFe ₂ O ₄ /MXene ⁱ	PACM à chambre double	925	3,5	1,385	[213]
9	Feutre de carbone	PEDOT ^j	PACM à chambre double	1460	3,8	0,003	[231]
10	Feutre de Graphite	Ppy-NP ^k	PACM à chambre unique	842	6,8	1,220	[232]
		PTh-NP ^l		644	2,2	0,800	
12	Pinceau en fibre de graphite ordinaire vierge		PACM à chambre double	760	7,6	2,35	[202]
13	Feutre de carbone vierge		PACM à chambre double	760	3,6	1,46	[202]
14	Feutre de carbone vierge		PACM à chambre unique	550	26,2	3,4	Présent travail

^a Polyaniline/trioxyde de tungstène mésoporeux; ^b Polyaniline incorporée dans du NiO pétalin; ^c Nanotubes de carbone dopés à l'azote; ^d Chitosan-NCNT-polyaniline; ^e Carbone mésoporeux graphité; ^f Oxyde de graphène bio-réduit; ^g Pyrite et microalgues copiées; ^h Oxyde de manganèse et de cobalt; ⁱ Ferrite de nickel/MXène; ^j Poly(3,4-éthylène dioxythiophène); ^k Nanoparticules de polypyrrole; ^l Nanoparticules de polythiophène.

Jsc Indique la densité maximale de courant de court-circuit.

IV. Conclusions

En conclusion, une stratégie simple et rapide a été développée pour traiter et / ou modifier les anodes à base de feutre de carbone (CF). Le traitement thermique et chimique et la modification des CF vierges par un traitement thermique acide ou un revêtement avec des CNF conducteurs ont réduit la résistance de transfert de charge (R_{ct}) à l'anode des CF mais n'ont pas amélioré les densités de puissance. Les PACMs à chambre unique équipées de CF vierge ont une densité de puissance plus élevée de $3,4 \text{ W.m}^{-2}$ avec un OCP de 550 mV par rapport à celles équipées d'anodes modifiées/traitées. De plus, les anodes de CF nues, grâce à leur structure poreuse 3D, ont amélioré l'accessibilité de l'électrolyte/du combustible NaAc et ont permis un meilleur transfert d'électrons extracellulaires avec un comportement électrochimique bien défini du biofilm dans les voltammogrammes cycliques. Par conséquent, nos résultats décrits dans ce travail montrent que seule l'anode CF offre de grandes perspectives pour améliorer la puissance de sortie dans les BES avec des coûts de matériaux réduits. Ceci serait avantageux pour une application réelle à grande échelle des PACMs.

Chapitre V : Une nouvelle architecture de réacteur de pile à combustible microbienne à chambre unique sans membrane pour la caractérisation rapide des cathodes à air fonctionnalisées par pulvérisation à froid

Résumé : Dans ce chapitre, une nouvelle méthode de fabrication assistée par spray PTFE a été étudiée pour enrober de manière simple, rapide et reproductible des cathodes à air en feutre de carbone avec des couches de diffusion gazeuse et de liant à température ambiante sans aucun traitement thermique. Ainsi, une couche imperméable de PTFE a été déposée sur la surface côté air de la cathode en feutre de carbone par aérosolisation de la solution de pulvérisation de PTFE. Du côté de l'eau, la solution de pulvérisation de PTFE a également été utilisée comme réticulant pour déposer les catalyseurs Pt/C et AC (CF@Pt/C-PTFE et CF@AC-PTFE). Les performances de ces deux cathodes ont été comparées à celles des cathodes à air conventionnelles à base de Nafion fonctionnalisées avec des catalyseurs Pt/C et AC (CF@Pt/C-Nafion et CF@AC-Nafion). Les méthodes de caractérisation physique, notamment le MEB et électrochimique, notamment la LSV et l'EIS, ont été utilisées pour analyser les caractéristiques morphologiques et électrochimiques des cathodes à air. Une nouvelle architecture de réacteur PACM à chambre unique basée sur des multi-cathodes amovibles a été conçue pour caractériser facilement et rapidement la performance électro-catalytique des différentes structures des cathodes dans des conditions de limitation du courant en utilisant les mêmes biofilms anodiques. Cette nouvelle architecture nous a permis de caractériser différents matériaux cathodiques (Pt/C, charbon actif) dans le même réacteur PACM en utilisant le même biofilm et en un temps réduit. Par conséquent, les quatre structures de cathode à air ont été étudiées pour la production d'énergie dans ce réacteur PACM traitant des eaux usées municipales réelles. À notre connaissance, cette étude est la première à décrire la méthode de fabrication assistée par pulvérisation pour la préparation de cathodes à air dans une application PACM. C'est également la première fois à notre connaissance qu'une architecture de réacteur PACM à chambre unique basée sur des multi-cathodes amovibles est utilisée pour caractériser les cathodes à air dans les applications PACM.

Mots clés : Pile à combustible microbienne à chambre unique, pile à combustible sans membrane, biofilm électro-actif, couche de diffusion sans carbone, pulvérisation de PTFE, cathode à air.

I. Introduction

Les eaux usées offrent un énorme potentiel de ressources précieuses pour la récupération des énergies (thermique, chimique, mécanique...) et de produits chimiques (azote, phosphore, métaux lourds...) [233]. La récupération des ressources à partir des installations des eaux usées nécessite le développement de technologies durables. Parmi ces développements, la PACM est une technologie prometteuse de bioénergie renouvelable qui peut récupérer l'énergie électrique des bactéries et de la matière organique présente dans les eaux usées [234–236]. La PACM repose sur la capacité des bactéries exoélectrogènes à transférer les électrons issus de l'oxydation des composés organiques à l'anode. Les électrons sont captés par le circuit externe, et les protons sont transférés à la cathode à travers l'électrolyte. Ce flux de charges génère de l'énergie électrique. Une RRO se produit à la cathode, où les électrons, les protons et l'oxygène réagissent pour former de l'eau. Bien qu'il s'agisse d'une technologie prometteuse, la commercialisation des PACMs est entravée par ses coûts d'investissement qui sont encore très élevés, en raison de l'utilisation d'électrodes coûteuses [237,238]. L'un des principaux défis pour la mise en œuvre de la technologie PACM dans des applications réelles est le développement des cathodes efficaces et rentables, faciles à produire à grande échelle (Zhang *et al.* 2010/2012_Dong). Les PACMs à chambre unique et à cathode à air sont l'une des configurations les plus pratiques pour l'application pratique de la technologie PACM, car cette conception permet d'économiser les coûts d'aération grâce à l'approvisionnement passif en oxygène de l'air, tout en minimisant la consommation d'énergie requise pour un fonctionnement continu [3/ 2022_Li et 2, 3/2022_Chang]. Les cathodes à air traditionnelles utilisées dans cette configuration sont composées d'un support microporeux conducteur d'électricité fonctionnalisé par plusieurs couches. La couche côté air contient un matériau imperméable, généralement du PTFE, pour assurer la diffusion de l'oxygène et empêcher la fuite de solutions aqueuses. Le côté des cathodes à air faisant face à l'eau est composé d'une couche de catalyseur pour la RRO supportée sur le substrat conducteur avec un liant, tel que le Nafion ou le PTFE. Le platine et ses alliages ont été largement utilisés comme catalyseurs de la RRO dans les recherches à l'échelle du laboratoire (10/2020_Xin). Cependant, le coût exorbitant du Pt et son empoisonnement par des espèces communément présentes dans les eaux usées (telles que le phosphate, NH_4^+ , S^{2-} ...), ont entravé les applications commerciales des cathodes à base de Pt. Récemment, l'activité catalytique de la RRO de différents matériaux moins coûteux a été étudiée pour remplacer les catalyseurs de cathode à base de Pt (réf.). Le charbon actif (CA) moins coûteux est l'un des catalyseurs alternatifs au Pt les plus prometteurs (Zhang *et al.*, 2009/

2012_Dong). Cependant, une faible activité électro-catalytique pour la RRO a été rapportée pour la poudre de CA par rapport aux catalyseurs à base de Pt (2021_Koo). Récemment, des méthodes de modification de la poudre d'AC avec des catalyseurs métalliques, ont été rapportées pour améliorer la performance catalytique des cathodes AC (11 et 25/ 2021_Koo). Par exemple, la densité de puissance maximale produite par la PACM basée sur la cathode AC modifiée avec Co-Ni était 103 % plus élevée que celle de la cathode AC non modifiée (25/ 2021_Koo). Cependant, l'inconvénient le plus notable de ces méthodes de modification est la complexité de leur processus de fabrication [11/ 2021_Koo]. Outre l'activité des catalyseurs de la RRO, les liants influencent de manière significative les performances de la cathode (2022_Li). Comme les liants sont généralement isolants et recouvrent la surface du catalyseur, ils augmentent la résistance ohmique des cathodes et peuvent bloquer le transfert d'oxygène et d'ions à l'interface électrode/électrolyte (22-24/2022_Li). Le Nafion est le liant le plus utilisé pour la préparation des cathodes à air (31 et 32/ 2021_Rodriguez). Les membranes en Nafion sont caractérisées par une conductivité élevée mais ne sont pas adaptées à une application à grande échelle en raison de leur coût élevé (28, 38/ 2021_Rodriguez). Des mélanges de PTFE et de Nafion ont été utilisés comme liants dans la préparation de cathodes à air montrant une faible performance catalytique pour la RRO (Wang *et al.* 2010/ 2021_Dong). Des cathodes à air à base de CA ont été préparées par la méthode du laminage en utilisant des suspensions de PTFE comme liant (2012_Dong). Les densités de puissance maximales de ces structures de cathodes à air ont diminué avec la diminution du AC/PTFE, en raison de la diminution des conductivités. La cathode à air libre est une stratégie prometteuse récente proposée pour fabriquer des cathodes à air par une croissance directe des catalyseurs à l'intérieur de l'électrode sans avoir besoin d'un liant (23/ 2022_Li). Les méthodes d'électrodéposition et de dépôt chimique en phase vapeur sont généralement utilisées pour fabriquer des cathodes à air autoportantes (23 et 25/ 2022_Li). Les cathodes à air préparées par ces méthodes présentent une densité de puissance maximale plus élevée que la cathode Pt/C commerciale. Cependant, la préparation de cathodes à air autoportantes comporte toujours plusieurs étapes de fonctionnalisation et nécessite un processus de fabrication complexe et long. Une méthode de fabrication simplifiée, basée sur des cathodes à air monolithiques, a été récemment rapportée (6/ 2022_Li). Ces cathodes monolithiques peuvent être préparées par la carbonisation de biomasses pour obtenir des structures conductrices macroporeuses intégrant des sites actifs pour l'ORR. Par exemple, Yang *et al.* ont décrit la préparation en une seule étape de cathodes monolithiques à air par carbonisation de tubes de bambou (6/ 2022_Li). Les densités de puissance maximales obtenues avec ces cathodes sont comparables à celles obtenues avec les

cathodes Pt/C commerciales. Li *et al.* ont rapporté des cathodes à air monolithiques préparées par pyrolyse de matériaux d'hydrogel de microalgues (2022_Li). Ces cathodes ont délivré une densité de puissance maximale 33% plus élevée que celle obtenue avec une cathode Pt/C conventionnelle. Cependant, cette procédure de préparation simplifiée ne permet pas de contrôler ni le nombre de sites catalytiques pour la RRO ni la structure des pores dans la cathode. Par conséquent, il est encore difficile de développer des stratégies de fabrication simplifiées et rentables pour obtenir des cathodes à air efficaces.

II. Section expérimentale

1. Produits chimiques et réactifs

Le Nafion (5 % en poids), le platine en charbon, 10 % en poids de Pt/C, le charbon activé pour analyse, l'acétate de sodium et le 2-propanol ($\geq 99,5$ %) ont été achetés chez Sigma Aldrich (USA) et utilisés sans purification. Le feutre de carbone (CF) et la solution de pulvérisation de polytétrafluoroéthylène (PTFE), trois en un, ont été obtenus auprès de Castorama (France). Tous les autres produits chimiques utilisés dans ce travail sont de grade analytique.

Les effluents d'eaux usées primaires (7 mS.cm^{-2}), comme électrolyte, et les boues de digestion anaérobie, comme source des EABs, ont été obtenus à partir d'une station d'épuration des eaux usées domestiques du Grand Lyon (Lyon, France) et alimentés en acétate (10 mM). Ce mélange a été utilisé pour le fonctionnement en mode batch d'une pile à combustible microbienne à chambre unique sans membrane.

Avant l'assemblage et le fonctionnement de la PACM, l'activité de la réaction d'électro-réduction de l'oxygène (ORR) sur différents matériaux de cathode a été étudiée dans une solution 50 mM PBS (pH = 7,4). La solution tampon a été préparée en utilisant les réactifs de qualité analytique, Na_2HPO_4 et KH_2PO_4 dissous dans de l'eau ultrapure ($18.2 \text{ M}\Omega.\text{cm}^{-2}$). Le transfert d'électrons à la surface des catalyseurs cathodiques synthétisés a été évalué en utilisant la sonde redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ (5 mM) préparée dans 0,1 M KCl.

2. Fabrication de PACM avec cathodes à air amovibles et remplaçables

Le **Schéma V-S1** présente l'architecture unique d'un réacteur PACM rectangulaire à chambre unique basé sur des multicathodes amovibles et remplaçables, qui a été utilisé dans ce travail. Le réacteur PACM (dimensions : $25 \times 25 \times 9,6 \text{ cm}^3$ avec un volume de travail de 6000 ml) a été construit en plexiglas (PMMA). Le **Schéma V-S1** illustre également des photos et une

représentation schématique des principaux composants utilisés pour la construction du réacteur PACM sans membrane actuel.

Cette architecture innovante offre, tout d'abord, la possibilité de développer des biofilms électro-actifs à la surface des anodes. Ensuite, dans des conditions de maturation du biofilm, cette architecture a permis la caractérisation de différents matériaux cathodiques dans le même réacteur PACM en utilisant le même biofilm et en un temps réduit basé sur une stratégie de remplacement facile et rapide des cathodes à air. La structure d'un réacteur PACM à cathodes amovibles est un facteur clé dans cette étude, qui permet la caractérisation plus rapide d'un certain nombre de matériaux de cathode à air sans perturber le métabolisme de l'EAB sur la surface de l'anode. En plus, le dispositif PACM utilise des électrodes poreuses à base de feutre de carbone. À l'intérieur du réacteur, on trouve quatre anodes rectangulaires déconnectées (23,5 x 24,5 cm²) faites de feutre de carbone activé thermiquement à 450 °C. Cependant, les cathodes à air amovibles/remplaçables (2,5 cm de diamètre) ont été fabriquées à partir d'un feutre de carbone nu revêtu de PTFE sans noir de carbone, à trois couches de diffusion d'air, en utilisant une solution de pulvérisation de PTFE. De plus, l'électro-catalyseur (Pt/C ou charbon actif) pour la RRO permet de faire face aux eaux usées (électrolyte de support) dans la PACM [239]. Grâce à l'utilisation de cathodes à air, le réacteur PACM peut fonctionner dans un seul compartiment sans membrane (par exemple, Nafion) entre les anodes et les cathodes. En effet, c'est pour éviter les exigences de maintenance de la membrane ainsi qu'une configuration fermée à deux compartiments [38].

3. Préparation des anodes en feutre de carbone

Dans un premier temps, le feutre de carbone a été découpé en quatre pièces rectangulaires de 23,5 x 24,5 cm², puis prétraité séparément dans trois solvants différents (éthanol, acétone, puis eau) sous ultrasons pendant 15 min. Après séchage dans une étuve à vide à 60 °C pendant 3 h, les anodes ont été activées thermiquement à 450 °C pendant 15 min. Ceci afin de diminuer la résistance interne du feutre graphite, de réduire le transfert de charge et d'améliorer le mouillage en oxydant la surface et en créant des groupes fonctionnels, ce qui peut ensuite permettre une bonne adhésion du biofilm électro-actif sur la surface de l'anode [220]. En outre, un fil en acier inoxydable a été inséré dans les anodes pour assurer la connexion électrique avec le circuit externe du réacteur PACM. Les anodes de CF ont ensuite été fixées et prises en sandwich à l'intérieur d'un support en plastique pour favoriser le contact entre les CF et le fil en acier inoxydable (**Schéma V-S1**). Enfin, les anodes étaient obtenues et prêtes à être utilisées dans le réacteur PACM.

4. Préparation de cathodes à air fonctionnalisées par pulvérisation à froid et de divers matériaux cathodiques

Une stratégie unique, simple et rentable de production en masse de cathodes à air a été mise au point dans ce chapitre. Cependant, cette méthode innovante a été développée à la lumière des méthodes précédemment rapportées par Middaugh *et al.* et Cheng *et al.* avec quelques modifications [190,221]. Premièrement, le collecteur de courant (CC) utilisé dans le présent travail était un feutre de carbone dont le coût n'est que de 87 \$.m⁻², soit 1/12 de celui du tissu de carbone de pointe pour la PACM simple conventionnelle (1000 \$.m⁻²). La méthode de la solution de pulvérisation de PTFE a été utilisée pour fabriquer des couches de diffusion d'air en PTFE sans noir de carbone revêtues de CF à température ambiante. Cette méthode est meilleure que la méthode traditionnelle, qui utilise un mélange de 60 % de dispersion de PTFE dans l'eau et de noir de carbone conducteur sur le côté air du CC et nécessitant une température élevée (470 °C) et une longue durée [190]. En outre, la solution de PTFE pulvérisée a été utilisée comme liant d'électro-catalyseur de CA et de Pt/C sur le côté électrolyte du tissu de carbone et a été comparée au liant standard Nafion [221,240]. En effet, toutes les modifications apportées aux protocoles traditionnels ont été réalisées pour répondre aux exigences d'une application à grande échelle dans les PACMs en réduisant les coûts des matériaux et en évitant un tel empoisonnement du catalyseur.

En ce qui concerne la production des cathodes à diffusion d'air, le feutre de carbone a été d'abord découpé et nettoyé séparément dans trois solvants différents sous ultrasonication, 15 min pour chaque solvant. Après séchage dans une étuve sous vide à 60 °C pendant 3 h, le revêtement côté air du feutre de carbone a été réalisé avec une solution de pulvérisation de PTFE en trois étapes successives, ce qui a permis d'obtenir des couches de diffusion d'air en PTFE. En effet, après chaque étape de revêtement PTFE, on a séché l'électrode à la température ambiante pendant 30 min. Les couches de diffusion en PTFE sans noir de carbone (CB) permettent d'éviter les fuites d'eau et de contrôler la diffusion d'oxygène sans utiliser de CB conducteur supplémentaire. La couche de catalyseur pour la RRO a été préparée en collant un mélange vortexé de 10% de Pt/C ou de charbon actif (catalyseurs), de solution de pulvérisation de PTFE ou de Nafion (liants), d'eau et de 2-propanol sur l'autre face du CF. Le collage a été effectué à l'aide d'un petit pinceau. Sauf indication contraire, la couche de catalyseur à base de Pt/C a été préparée avec le ratio suivant : pour chaque 1 cm² de CF, un mélange de 5 mg de Pt/C 10% (w/w), 4,15 µL d'eau, 33,35 µL de solution de pulvérisation de Nafion et 16,65 µL de 2-propanol. Par contre, pour la couche de catalyseur à base de CA : pour chaque 1 cm² de CF, un

mélange de 17 mg de CA, 4,15 μL d'eau, 33,35 μL de Nafion, et 16,35 μL de 2-propanol. Il convient de noter que le volume de 2-propanol a été doublé à 33,35 μL lorsqu'un liant de solution de pulvérisation PTFE a été utilisé à la place du Nafion. Ceci est dû à la mauvaise miscibilité du PTFE dans le volume précédent de 2-propanol. Après au moins 24 h de séchage de la couche de catalyseur, nous l'avons éclaboussée d'une couche de solution de pulvérisation de PTFE pour réticuler le catalyseur. Enfin, les cathodes à air comprimé sont prêtes pour une caractérisation électrochimique et physicochimique avant d'être installées dans le réacteur PACM.

5. Inoculation et fonctionnement de la PACM

Après la préparation des électrodes, la PACM à chambre unique sans membrane a été mise en place à température ambiante dans un réacteur de 6 L, fabriqué au laboratoire Ampère en France. Le réacteur PACM a été inoculé avec 6 L d'effluent d'eaux usées primaires (7 $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-2}$) et 30 g de boues de digestion anaérobie, obtenues à partir d'une station d'épuration des eaux usées domestiques du Grand Lyon (Lyon, France), et un milieu d'acétate de sodium (10 mM) a été introduit dans le système en mode batch. Par la suite, les anodes et les cathodes ont été connectées à l'aide d'un fil en acier inoxydable avec une résistance externe ($R_{\text{ext}} = 330 \Omega$) pour favoriser la croissance de la communauté microbienne électro-active à la surface de l'anode [241,242]. La tension de sortie a été enregistrée aux bornes de la R_{ext} à l'aide d'un système d'enregistrement de données. La cathode à air à base de Nafion@Pt/C a été utilisée comme électro-catalyseur cathodique standard pour la RRO afin de démarrer le réacteur PACM et la formation de biofilm électro-actif à la surface de l'anode. Le choix de cette cathode c'est parce qu'elle est le plus utilisé dans les technologies PACM qui fournissent une activité électro-catalytique élevée envers la RRO [38,239,243].

Lors de la maturation du biofilm, une gamme de matériaux cathodiques sans Pt, y compris le charbon actif, a ensuite été testée à l'aide du réacteur amovible simple et plus rapide à base de multi-cathodes. Cette stratégie développée permet une caractérisation rapide de nombreux matériaux cathodiques en utilisant la même solution et le biofilm formé sans être endommagé. À la maturation du biofilm, une série de matériaux cathodiques sans Pt, y compris le charbon actif, ont ensuite été testés dans le réacteur à base de multi-cathodes amovibles. Cette stratégie développée permet une caractérisation rapide de nombreux matériaux cathodiques en utilisant la même solution et le biofilm formé sans être endommagé.

6. Mesures électrochimiques

Avant l'assemblage de la PACM, les performances électrochimiques des cathodes à air développées ont été étudiées avec les techniques CV, EIS et LSV. Ces techniques ont été réalisées à l'aide d'un potentiostat Orignalys 0GF01A (Orignalys, Rilleux-La-Pape, France) dans une cellule électrochimique à trois électrodes, comme le montre la **Figure V-3A**. L'électrode de travail (WE), la contre-électrode (CE) et l'électrode de référence (RE) étaient respectivement une cathode à air d'un diamètre de 25 mm, une plaque de titane et une électrode Ag/AgCl, saturée de 3M KCl. L'électrode de référence Ag/AgCl était située à proximité des électrodes de travail et des contre-électrodes. Tous les potentiels se réfèrent à l'électrode de référence Ag/AgCl dans le présent travail. Afin d'évaluer la réaction de transfert d'électrons sur toutes les cathodes préparées, la CV était typiquement réalisée dans du 50 mM PBS contenant 10 mM de ferri-ferrocyanure et 0,1 M de KCl dans une gamme de potentiel de -400 à 900 mV par rapport à l'Ag/AgCl à la vitesse de balayage de 10 mV.s⁻¹. Les spectres EIS sous les valeurs de l'OCP dans 50 mM PBS contenant 10 mM de ferri-ferrocyanure et 0,1 M KCl ont été enregistrés pour confirmer les réponses électrochimiques de la CV. D'autre part, l'activité de la RRO a été évaluée par LSV dans les gammes de potentiel cathodique de la valeur OCP obtenue pour chaque catalyseur à -1.4 V vs Ag/AgCl à la vitesse de balayage de 10 mV.s⁻¹. La RRO a été étudié directement sur la surface des cathodes à air développées plutôt que d'utiliser une électrode à disque rotatif (*RDE, Rotary disk electrode*) dans un milieu saturé en O₂. En effet, les cathodes à air proposées ont permis le transport rapide et naturel de l'O₂ de l'atmosphère vers le côté du catalyseur. Cependant, les spectres EIS ont été enregistrés sur tous les catalyseurs à base de cathode à air dans 0.05 M du PBS en appliquant les valeurs de potentiel de OCP, 0 mV, et -300 mV vs. Ag/AgCl pour confirmer les courbes de polarisation LSV vis-à-vis l'ORR. Toutes les mesures ont été menées à température ambiante.

Dans la configuration PACM, le biofilm électro-actif a d'abord été développé sur les surfaces anodiques basées sur la cathode standard Pt/C-Nafion à air. La tension de cellule (V) à travers une résistance externe (330 Ω, sauf indication contraire) a été mesurée à l'aide d'un système d'acquisition d'enregistreur de données. Les courbes de polarisation LSV ont été enregistrées à 10 mV.s⁻¹ dans les eaux usées, en utilisant un potentiostat dans une configuration PACM à deux électrodes. Ceci afin d'obtenir des courbes de polarisation et de densité de puissance liées au développement du biofilm. Les courants et les densités de puissance ont été normalisés par rapport à la surface géométrique des anodes ou des cathodes.

III. Résultats et discussion

1. Caractérisation physique et électrochimique des cathodes à air

La **Figure V-1** décrit le protocole utilisé pour la fabrication de cathodes à air à base de CF comme collecteurs de courant et leur modification avec différents catalyseurs (Pt, AC) pour l'ORR. De plus, dans la figure, nous pouvons voir des photos illustrant les deux côtés (côté air et côté liquide) après modification, ce qui montre la réussite de la modification du substrat CF. Le MEB a été utilisé pour analyser la morphologie des cathodes à air avant et après leur modification. Comme le montre la **Figure V-1g**, l'anode en CF vierge était constituée de fibres de carbone d'un diamètre d'environ 100 μm , qui se sont mises en réseau et ont formé une structure macroporeuse en 3D. En outre, les fibres de carbone de la CF vierge ont une surface lisse. D'autre part, la **Figure V-1h** démontre que le côté air du CF, qui permettra la diffusion de l'air de l'atmosphère, a été recouvert avec succès de couches de PTFE. En effet, on peut clairement voir que le CF@PTFE (**Figure V-1h**) présente une rugosité accrue par rapport au CF et que toutes les fibres sont recouvertes avec du PTFE. De même, les **Figure V-1c, 1d, 1e, and 1f** montrent que le côté liquide du CF a été recouvert avec succès du matériau catalytique (Pt/C, AC), résultant en des couches de catalyseur qui seront ensuite utilisées pour la RRO dans le compartiment cathodique des PACMs. En effet, il a également été observé que la rugosité de la fibre de carbone unique du CF nu a été augmentée après le revêtement du CF avec des matériaux catalytiques.

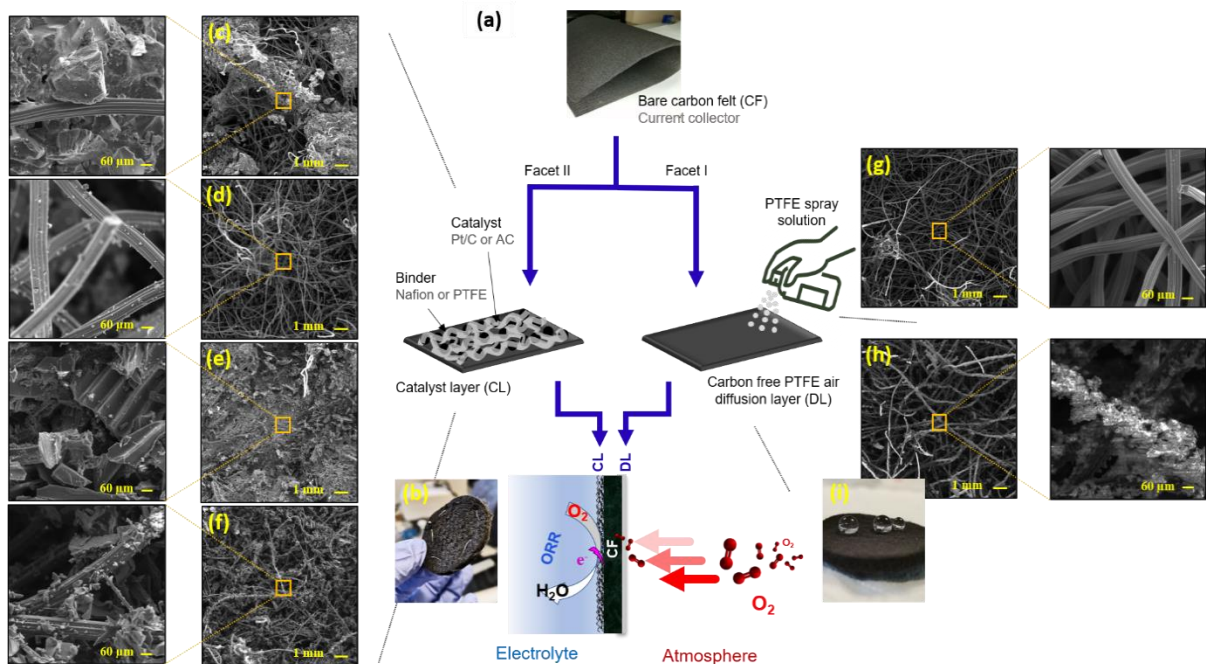


Figure V-1 : (a) Représentation schématique de la fabrication des cathodes à air basée sur la solution de pulvérisation de PTFE pour former des couches de diffusion d'air à base de PTFE sans carbone et comme liant dans la construction de la couche de catalyseur devant le Nafion comme standard ; (b) photo illustrant le côté catalyseur de la cathode à air ; Images MEB de la couche de catalyseur basée sur (c) CF@Pt/C-Nafion, (d) CF@Pt/C-PTFE, (e) CF@AC-Nafion, et (f) CF@AC-PTFE ; (g) image MEB du CF nu ; (h) CF@PTFE ; (i) Image MEB du côté air de la cathode à air basée sur des couches de diffusion d'air en PTFE.

Les techniques CV et EIS ont été utilisées pour évaluer le transfert d'électrons à la surface des catalyseurs cathodiques synthétisés en utilisant la sonde redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ (10 mM) préparée dans du KCl (0.1 M). Les voltammogrammes cycliques, de tous les matériaux cathodiques testés, ont été enregistrés dans la gamme de potentiel de -400 à 900 mV par rapport à Ag/AgCl. Comme le montrent les CV (**Figure V-2A**), une augmentation de la séparation pic à pic (ΔE_p) a été observée au niveau du CF@PTFE, ce qui indique que le matériau PTFE a bloqué le transfert d'électrons et/ou l'accessibilité de la sonde redox aqueuse à la surface de l'électrode. En effet, ce résultat est cohérent avec celui obtenu avec l'EIS (**Figure V-2B**) qui montre qu'une valeur élevée de R_{ct} (courbe rouge) a été obtenue après la modification du CF nu avec PTFE. Cependant, nous pouvons voir, sur la **Figure V-2A**, qu'après la modification de la CF avec des matériaux catalytiques, le transfert d'électrons est rapide et le système électrochimique est plus réversible puisque le ΔE_p est plus faible. Le **Tableau V-1** regroupe les données de la CV obtenues avec les différents matériaux cathodiques, notamment le pic de courant anodique (I_{pa}) et les valeurs ΔE_p . Ces résultats sont également cohérents avec ceux obtenus avec le spectre

EIS (**Figure V-2A**) qui montrent un R_{ct} plus petit après modification. Par conséquent, les matériaux catalytiques conducteurs testés ont amélioré à la fois la rugosité de la CF nue et le transfert d'électrons.

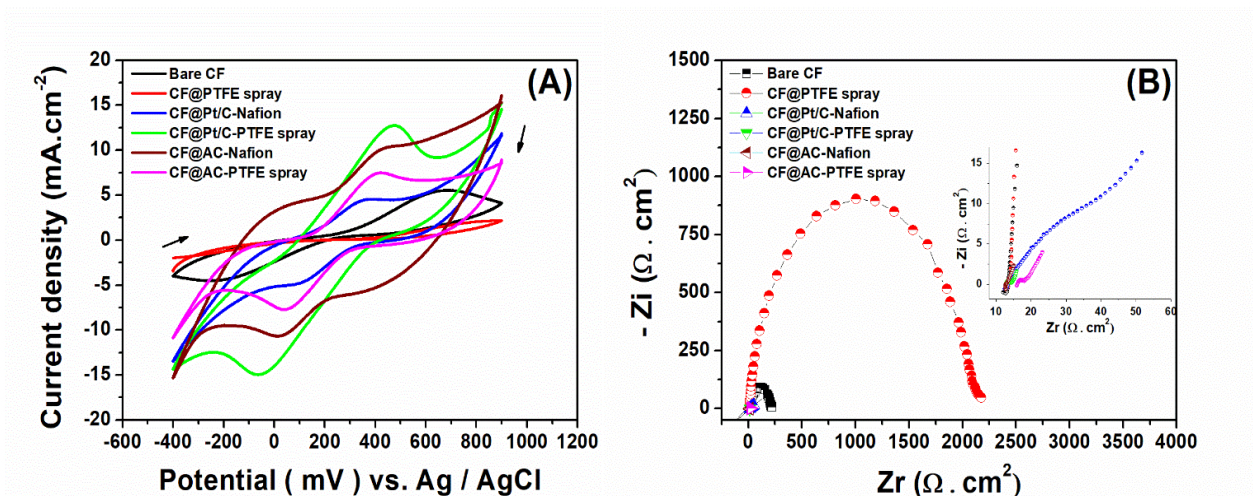


Figure V-2 : (A) CVs sur différents matériaux cathodiques de 50 mM PBS contenant 10 mM de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ et 0.1 M KCl dans la gamme de potentiel de -400 à 900 mV vs. Ag/AgCl. Vitesse de balayage $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ et (B) Graphiques de Nyquist correspondants aux valeurs d'OCP.

Tableau V-1 : Synthèse des données de CV pour la sonde redox ferri-ferrocyanide (10 mM) à différents matériaux cathodiques dans 50 mM PBS (pH = 7,4) et 0.1 M KCl.

	$I_{pa} \pm \text{SD} \text{ (mA} \cdot \text{cm}^{-2}\text{)}$	RSD %	$\Delta E_p \text{ (mV) vs. Ag/AgCl}$
CF	$3,2 \pm 0,8$	25,5	826
CF@PTFE	--	--	--
CF@Pt/C-Nafion	$1,2 \pm 0,8$	64,9	228
CF@Pt/C-PTFE	$6,2 \pm 1,3$	21,3	465
CF@AC-Nafion	$3,2 \pm 0,4$	14,1	499
CF@AC-PTFE	$3,8 \pm 0,7$	19,8	359

2. Caractérisation électro-catalytique des cathodes à air

Comme le montrent **la Figure V-3** et le **Tableau V-2**, le catalyseur au charbon actif imprégné dans des liants (Nafion ou PTFE) a présenté une activité catalytique comparable à celle du catalyseur standard Pt/C-Nafion pour la réduction de l'oxygène à pH neutre (pH = 7,4).

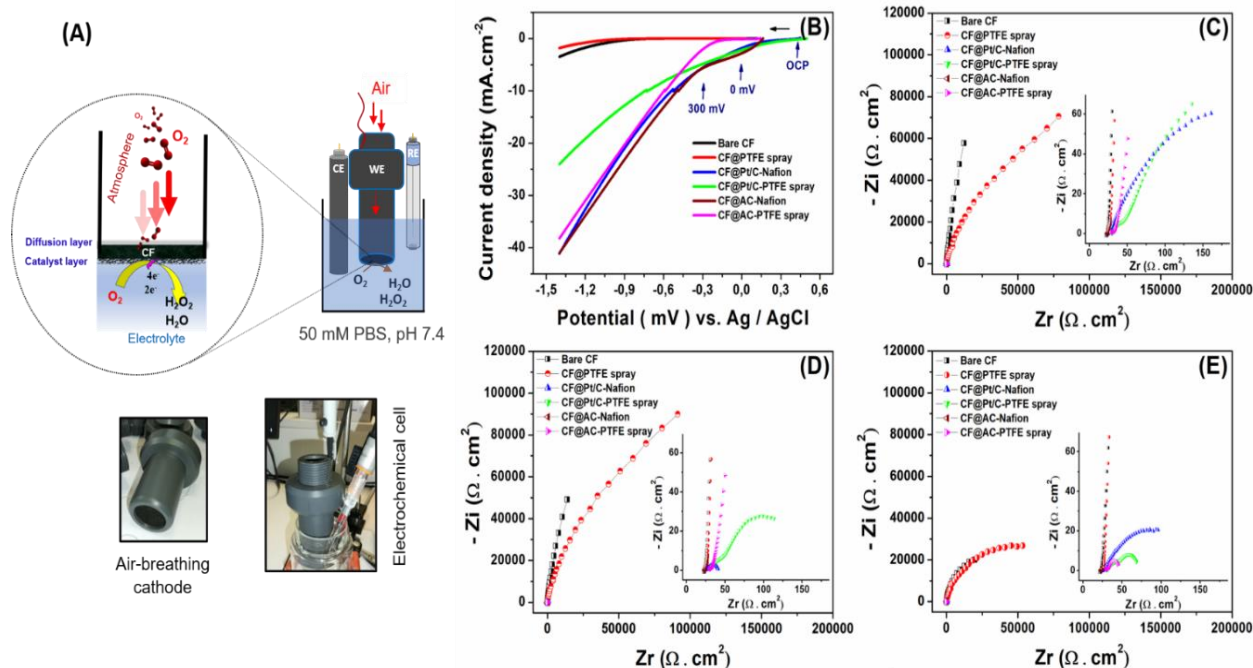


Figure V-3 : (A) Photo et représentations schématiques de la cellule électrochimique utilisée pour la RRO dans 50 mM PBS (pH = 7,4), qui est basée sur une cathode à air, (B) LSVs enregistrés à différentes cathodes à air de la RRO dans 50 mM PBS dans les gammes cathodique de potentiel allant de la valeur d'OCP obtenue sur chaque catalyseur à -1,4 V vs. Ag/AgCl, vitesse de balayage 10 mV.s⁻¹, et tracés de Nyquist obtenus à différentes cathodes à air de catalyseur dans 0,05 M du PBS (pH = 7,4) en appliquant la valeur de potentiel de l'OCP (C), 0 mV (D), et -300 mV vs. Ag/AgCl (E).

Tableau V-2 : Réponse électro-catalytique sur différents matériaux cathodiques de la RRO dans 50 mM PBS (pH = 7,4) en utilisant la LSV dans la gamme cathodique de potentiel allant des valeurs d'OCP vers -1.4 V vs. Ag/AgCl, vitesse de balayage 10 mV.s⁻¹.

Catalyseur pour l'électro-réduction de l'oxygène						
	CF	CF@PTF E	CF@Pt/C- Nafion	CF@Pt/C- PTFE	CF@AC- Nafion	CF@AC -PTFE
Densité de courant ± SD (mA.cm ⁻²)	-4,4 ± 1,5	-1,6 ± 0,4	-39 ± 3,4	-22 ± 1,9	-42 ± 2,1	-34 ± 7,6
RSD %	34	23	8	8	5	22

3. Croissance du biofilm anodique dans un réacteur à multi-cathodes

Cette partie fera référence à la croissance du biofilm anodique sur les anodes dans le réacteur et à la cinétique de la croissance du biofilm. Avant de caractériser différents matériaux cathodiques pour la production d'énergie dans le réacteur PACM, la croissance du biofilm anodique a d'abord été réalisée sur des anodes CF couplées à un catalyseur Pt/C-Nafion, le plus couramment utilisé par la communauté des PACMs pour la réduction à 4 électrons des molécules de O_2 en H_2O . En effet, ceci est dans le but de former avec succès des biofilms anodiques et d'obtenir par la suite de bonnes performances en termes de densité de puissance maximale produite par la PACM. Dans cette partie, nous montrons comment nous avons démarré et caractérisé le réacteur avec la croissance du biofilm. La **Figure V-4B** montre les courbes de puissance et de polarisation du réacteur à la maturation du biofilm (environ après 20 jours de fonctionnement).

Comme on peut le voir sur la **Figure V-4A**, la cinétique de croissance du biofilm dans le réacteur proposé est plus ou moins identique à ce qui a été obtenu dans les bouteilles au laboratoire Ampère. Par conséquent, cette configuration du réacteur proposé n'affecte pas les performances électriques. De plus, ce réacteur nous offre la possibilité d'optimiser les différents paramètres de la mise en œuvre de l'architecture de la biopile qui nous intéresse en fonction des cathodes et anodes que nous utilisons.

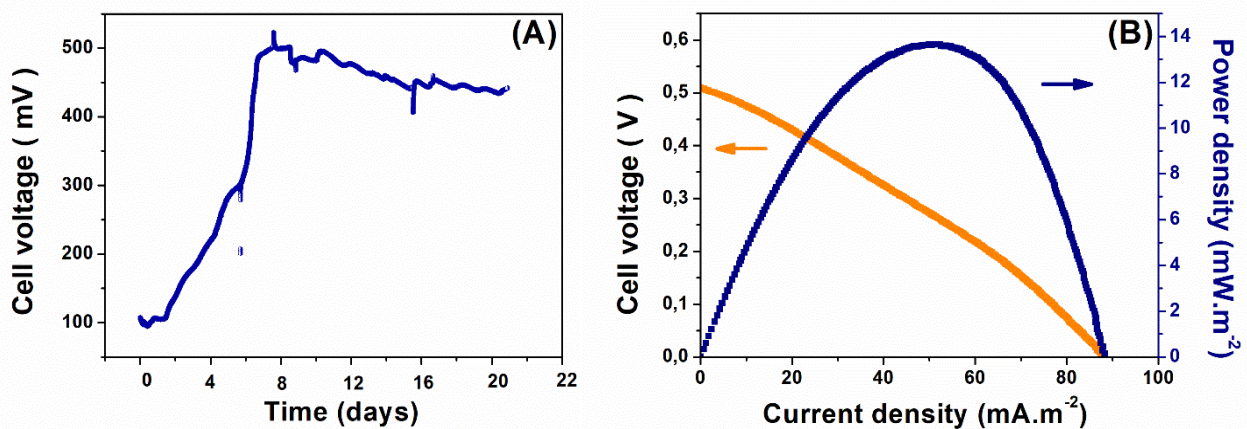


Figure V-4 : (A) Tension de sortie en fonction du temps aux bornes d'une résistance externe (R_{ext}) de 330Ω et (B) Courbes de polarisation et de puissance du réacteur PACM contenant des eaux usées et de l'acétate de sodium à la maturation du biofilm utilisant la cathode standard Pt/C-Nafion à air.

4. Optimisation de la distance inter-électrodes

L'optimisation de la distance inter-électrodes en utilisant cette configuration de cathode amovible dans le réacteur (**Figure V-5A**).

Dans cette expérience, nous avons connecté toutes les cathodes avec une seule anode et on a changé la distance inter-électrodes (cathodes – anode) pour l'optimiser. Les valeurs de puissance et de courant sont fournies à maturation du biofilm anodique et présentées par rapport à la surface de la surface d'anode qui pourrait être considérée dans cette configuration comme limitante de signal de sortie de la biopile (Puisque nous supposons que nous sommes limités par la surface de l'anode).

Les **Figures V-5B** et **V-5C** montrent la variation de la densité de puissance et du courant en fonction de la distance inter-électrode pour les différents matériaux cathodiques testés après maturation du biofilm anodique. Comme indiqué dans ces deux **Figures V-5B** et **5C**, la distance la plus courte qui normalement sensée à apporter le moins de chute ohmique ou réduire la résistance interne de la biopile n'est pas forcément celle qui donne les meilleures performances électrique (P, I).

On voit clairement qu'à partir d'une distance de 7.5 cm entre l'anode et toutes les cathodes les performances commencent à se réduire. En fait, l'intervalle [4.5 cm, 7.5 cm] c'est là où les meilleures performances électriques en densité de puissance et de courant ont été obtenues. En effet, la variation de densité de courant maximale pour les différents matériaux cathodiques dans cet intervalle de distance a été bien observée. Ceci est intéressant par-ce-que la limitation pourrait être observée plus clairement et significativement à des valeurs de densité de courant maximale (J_{\max}). Donc, la limitation ça se voit mieux dans la **Figure V-5C** puisque on débite plus (Un maximum) de courant. Ces résultats, effectivement, confirment que la distance optimale (7.5 cm) qui a présenté les meilleures performances. Toutefois, à la distance 9.5 cm, le réacteur débite un maximum de courant et de puissance. Ceci peut être attribué à la cinétique lente de transport de masse du fuel (acétate) vers la surface de l'anode (limité par le régime de transport de matière).

Par conséquent, on comprend que pour les différents matériaux cathodiques testés à maturation du biofilm anodique la distance optimale pour la construction et la mise en place du réacteur PACM est à peu près 7.5 cm.

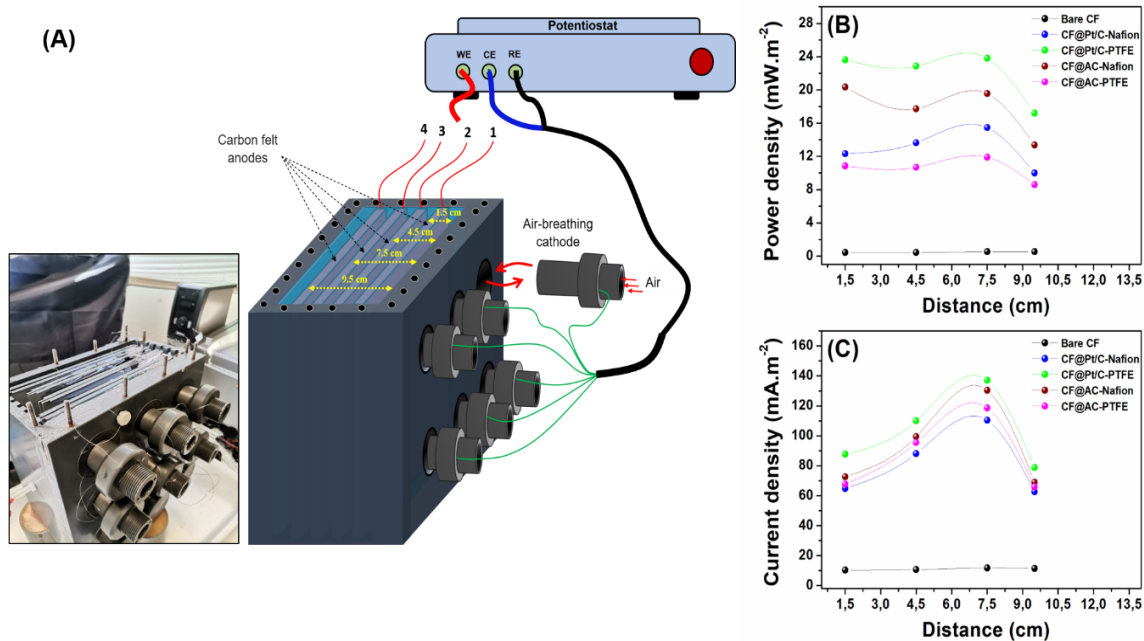


Figure V-5 : (A) Photo et illustration schématique du réacteur à multi-cathodes à air amovibles. (B) densités puissance et (C) de courant en fonction de la distance entre les cathodes et l'anode du réacteur PACM contenant de l'eau usée et de l'acétate de sodium (10 mM) à la maturation du biofilm sur les surfaces anodiques et sur différents matériaux cathodiques en utilisant le réacteur à multi-cathodes amovibles.

Dans cette section nous avons présenté également dans la **Figure V-S1 (Annexe V)** les courbes de polarisation et de puissance à la maturation du biofilm en fonction de la distance inter-électrodes entre l'anode et les cathodes ainsi qu'en fonction des matériaux cathodique, changeant à chaque fois le matériau cathodique dans le réacteur.

Il est nécessaire de noter que nous avons présenté les valeurs de puissance et de courant de sortie par rapport la surface d'une seule anode 1151.5 cm² (23.5 x 24.5 cm² x 2 faces) puisqu'une seule a été connecté avec les six cathodes en changeant seulement la distance par rapport aux cathodes, donc on suppose que la surface d'une seule anode est probablement limitante de performances électriques de la biopile.

5. Caractérisation du rapport de surface anode/cathode

Dans cette section, nous avons commencé avec une cathode et augmenté le nombre des anodes. Les valeurs de puissance et de courant sont présentées par rapport à la surface d'une seule cathode puisque sa surface (5 cm²) est peu considérée limitante des performances électriques de la biopile.

Comme indiqué dans la **Figure V-6A**, plus on augmente le nombre d'anodes, plus la valeur de l'OCP diminue ce qui peut être due à l'augmentation de la résistance interne de la biopile lorsqu'on s'éloigne des cathodes lors de l'augmentation du nombre d'anodes.

En outre, comme on peut le voir dans la **Figure V-6B**, en branchant la deuxième anode on augmente faiblement la puissance qui évolue plus à partir la deuxième. Donc, la valeur de densité de puissance est constante à partir d'un rapport de surface Anode/Cathode de 460 (2 (anodes) x 1151.5 cm² / 5 cm²). Toutefois, y a une légère augmentation du courant maximale de sortie à la valeur de tension 0 (**Figure V-6C** et **Figure V-S2**) a été observée. Donc, on peut dire que on a un rapport de surface de 460. Ces courbes sont faites à maturation de biofilm (à peu près 20 jours de formation de biofilm).

Dans la **Figure V-S2**, on a présenté les courbes de puissance de la biopile à maturation du biofilm en fonction du matériau cathodique ((**A**) CF vierge, (**B**) CF@Pt/C-Nafion, (**C**) CF@Pt/C-PTFE spray, (**D**) CF@AC-Nafion, and (**E**) CF@AC-PTFE spray) utilisés dans la cathode à air ainsi que l'effet du nombre des anodes connectées à une seule cathode. Ainsi, les valeurs de puissance sont présentées par rapport à la surface d'une seule cathode (5 cm²), Diamètre = 2.5 cm.

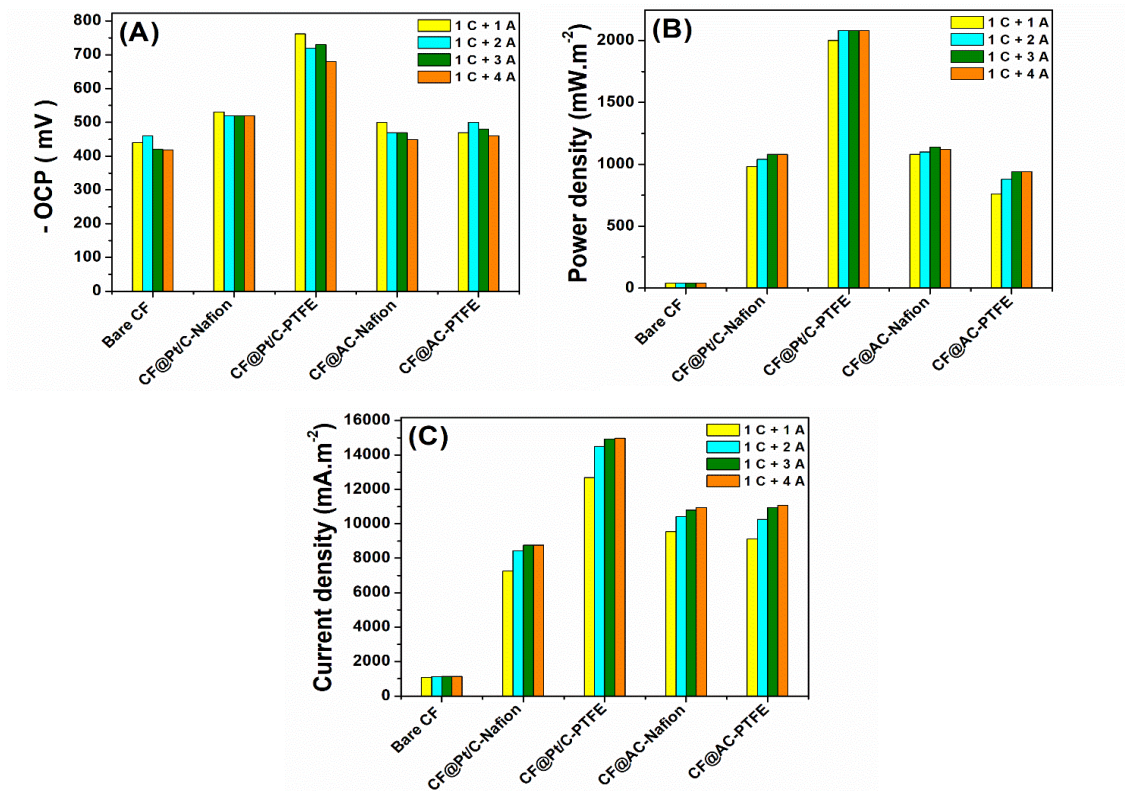


Figure V-6 : (A) Les valeurs d'OCPs, (B) densités de puissance, et (C) densités de courant du réacteur PACM à multi-cathodes amovibles à la maturation du biofilm en fonction du matériau cathodique à air et du nombre d'anodes connectées à une seule cathode. Les densités de courant et de puissance sont présentées par rapport à la surface d'une seule cathode (5 cm²) puisque la surface d'une seule cathode est probablement limitante de signal de sortie de la biopile devant la surface des anodes.

Comme le montre la **Figure V-7**, on a pris toutes les anodes et on a commencé à augmenter le nombre des cathodes. Comme on peut le voir clairement, les valeurs de courant (**Figure V-7A**) et de puissance (**Figure V-7B**) augmentent linéairement avec le nombre de cathodes connectées ce qui nous permet de tirer la conclusion que dans ce régime on est complètement limité par la surface des cathodes. La pente de chaque droite illustre les performances électriques de la cathode correspondante. Plus la pente augmente plus les performances augmentent aussi. En effet, les catalyseurs AC-Nafion et AC-PTFE Sans Pt présentent les meilleures performances électriques (P et I de sortie) dans le réacteur PACM (pentes les plus élevées) en comparaison avec celles obtenues en utilisant le catalyseur standard Pt/C-Nafion.

Par conséquent, cette architecture de réacteur PACM peut être considérée comme spécifiquement conçue pour la caractérisation des cathodes à air. Les courbes en cloche sont présentées en annexe V (**Figure V-S3**)

Au contraire, lorsque nous avons présenté les valeurs de puissance et de courant par rapport à la surface des cathodes (Cathodes limitantes de signal de sortie) (**Figure V-7C** et **Figure V-7D**) nous avons remarqué les densités de P et de I ont tendance de se décroître avec l'augmentation du nombre de cathodes. Ceci a permis de conclure et confirmer que les performances de la biopile diminuent lorsqu'on monte en échelles.

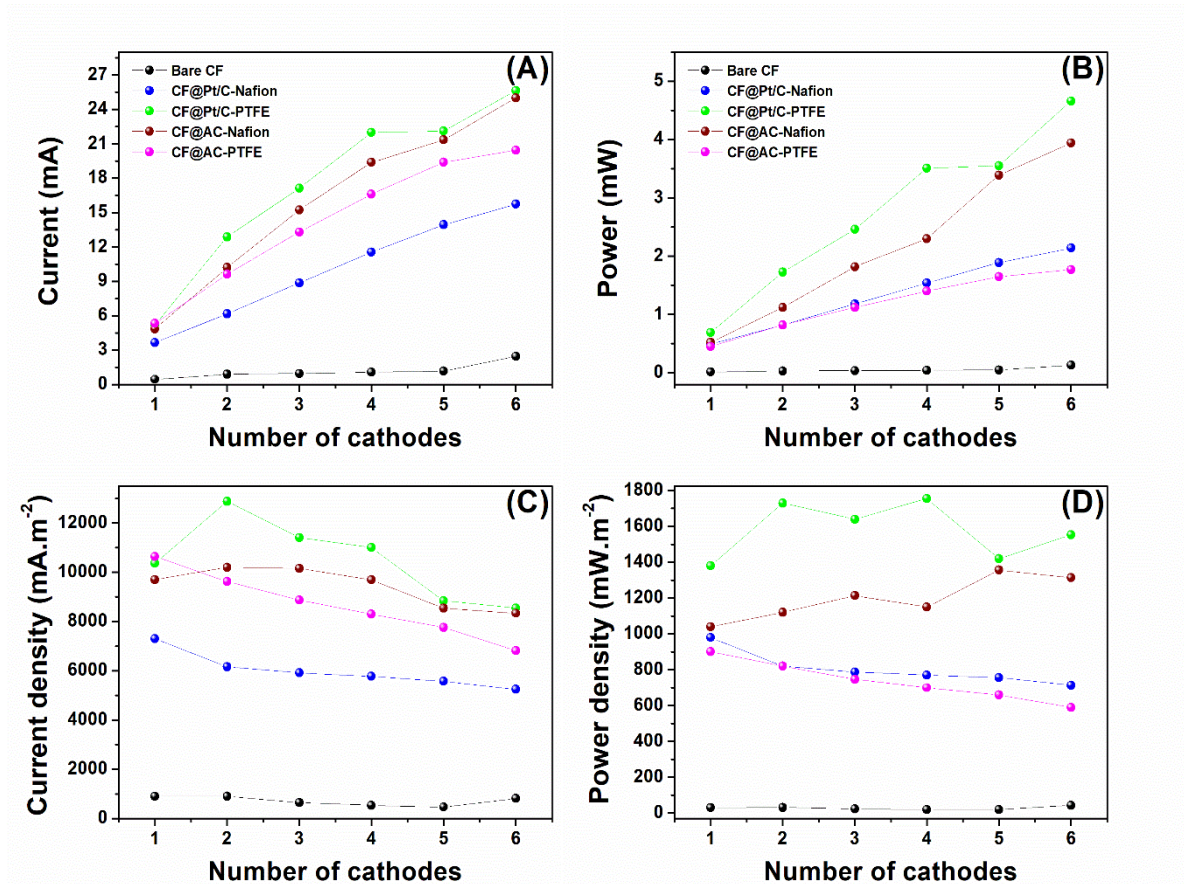


Figure V-7 : (A) courant, (B) puissance, (C) densité de courant et (D) variation de la densité de puissance, à la maturation du biofilm électro-actif, en fonction du nombre de cathodes connectées aux anodes et du matériau cathodique à air comprenant le CF nu, le CF@Pt/C-Nafion, le CF@Pt/C-PTFE en spray, le CF@AC-Nafion et le CF@AC-PTFE utilisé dans la construction des cathodes à air.

6. Comparaison des performances des cathodes à air

Dans cette section nous avons utilisé une configuration où on a une seule cathode connectée avec toutes les anodes. Il est confirmé auparavant (**Figure V-7**) que dans cette configuration on est forcément limité par la surface des cathodes. Donc, les valeurs de puissance et courante sont présentées par rapport la surface d'une seule cathode (5 cm^2). Ainsi, nous avons effectué trois mesures utilisant trois cathodes (L'expérience a été réalisée en triplicata) pour évaluer la reproductibilité des mesures. Cette expérience a permis aussi de déterminer la puissance pour chaque matériau cathodique avec sa barre d'erreur (incertitude), comme indiqué dans le **Tableau V-3**.

Tableau V-3 : L'OCP et densités de puissance/courant du réacteur PACM amovible à multi-cathodes lors de la maturation du biofilm anodique (presque après 20 jours de fonctionnement) à différentes cathodes à air.

Catalyseur cathodique pour ORR					
	Bare CF	CF@Pt/C-Nafion	CF@Pt/C-PTFE	CF@AC-Nafion	CF@AC-PTFE
-OCP (mV)	443.33 ± 46.18	510 ± 26.46	810 ± 36.05	493.33 ± 20.81	486.66 ± 15.27
Densité de puissance (mW.m⁻²)	41.33 ± 38.02	1080.00 ± 100.00	2100 ± 610.24	1253.33 ± 80.83	866.66 ± 75.73
Densité de courant (mA.m⁻²)	890 ± 799.25	9040.00 ± 537.03	14433.33 ± 3434.32	11053.33 ± 1194.04	10326.66 ± 577.35

7. Considérations économiques et technologiques

La **Figure V-8A** montre une estimation du coût en \$ par un mW et un mA en fonction du matériau de cathode utilisé pour la cathode à air dans les conditions de maturation du biofilm anodique dans le réacteur PACM. Tandis que la **Figure V-8B** illustre une comparaison du coût estimé entre notre méthode innovante de fabrication de cathodes à air à température ambiante, basée sur une solution de pulvérisation à froid de PTFE et du feutre de carbone, et celle, conventionnelle, basée sur un tissu de carbone (CC) collecteur de courant, du Nafion (liant) et une solution de dispersion de PTFE (diffusion à l'air) traité thermiquement à 470 °C. En

conséquence, nous pouvons conclure qu'en utilisant notre stratégie de fabrication de cathodes à air, le coût de fabrication a diminué de $5127 \text{ \$} \cdot \text{m}^{-2}$ à $396 \text{ \$} \cdot \text{m}^{-2}$ (facteur presque de 15 fois).

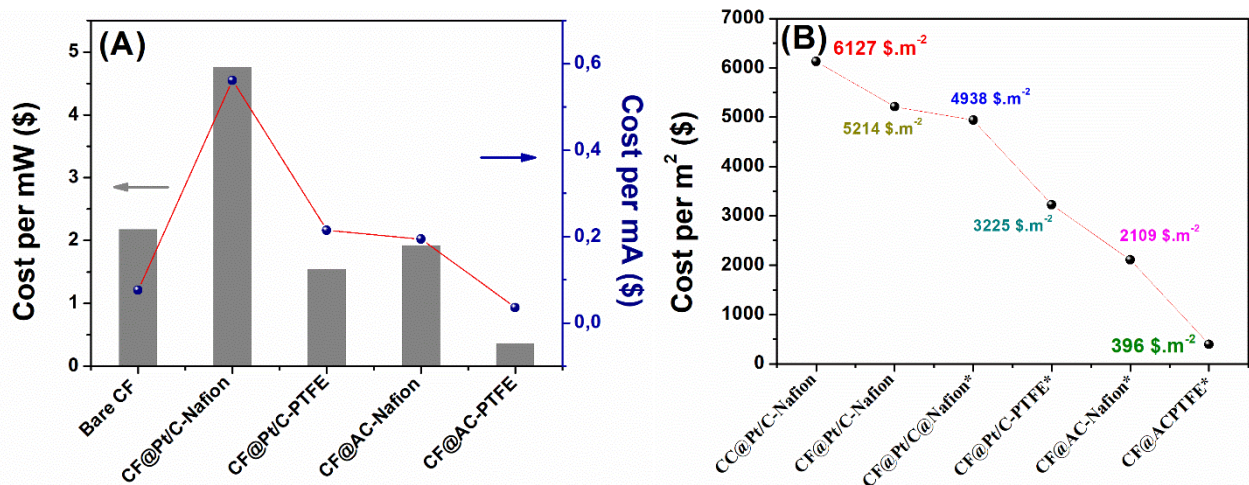


Figure V-8 : (A) Estimation du coût en \$ de mWs et de mAs en fonction du matériau cathodique utilisé pour la cathode à air au stade de la maturation du biofilm anodique ; (B) Comparaison du coût estimé entre notre stratégie innovante de fabrication de cathode à air à température ambiante basée sur une solution de pulvérisation de PTFE et un feutre de carbone et la stratégie conventionnelle basée sur un tissu de carbone (CC) collecteur de courant, du Nafion (liant) et une solution de dispersion de PTFE (diffusion d'air) traitée thermiquement à $470 \text{ }^\circ\text{C}$.

IV. Conclusions

Avec cette nouvelle architecture du réacteur PACM, on peut tirer beaucoup d'information qu'avec un seul réacteur notamment de:

- ✚ Caractériser différents matériaux cathodiques à maturation et en temps réel sans endommager ou perturber le biofilm développé à l'anode ;
- ✚ Optimiser différents paramètres réacteur (distance inter-électrodes, nombre d'anodes et de cathodes, etc.) avec un seul réacteur et avec le même biofilm.

PARTIE III

BIOCAPTEUR A BASE DE PILES A COMBUSTIBLE MICROBIENNES POUR LA DETECTION DE POLLUANTS DANS LES EAUX USEES

Cette dernière partie est constituée d'un chapitre. Ce chapitre est fondé à la lumière des résultats optimaux obtenus dans la **partie II**. Il décrit les résultats d'une étude menée pour utiliser des PACMs comme biocapteurs bactériens autoalimentés afin de détecter des polluants toxiques dans les eaux usées. La possibilité d'améliorer la sélectivité et la sensibilité de ces biocapteurs a été explorée en analysant la réponse de biofilms anodiques non-adaptés et adaptés aux polluants ciblés. Ainsi, des biofilms électro-actifs ont été cultivés sur des électrodes en FC vierge en absence et en présence des polluants cibles, afin d'obtenir des biofilms anodiques non-résistants et résistants à ces substances toxiques. Les ions Pb^{2+} et l'antibiotique sulfate de néomycine (NS) ont été choisis comme deux modèles de polluants toxiques et ont été utilisés à différentes concentrations pendant la croissance des biofilms anodiques des PACM. Les résultats obtenus indiquent l'impact de la toxicité des molécules polluantes sur la croissance des biofilms et sur leurs performances de production d'énergie et biodétection.

Chapitre VI : Biocapteurs à base de pile à combustible microbienne à chambre unique, basés sur un biofilm électro-actif adapté à la toxicité, pour la sécurité des eaux usées et l'alerte précoce : cas des ions Pb(II) et de l'antibiotique sulfate de néomycine

Résumé : Dans cette étude, des biocapteurs autoalimentés basés sur une PACM ont été proposés pour détecter la biotoxicité dans les eaux usées. La sélectivité et la sensibilité ont été améliorées en adaptant les biofilms anodiques au polluant ciblé. En effet, d'EABs ont été cultivées sur un substrat en feutre de carbone poreux 3D sans et en présence d'un modèle toxique (cible à analyser) pour obtenir des biofilms anodiques résistants à celui-ci. Les ions Pb^{2+} et l'antibiotique sulfate de néomycine (NS) ont été choisis comme deux modèles de toxicité et utilisés à différentes concentrations pendant le fonctionnement des PACMs. L'impact de la toxicité sur la croissance du biofilm et la production d'énergie a été étudié par des courbes de polarisation et de densité de puissance. En outre, l'activité électrochimique du biofilm non adapté et adapté à la toxicité a été étudiée par la CV. Une fois que les biofilms ont atteint leur maturité et que les puissances maximales ont été trouvées, les réacteurs PACMs ont été testés séparément comme biocapteurs auto-alimentés pour la détection de polluants dans les eaux usées fraîches en utilisant le mode de résistance externe (ER). La résistance externe sélectionnée correspondait à la puissance de sortie maximale. Elle a ensuite été placée entre la cathode et l'anode de chaque PACM et connectée au système d'enregistrement des données pour le suivi du signal de sortie. Par la suite, les biocapteurs à base de PACM à base de biofilms matures ont été mis au défi avec différentes concentrations de la toxicité ciblée. Les résultats obtenus ont montré que le biofilm mature non adapté fournissait des profils courant-temps similaires pour les deux modèles de toxicité. En revanche, les profils courant-temps étaient différents pour les biofilms adaptés à la toxicité. Par conséquent, des profils courant-temps différents et caractéristiques peuvent être générés en adaptant simplement le biofilm anodique à la toxicité ciblée. Sur la base de ces profils, la réponse du biocapteur à un tel polluant serait facilement distinguée et donc la spécificité/sélectivité du biocapteur serait également améliorée.

Mots-clés : Biofilm adapté, détection en temps réel, bactéries électrochimiquement actives, pile à combustible microbienne, sulfate de néomycine, biocapteur de toxicité.

I. Introduction

Les activités anthropiques telles que l'exploitation minière, l'agriculture et les activités urbaines continuent de polluer l'environnement et les ressources en eau avec un large éventail de contaminants chimiques (métaux lourds, hydrocarbures, pesticides, médicaments, perturbateurs endocriniens, etc.) [23]. Le rejet de flux de déchets hautement toxiques comprenant des métaux lourds et des contaminants organiques toxiques (pesticides, perturbateurs endocriniens, antibiotiques, etc.) peut perturber les processus biologiques traditionnels des stations d'épuration des eaux usées (STEP) en aval et même causer des dommages irréversibles [109,116]. En outre, les STEPs sont encore trop peu qualifiées et efficaces pour assurer un traitement acceptable des composés non biodégradables récalcitrants, qui peuvent s'y concentrer. Ainsi, les STEP ont été considérées comme des sources majeures de polluants concentrés déversés dans l'environnement naturel, provoquant un effet cocktail sur l'écosystème et la santé humaine [244].

D'autre part, le contrôle de la qualité des eaux usées est généralement effectué par des méthodes analytiques traditionnelles. La chromatographie liquide (HPLC), la HPLC couplée à la spectrométrie de masse en tandem (LC-tandem MS), les immuno-essais, la spectrométrie d'absorption atomique (AAS) et d'autres techniques spectrométriques constituent les techniques analytiques les plus couramment utilisées pour le contrôle de la qualité de l'eau [98,109,245,246]. En effet, ces méthodes analytiques peuvent fournir une sensibilité élevée pour la détection de la toxicité dans les eaux usées avec une grande précision. Cependant, elles sont complexes et nécessitent des équipements coûteux et un personnel hautement qualifié. Elles ne sont pas adaptées à la biodétection sur site et en temps réel pour fournir une alerte précoce au personnel de la station d'épuration afin qu'il puisse prendre des décisions et des précautions en temps voulu [113,116]. En outre, les concentrations de contaminants mesurées à l'aide des technologies traditionnelles de surveillance de l'environnement ne reflètent pas précisément leurs effets sur les organismes vivants [113,247]. Afin de garantir la sécurité environnementale et sanitaire, les réglementations sont devenues plus strictes, ce qui accroît la demande d'outils analytiques peu coûteux et sensibles pour l'analyse environnementale en temps réel.

La surveillance sur site de la qualité de l'eau joue un rôle crucial dans l'approvisionnement en eau potable et dans le fonctionnement des stations d'épuration des eaux usées. Les biocapteurs basés sur des plateformes de la PACM ont récemment fait l'objet d'une attention croissante [24].

Les PACMs sont des dispositifs bio-électrochimiques qui utilisent des micro-organismes comme catalyseurs pour convertir l'énergie chimique en énergie électrique [61,248]. Les biofilms composés d'EABs, oxydent la matière organique dans le compartiment anodique pour produire des protons et des électrons. Les électrons résultants sont capturés à l'anode et transférés à la cathode par un circuit externe produisant de l'électricité. Le courant/tension de sortie de la PACMs est directement lié au métabolisme des EAB colonisant la surface anodique (biofilms anodiques) [25]. Par conséquent, les eaux usées contaminées par la biotoxicité vont inhiber les processus métaboliques de l'EAB et provoquer une baisse du signal de sortie de la PACM. L'alerte précoce des produits chimiques dangereux dans les eaux usées peut donc potentiellement être réalisée avec des biocapteurs de toxicité basés sur la PACM. Les biocapteurs à base des PACMs offrent l'avantage d'être auto-alimentés et de générer des signaux électriques directement sans avoir besoin d'un générateur externe.

Cependant, il est difficile d'utiliser les biocapteurs à base des PACMs pour la surveillance de la toxicité dans une telle application du monde réel lorsqu'une haute spécificité est requise. Les biocapteurs à base des PACMs à base d'EAB sont sensibles à la toxicité globale et il est difficile de les utiliser pour identifier la nature et l'origine des substances toxiques dans les prélèvements d'eau [114,116,249]. Un défi majeur pour le développement de ces biocapteurs est d'améliorer leur spécificité en développant des biofilms électro-actifs capables de distinguer différents polluants toxiques, dans des solutions simples ou complexes. Des travaux dans ce sens ont été menés récemment et, dans la plupart des cas, soit les biocapteurs sont réalisés à partir d'une seule souche de bactéries naturelles [250], soit une modification génétique a été effectuée pour rendre la souche de bactéries sensible à un polluant [250,251]. L'inconvénient majeur d'une telle approche est le coût qu'elle implique, soit pour cultiver une population pure de bactéries, soit pour les modifier génétiquement. Avec une approche moins coûteuse, il existe peu d'exemples dans la littérature, mis à part les travaux sur l'effet de la valeur de la résistance externe qui démontrent une spécificité relative [252].

Dans cette étude, une nouvelle configuration de capteurs de toxicité à base de PACM en forme de cube à chambre unique à cathode d'air a été proposée et utilisée en mode batch. Afin de détecter spécifiquement les contaminants, des EABs ont été cultivés sur une anode en fibre de carbone 3D en présence d'un modèle toxique (cible à analyser) afin d'obtenir des biofilms anodiques résistants à celui-ci. En effet, la formation du biofilm en présence d'une telle toxicité permettrait de l'enrichir en bactéries capables de transformer la molécule toxique et d'obtenir un biofilm adapté à cette substance. Ce processus est utilisé en bioremédiation pour assainir les

sols en sélectionnant des bactéries capables de se nourrir et de dégrader les substances toxiques [253,254]. Ainsi, la présence du polluant cible dans l'eau à analyser ne modifierait pas l'activité métabolique du biofilm adapté et pourrait même conduire à une augmentation du signal électrique du biocapteur au lieu de le réduire. Ces biofilms seront ensuite utilisés pour détecter sélectivement le polluant par mesure différentielle du signal électrique par rapport à une référence basée sur un biofilm inadapté (formé en l'absence du polluant). Cette approche, qui, à notre connaissance, n'a jamais été décrite dans la littérature, répondrait aux besoins de sélectivité dans la détection des polluants. Cela n'existe pas avec l'approche classique des biocapteurs à base de PACM.

Les ions Pb^{2+} et l'antibiotique sulfate de néomycine (NS) ont été choisis comme deux modèles de toxicité, et ont été utilisés à différentes concentrations pendant le fonctionnement des PACMs. L'effet de la toxicité sur la croissance du biofilm et la production d'énergie a été étudié par des courbes de polarisation et de densité de puissance et par la CV. Une fois que les biofilms non adaptés et adaptés à la toxicité ont atteint leur maturité et que les puissances maximales ont été trouvées, les réacteurs PACMs ont été testés comme biocapteurs auto-alimentés pour la détection de polluants dans les eaux usées fraîches en utilisant le mode de résistance externe (ER). En effet, la cathode et l'anode de chaque PACM ont été connectées à une ER correspondant à la puissance de sortie maximale et la chute de tension à travers l'ER a été suivie par un système d'enregistrement des données.

II. Matériels et méthodes

1. Produits chimiques et matériels

Le sulfate de néomycine ($C_{23}H_{46}N_6O_{13}.xH_2SO_4$) et le nitrate de plomb (II) ($Pb(NO_3)_2$, $\geq 99,0$ %), le catalyseur platine sur carbone (10 % en poids de Pt/C), le Nafion (5 % en poids), le 2-propanol ($\geq 99,5$ %), l'acétate de sodium (NaAc) comme source de carbone ont été achetés auprès de Sigma Aldrich (USA) et utilisés tels quels sans autre purification. La solution de pulvérisation de polytétrafluoroéthylène (PTFE) 3 dans 1, a été obtenue auprès de Castorama (France). Tous les autres produits chimiques utilisés dans le présent travail étaient de qualité réactive analytique. Les effluents d'eaux usées primaires (7 mS.cm^{-2}) en tant qu'électrolyte et les boues activées anaérobies en tant qu'inoculum et source d'EABs alimentées en milieu NaAc (10 mM), ont été collectés à la station d'épuration du Grand Lyon (Lyon, France) et utilisés pour le fonctionnement des PACMs de forme cylindrique à cathode d'air à chambre unique. Les effluents d'eaux usées primaires ont été utilisés pour préparer des solutions mères de 80 mg. L

¹ de sulfate de néomycine (NS) et de 80 mg.L⁻¹ d'ions Pb²⁺. Ces solutions mères ont d'abord été utilisées pour alimenter les réacteurs des PACMs avec différentes concentrations de polluants (NS ou Pb²⁺) au moment de leur démarrage. Ceci afin de faire croître et adapter le biofilm électro-actif sur les anodes de CF vierges en présence de différentes concentrations de polluants (Pb²⁺ ou NS). Ensuite, après la maturation des biofilms non adaptés et adaptés au polluant, les réacteurs des PACMs ont été rafraîchis par un nouveau milieu contenant un substrat de 10 mM NaAc, et aucune toxicité n'a été présentée, puis soumis simultanément à des concentrations successives de polluant en utilisant les solutions mères telles que préparées

2. Conception et construction d'un biocapteur à base de PACM

Des PACMs à chambre unique sans membrane à air-cathode (taille : 4 cm de long par 5 cm de diamètre avec un volume de travail de ~ 80 ml) ont été construites en utilisant du plexiglas. La forme et les dimensions des composants utilisés pour la construction de la PACM ont été conçues à l'aide du logiciel de conception gratuit Inkscape. Les fichiers créés par le logiciel Inkscape ont été transférés vers une machine de découpe laser CO₂ pour découper les pièces de plexiglas en 2D, comme le montre la **Figure VI-1**.

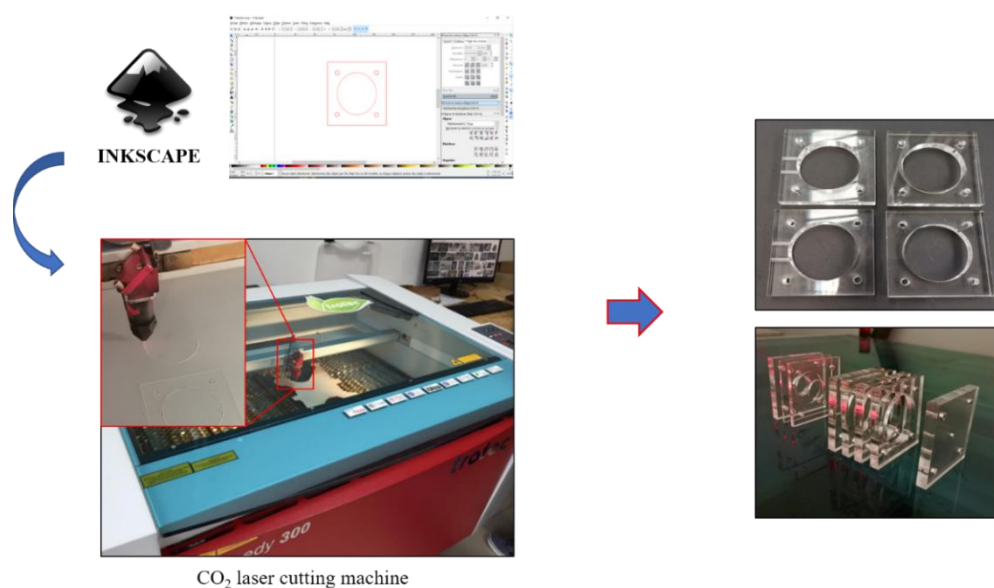


Figure VI-1 : Dessin du réacteur PACM avec le logiciel de conception Inkscape et découpe de plexiglas par une machine de découpe laser CO₂.

De plus, les anodes, les cathodes à air et les électrodes de référence maison (Ag/AgCl, KCl saturé) ont été fabriquées selon notre protocole optimal décrit précédemment (voir Chap. II et III de notre rapport de thèse). L'anode (**Figure VI-2**) d'un volume de 1 x 1 x 1 cm³ a été fabriquée à partir de CF vierge poreuse 3D et a été placée à une distance d'environ 2 cm de la

cathode à air dans chaque réacteur PACM. Pendant l'assemblage du réacteur PACM, des joints en caoutchouc et en parafilm ont été utilisés pour éviter les fuites d'eau du côté de la cathode à air et entre les pièces de plexiglas, respectivement. De plus, des trous ont été percés dans tous les réacteurs PACMs pour remplir/vider les réacteurs, ajouter du substrat de NaAc, ou tester le biocapteur PACM avec des polluants, puis fermés avec des embouts amovibles en silicone.

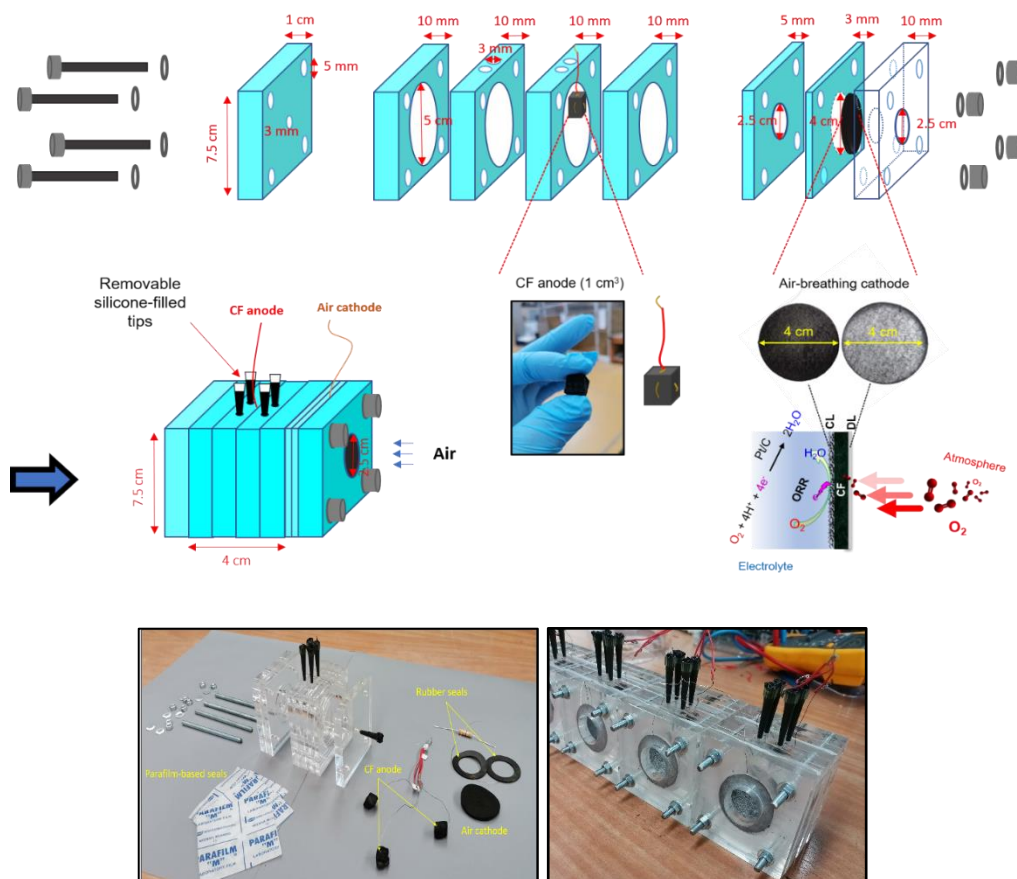


Figure VI-2 : Illustration schématique des composants utilisés pour la construction du biocapteur PACM et photos des pièces utilisées dans l'assemblage final du biocapteur PACM (à gauche) et formes finales des biocapteurs PACMs à cathode à air à chambre unique équipés d'anodes CF et de cathodes à air après assemblage (à droite).

3. Inoculation et démarrage des PACMs à base de biofilms adaptés aux polluants

Chaque réacteur PACM a été inoculé avec 5 g.L^{-1} de boues de digestion anaérobie dissoutes dans $\sim 80 \text{ mL}$ d'eaux usées fraîches, qui ont été collectées à partir d'un centre de traitement des eaux usées municipal local (Lyon, France) et alimentées avec 10 mM de NaAc comme source de carbone. En plus d'être un inoculum pour les anodes CF, les boues anaérobies ont été utilisées comme source d'EABs. D'autre part, les effluents d'eaux usées, avant de passer dans les

réacteurs PACMs, ont été barbotés avec de l'azote pendant 15 minutes pour éliminer l'oxygène dissous. Ensuite, les réacteurs PACMs ont été remplis à l'aide d'une pompe péristaltique et ont fonctionné en mode batch sous agitation et à température ambiante, comme le montre la **Figure VI-3**. De plus, au point de départ, les réacteurs PACMs ont fonctionné simultanément et ont été soumis à différentes concentrations de polluants (NS ou Pb^{2+}). En effet, les polluants NS et Pb^{2+} ont été présentés séparément dans les réacteurs PACMs à différentes concentrations allant de 0-1 $mg.L^{-1}$. La croissance de biofilms électro-actifs aux anodes des CF pendant le fonctionnement de toutes les PACMs contenant des toxiques permettrait aux biofilms de s'adapter à sa présence. L'anode et la cathode de chaque réacteur PACM ont été connectées à l'aide d'un fil en acier inoxydable à travers une résistance externe de 330 Ω (R_{ext}). De plus, l'utilisation de cette R_{ext} pourrait améliorer la cinétique de croissance du biofilm anodique avec une communauté microbienne riche et diversifiée, et par la suite permettre de capturer l'énergie électrique de sortie pendant le fonctionnement de la PACM [242].

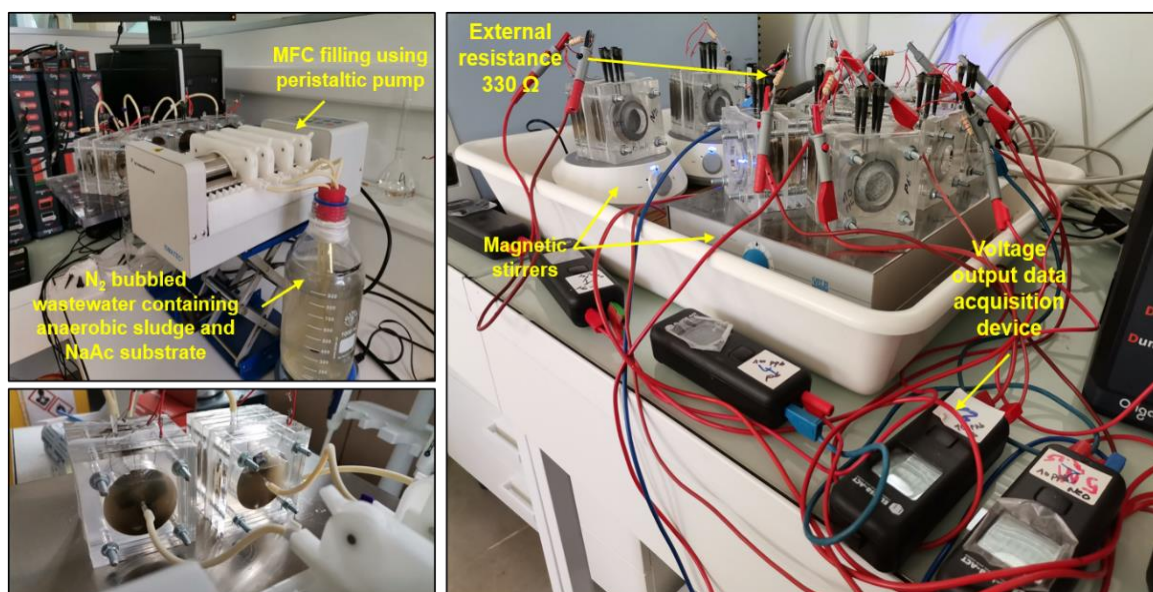


Figure VI-3 : Photos illustrant le remplissage de la PACM avec des eaux usées dégazées contenant des boues anaérobies et du NaAc comme source de carbone, à l'aide d'un pompage péristaltique. Les réacteurs PACMs, au début de l'expérimentation, ont été soumis à différentes concentrations de polluants (Pb^{2+} et NS) pour la croissance/adaptation du biofilm aux polluants.

4. Caractérisation électrochimique

La maturité des biofilms électro-actifs non adaptés et adaptés aux polluants aux anodes des CF a pu être définie lorsqu'une tension de sortie stable a été atteinte dans tous les réacteurs PACMs. À ce niveau, le fonctionnement de la PACM a été changé en mode circuit ouvert et les réacteurs

PACMs ont été reconnectés à un potentiostat (OGS 500 d'Orignalys, Orignalys, Rilleux-La-Pape, France) dans une configuration à deux électrodes. Ensuite, les courbes de polarisation et de densité de puissance de toutes les PACMs à base de biofilms électro-actifs non adaptés et adaptés aux polluants ont été enregistrées la LSV. Les mesures LSV ont été effectuées en balayant les potentiels des valeurs de OCP jusqu'à 0 V à une faible vitesse de 10 mV.s⁻¹. Les courbes de densité de puissance (P, W.m⁻²) ont été obtenues en multipliant la tension de la cellule par la densité de courant (J, A.m⁻²) à l'aide de la formule $P = V \times I/S$, où V et I représentent respectivement la tension et le courant mesurés. Les densités de puissance et de courant maximales ont été normalisées par rapport à la surface géométrique (S) des anodes de CF. En outre, les biofilms non adaptés et adaptés aux polluants (NS et ions Pb²⁺) ont été analysés par la CV dans des configurations à trois électrodes basées sur la PACM, où les anodes CF servaient de WE, les cathodes à air de CE et l'électrode Ag/AgCl maison de RE. L'analyse du biofilm par CV pourrait fournir des informations importantes telles que l'activité bactérienne exoélectrogène [223] et l'effet de la toxicité sur le taux d'EET et/ou la croissance du biofilm anodique/activité électrochimique. En outre, un changement dans le comportement électrochimique des biofilms cultivés sans et avec toxicité pourrait être détecté par CV, ce qui à son tour peut confirmer si la présence de toxicité dans la structure finale des biofilms de colonisation anodique bloque/inhibe leurs activités métaboliques vers le substrat NaAc. Dans tous les réacteurs PACMs, les tests CV ont été réalisés dans la gamme de potentiel de -800 mV à 700 mV (par rapport à Ag/AgCl) en appliquant une vitesse de balayage de 10 mV.s⁻¹.

5. Détection en temps réel de la toxicité dans les eaux usées

Une fois que les biofilms ont atteint leur maturité, ce qui est confirmé par la tension de sortie atteignant une valeur stable, les courbes de puissance et les courbes de la CV, tous les réacteurs PACMs ont été rafraîchis par un nouveau milieu d'eaux usées fraîches contenant seulement 10 mM NaAc et 5 g.L⁻¹ de boues activées. Ensuite, l'anode et la cathode de chaque biocapteur PACM ont été reconnectées à travers une résistance externe (R_{ext}), correspondant à la puissance maximale produite dans chaque biocapteur PACM. La R_{ext} peut être calculée par la formule suivante : $P_{max} = J_{max} \times V = R_{ext} \times J_{max}^2$. Enfin, des chocs sur les biocapteurs PACMs ont été réalisés en injectant, par le trou situé sur le dessus des PACMs, différentes concentrations de toxicité à l'aide d'une seringue (**Figure VI-4**). Ensuite, le changement de la tension de sortie de chaque biocapteur PACM vers les chocs de toxicité ciblés a été examiné en fonction du temps par un instrument d'enregistrement de données.



Figure VI-4 : Injection du polluant ciblé (NS ou ions Pb^{2+}) dans le biocapteur PACM contenant une solution d'eau usée fraîche avec 10 mM de NaAc.

III. Résultats et discussion

1. Effet de la toxicité sur la croissance du biofilm et sur la production d'électricité

Comme discuté précédemment, un total de 8 PACMs ont été remplis, alimentés avec un substrat NaAc 10 mM, et ont été testés, dont 4 réacteurs PACMs sous 4 concentrations différentes d'antibiotique NS dans la gamme $0.01-1 \text{ mg.L}^{-1}$ tandis que les autres ont été testés avec des ions Pb^{2+} en utilisant une gamme de concentration similaire. La **figure VI-5A** et la **figure VI-5B** montrent les tensions de sortie de toutes les PACMs enregistrées pendant 22 jours de fonctionnement à l'aide de systèmes de diagraphie, qui ont été placés entre la cathode et l'anode de chaque PACM à travers une résistance de 330Ω . En effet, les tensions de sortie produites par les PACMs peuvent fournir des données sur la cinétique de croissance du biofilm anodique et sa maturité [241,242] sur les anodes des CF sans et en présence de diverses concentrations de toxicité (ions NS et Pb^{2+}). Comme on peut le voir dans les courbes tension-temps, après presque 7 jours de fonctionnement, la valeur de la tension de sortie de toutes les PACMs s'est stabilisée et a fluctué entre 300 et 360 mV pour les NS et s'est presque rappelée stable autour de 325 mV pour les ions Pb^{2+} . Cela pourrait indiquer que les biofilms ont atteint leur maturité. Ces résultats, obtenus par la conception actuelle, étaient cohérents avec ceux obtenus avec la PACM traditionnelle à cathode d'air à chambre unique de type bouteille (voir notre chapitre précédent). Une tension de sortie stable fournie par toutes les PACMs, indique que la croissance des biofilms anodiques sans et avec polluants (NS ou ions Pb^{2+}) peut avoir la même cinétique. Par conséquent, la toxicité présentée pendant la croissance du biofilm sur la surface de l'anode n'a pas affecté l'enrichissement des bactéries électrochimiquement actives vers les anodes. De plus, pendant la maturité du biofilm et lorsque les tensions de sortie des PACMs étaient stables, les courbes de polarisation et de densité de puissance de toutes les PACMs ont été réalisées

avec un LSV à 10 mV.s^{-1} . Les mesures de LSV ont été effectuées le 11^{ème} jour après le fonctionnement de la PACM en connectant la cathode et l'anode de chaque PACM à un potentiostat dans une configuration à deux électrodes. La **Figure VI-5C** et la **Figure VI-5D** montrent les courbes de polarisation et de densité de puissance obtenues dans des PACMs non adaptées à base de biofilm et adaptées à différentes concentrations de NS et d'ions Pb^{2+} , respectivement. Comme on peut le voir sur la **Figure VI-5C**, lorsque la concentration de l'antibiotique NS utilisé pendant la croissance du biofilm augmente de 0 à $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$, les performances électriques des PACMs diminuent proportionnellement. Ceci est certainement dû à la présence de l'antibiotique NS, qui peut inhiber l'activité métabolique des bactéries électrogènes à l'anode de la CF et ralentir la cinétique de consommation du substrat NaAc. Jusqu'à 1 mg.L^{-1} de NS a entraîné une ré-augmentation de la puissance maximale et des densités de courant de la PACM. Cela indique qu'à cette concentration, le NS peut être biodégradé après le fonctionnement de la PACM et/ou utilisé comme source de carbone [92,245].

Contrairement à l'antibiotique NS, la valeur de la densité de puissance maximale de toutes les PACMs reste presque stable dans toute la gamme de concentration des ions Pb^{2+} utilisés, comme le montre la **Figure VI-5D**. En revanche, la densité de courant de sortie correspondante diminue avec l'augmentation de la concentration en ions Pb^{2+} . Ceci est dû au fait que les ions Pb^{2+} pourraient en effet empêcher/inhiber le mode de transport de masse du combustible vers le biofilm anodique tout en maintenant les mêmes performances en termes de production d'énergie.

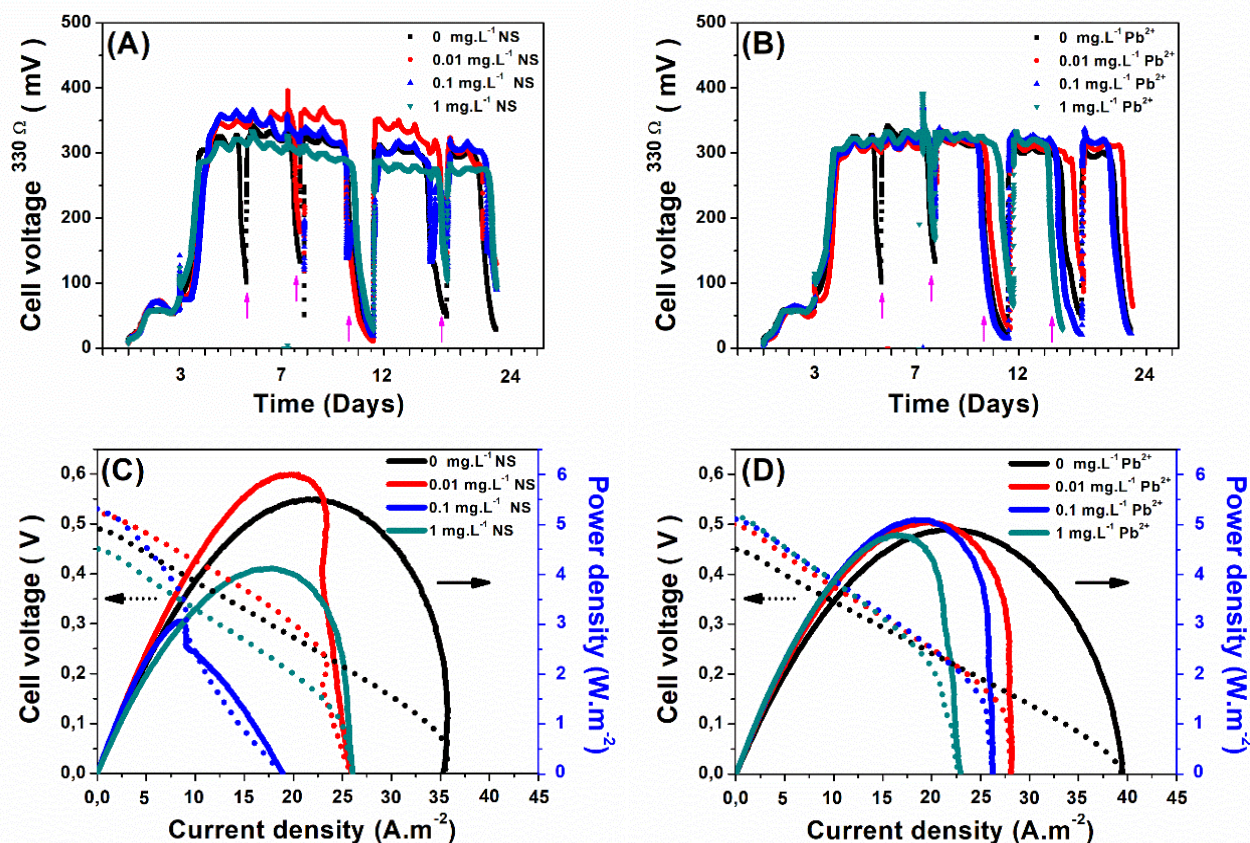


Figure VI-5 : Les tensions de sortie produites pendant la croissance du biofilm sur les anodes de CF dans des PACMs fonctionnant séparément sans et avec différentes concentrations (A) d'antibiotique NS et (B) d'ions Pb²⁺. Les flèches roses représentent l'injection de 10 mM NaAc dans le milieu. L'anode et la cathode de chaque système PACM ont été connectées via un circuit externe à travers une résistance de 330 Ω. Les courbes de polarisation et de densité de puissance des PACMs à base de biofilms matures non adaptés et adaptés à différentes concentrations de (C) antibiotique NS ou (D) ions Pb²⁺ ont été enregistrées par LSV. Le biofilm sur l'anode CF dans tous les réacteurs PACMs a atteint sa maturité après 11 jours de fonctionnement de la PACM. Vitesse de balayage 10 mV.s⁻¹.

2. Électro-activité d'un biofilm mature adapté à différentes concentrations de toxicité

Il est connu que la CV est un outil puissant pour étudier et caractériser les interactions de transfert d'électrons entre les bactéries électrogènes ou les biofilms anodiques et les anodes de PACM [255]. De plus, des tests CV ont été réalisés dans des PACMs afin de mieux évaluer l'effet de la toxicité sur la croissance et l'électro-activité des biofilms anodiques. Un balayage cyclique du potentiel a donc été appliqué au biofilm anodique contre une troisième électrode Ag/AgCl, appelée électrode de référence (ER), avec une vitesse de balayage de 10 mV.s⁻¹. Dans ce cas, une disposition différente des électrodes a été appliquée pour réaliser ces tests, ce qui a nécessité l'utilisation d'une ER externe, comme le montre la **Figure VI-6**.

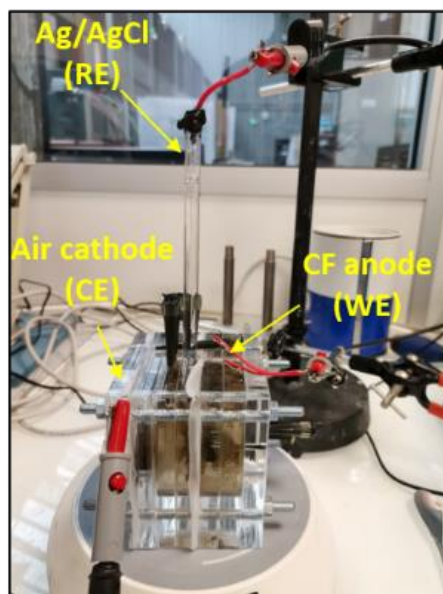


Figure VI-6 : Configuration à trois électrodes basées sur la PACM utilisée pour les expériences de la CV.

L'activité électrochimique à différentes périodes de croissance du biofilm sans et avec polluants (ions NS ou Pb^{2+}) a été examinée par la CV, comme illustré dans **la Figure VI-S1** et **la Figure VI-S2**. Il est à noter que les tests de CV ont été réalisés dans les mêmes effluents où les biofilms se développaient en présence de 10 mM de NaAc et de différentes concentrations du modèle de toxicité. En effet, l'enregistrement des tests CV pendant la croissance du biofilm permet d'obtenir des informations pertinentes sur le mécanisme de transfert anodique d'électrons et le type de communauté bactérienne impliquée dans les PACMs [255]. Pour les deux modèles de toxicité utilisés, aucun pic redox n'a été observé dans la gamme de potentiel sélectionnée (-0,8 V à +0,7 V) après 3 jours de fonctionnement de la PACM. Cela peut suggérer que les biofilms électro-actifs ne se sont pas encore formés sur la surface des anodes. Cependant, après une semaine, les voltammogrammes cycliques des biofilms anodiques formés sans et avec le modèle de toxicité, présentaient des pics faradiques situés à environ -211 mV par rapport à Ag/AgCl. Ces pics typiques des biofilms anodiques pourraient définir leur comportement électrochimique et le taux/mécanisme de transfert d'électrons des processus de conversion bio-électro-catalytique du substrat [255]. Jusqu'à 11 jours de fonctionnement de la PACM, des profils de voltammogrammes similaires ont été obtenus, indiquant que les biofilms avaient atteint leur maturité. Ces résultats étaient cohérents avec ceux des courbes tension-temps (**Figure VI-5**) où des tensions de sortie stables ont été obtenues à cette durée. La **Figure VI-7A** et la **Figure VI-7B** montrent les comportements électrochimiques des biofilms matures formés sans et en présence de diverses concentrations du modèle de toxicité. Comme on peut

le voir sur la **Figure VI-7A**, l'électro-activité des biofilms formés avec l'antibiotique NS a diminué dans la plage de 0 mg. L⁻¹ à 0,1 mg. L⁻¹ et s'est à nouveau améliorée au-delà de cette plage (1 mg. L⁻¹). Ce comportement était cohérent avec celui montré dans la **Figure VI-5C**. D'autre part, la **Figure VI-7B** montre que l'électro-activité des biofilms a diminué dans toute la gamme de concentration sélectionnée des ions Pb²⁺ (de 0 à 1 mg. L⁻¹), ce qui confirme également les résultats montrés dans la **Figure VI-5D**.

Selon les résultats obtenus, on peut conclure que la présence d'ions Pb²⁺ pendant la croissance du biofilm a entravé la réaction de conversion bio-électro-catalytique du substrat NaAc. Néanmoins, la densité maximale de puissance générée a été légèrement affectée par la présence de ce modèle de toxicité. Au contraire, la gamme inférieure de concentration d'antibiotique NS (0-0,01 mg. L⁻¹) avait un effet significatif à la fois sur la génération de puissance et sur la densité de courant de sortie dans les PACMs.

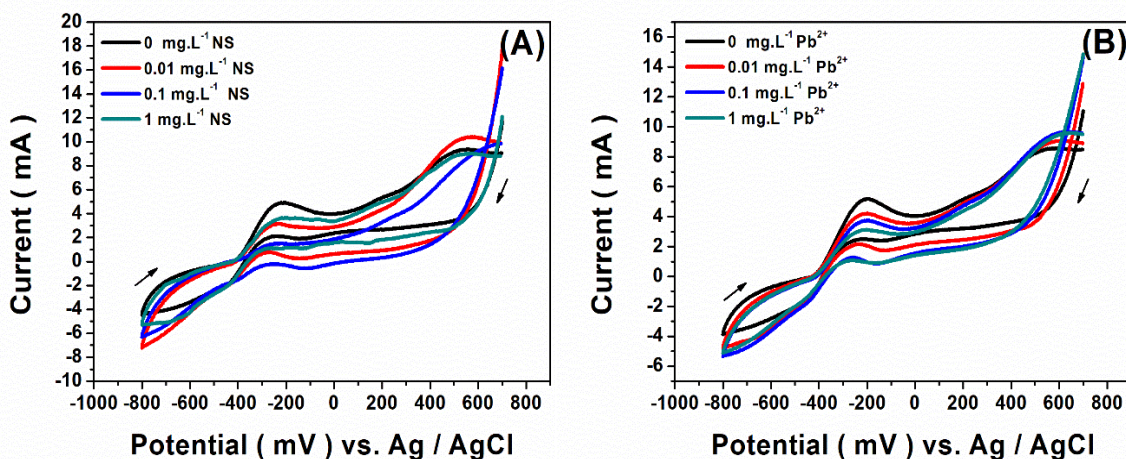


Figure VI-7 : Courbes de CV sur des anodes de CF décrivant l'activités électrochimiques de biofilms matures non adaptés et adaptés à diverses concentrations (0, 0.01, 0.1, et 1 mg. L⁻¹) de (A) antibiotique NS ou (B) ions Pb²⁺ avec une source de carbone NaAc 10 mM. Les CV des biofilms électro-actifs sur les anodes de CF ont été réalisés 11 jours après le fonctionnement de la PACM (maturité du biofilm). Vitesse de balayage 10 mV.s⁻¹.

3. Effet de la salinité sur la performance de la PACM

Une fois que les biofilms électro-actifs formés sans et en présence de toxicité, sont parvenus à maturation et à une puissance électrique maximale stable générée par les PACMs, la solution entière a été remplacée par un milieu frais exempt d'oxygène. Une pompe péristaltique à têtes multiples a été utilisée pour vider et remplir les réacteurs PACMs sans les ouvrir afin d'éviter

la perturbation du biofilm anodique. Le nouveau milieu ne contenait que des boues activées déshydratées et du substrat NaAc.

La salinité de l'environnement a été considérée comme l'un des paramètres les plus importants affectant la sensibilité du biocapteur basé sur la PACM ainsi que la conductivité du milieu [256]. Par conséquent, l'effet de la salinité sur le courant de sortie des PACMs dans lesquelles des biofilms anodiques étaient déjà formés sans et en présence de toxicité (ions NS ou Pb^{2+}) a été étudié. Dans ce contexte, les bioréacteurs PACMs ont été remis en service avec le milieu frais sans O_2 jusqu'à ce que les tensions de sortie aux bornes de résistances externes de 330Ω soient stables. Par la suite, une forte concentration de 60 mM Na^+ , Cl^- correspondant à $\sigma \approx 7 \text{ mS.cm}^{-2}$ a été injectée dans tous les PACMs à l'aide d'une seringue par le biais du trou situé au sommet des bioréacteurs. En effet, la concentration choisie était bien inférieure à celle tolérée dans les PACMs avec des eaux usées domestiques comme inoculum pour ne pas provoquer d'effets néfastes sur la physiologie du biofilm [257,258].

Les **Figures VI-8A** et **VI-8B** illustrent l'effet de l'ajout de NaCl sur les courants de sortie produits par les PACMs à base de biofilm adaptées à différentes concentrations d'antibiotique NS et d'ions Pb^{2+} , respectivement. Ainsi, le courant de sortie maximal s'est amélioré de manière significative d'environ 243 à $378 \mu\text{A}$ lorsque 60 mM de Na^+ , Cl^- a été ajouté aux PACMs à base de biofilm formées avec différentes concentrations de NS. D'autre part, dans les PACMs à base de biofilm formées avec différentes concentrations d'ions Pb^{2+} , la sortie de courant maximale a augmenté d'environ 239 à $310 \mu\text{A}$. Il faut noter que toutes les courbes courant-temps ont montré des profils presque similaires après l'ajout de sel NaCl, ce qui indique que les biocapteurs PACMs à base de biofilm non adaptés ou adaptés à un modèle de toxicité pourraient fournir une réponse similaire vis-à-vis du sel NaCl. Par ailleurs, le processus d'adaptation du biofilm à la toxicité n'a pas eu d'impact sur la réponse du biocapteur à base de PACM au sel NaCl par rapport aux biocapteurs non adaptés. Par conséquent, pour toute application ultérieure de ces systèmes bio-électro-chimiques dans la biodétection/surveillance de modèles de toxicité sélectionnés, ce paramètre de salinité doit être contrôlé. De même, la réponse du biocapteur PACM ne doit pas être dépendante du substrat NaAc. Ainsi, lors de la biodétection de la toxicité, les biocapteurs PACMs devraient être à leur maximum indépendamment des concentrations optimales de substrat NaAc et de sel NaCl.

Comme le montre la **Figure VI-S3**, des courbes de CV ont également été enregistrées pour étudier l'effet de la salinité sur l'activité électrochimique des biofilms anodiques matures. Le même système à trois électrodes (**Figure VI-6**) a été utilisé pour effectuer des mesures CV en

balayant le potentiel de -1 V à +0,7 V par rapport à Ag/AgCl avec un taux de balayage de 10 mV.s⁻¹. Les résultats ont montré qu'une amélioration remarquable des activités électrochimiques des biofilms anodiques a été trouvée après l'ajout du sel NaCl. L'ajout de 60 mM (Na⁺, Cl⁻) a permis un transfert rapide et réversible d'électrons extracellulaires entre les biofilms anodiques et les anodes CF.

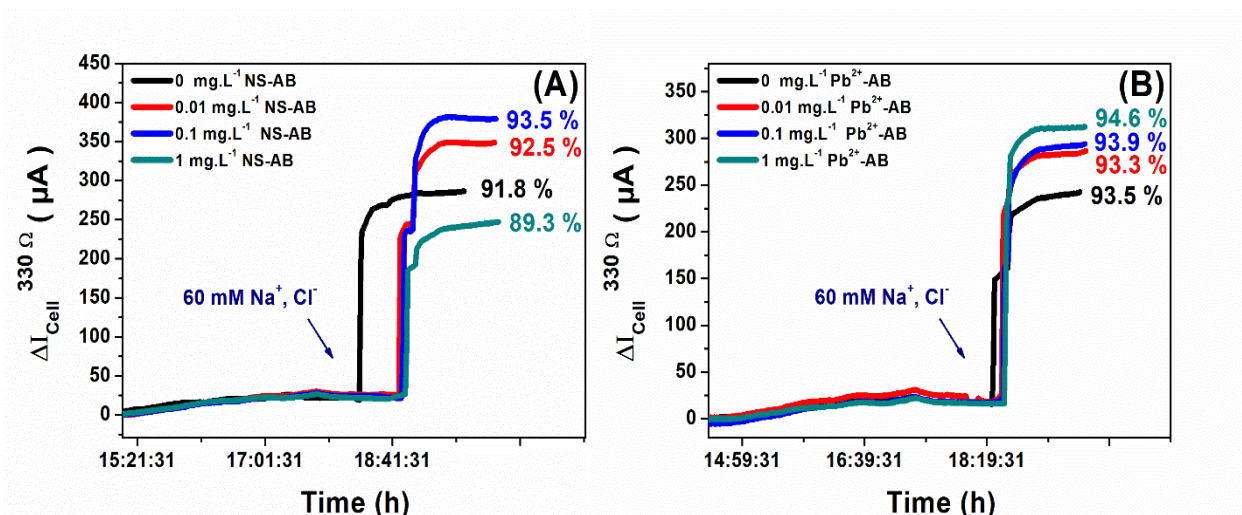


Figure VI-8 : Effet de 60 mM (Na⁺, Cl⁻), $\sigma \approx 7$ mS.cm⁻², sur les courants de sortie des PACM à base de biofilms non adaptés et adaptés à différentes concentrations de toxicité : (A) antibiotique NS et (B) ions Pb²⁺. Ces expériences ont été réalisées après le processus de maturation/adaptation des biofilms dans un milieu frais avec comme substrat uniquement du NaAc.

4. Réponse du biocapteur à base de PACM à la toxicité

Après la réussite du fonctionnement de PACM à base de biofilms électro-actifs formés sans et avec diverses teneurs en toxicités et un signal de tension de sortie stable, les réacteurs PACMs ont été testés comme biocapteurs auto-alimentés pour la détection de polluants dans les eaux usées. En effet, les modes de contrôle pourraient affecter les performances de la PACM telles que sa sensibilité, sa gamme dynamique ou sa récupération, et ses temps de réponse. D'une part, l'utilisation d'une résistance externe fixe (ER) permet de suivre la chute de tension à travers la résistance sans avoir recours à un potentiostat, une alimentation externe ou une électrode de référence, ce qui réduit les coûts. En outre, pour la surveillance sur site des chocs de toxicité dans les eaux usées, ce mode pourrait être utile, car il peut fournir une alerte précoce au personnel de la STEP afin qu'il puisse prendre des décisions et des précautions en temps voulu [113,116].

En premier lieu, les chambres de PACM ont été remplies avec une solution fraîche de milieu comprenant des boues activées, un substrat de 10 mM NaAc, et 60 mM Na⁺, Cl⁻. Lorsque des

signaux de tension de sortie stables ont été obtenus, les courbes de polarisation et de densité de puissance ont été obtenues par LSV à un taux de balayage de 10 mV.s^{-1} pour déterminer les densités de puissance maximales de toutes les PACMs. Par la suite, l'anode et la cathode de chaque biocapteur PACM ont été reconnectées à travers une nouvelle résistance externe de 270Ω . Cette nouvelle résistance a été choisie comme celle correspondant à la sortie de densité de puissance maximale dans chaque PACM, qui a été calculée à partir des courbes de polarisation selon la formule suivante : $P_{\text{max}} = J_{\text{max}} \times V = R_{\text{ext}} \times J_{\text{max}}^2$. Dans les conditions optimales, **les Figures VI-9A et VI-9B** montrent les changements temporels des courants de sortie des biocapteurs PACMs basés sur des biofilms électro-actifs matures non adaptés et adaptés à 1 mg.L^{-1} de NS ou d'ions Pb^{2+} . Les courants de sortie ont été calculés selon la loi d'Ohm, $I = V / R_{\text{ext}}$. Les biofilms ont ensuite été soumis à des additions successives de NS dans la gamme de concentration de $0,01\text{-}20 \text{ mg.L}^{-1}$ et de Pb^{2+} dans la gamme de concentration de $0,01\text{-}5 \text{ mg.L}^{-1}$ en utilisant une seringue.

Comme on peut le voir clairement pour les chocs d'ions NS et Pb^{2+} , les réponses des biofilms non adaptés (courbes noires) à l'ajout de toxicité ont montré des profils presque similaires. L'ajout d'un micropolluant (NS ou Pb^{2+}) conduit à une chute similaire du courant de sortie de la PACM. Cela prouve donc que les biofilms non adaptés peuvent répondre à une large gamme de polluants, fournissant une information collective de la toxicité globale qui peut être attendue et inattendue (ou même inconnue) dans un échantillon réel. Ce résultat est en accord avec les études rapportées précédemment, qui décrivaient que les biofilms non-adaptés ne pouvaient pas identifier spécifiquement un tel choc toxique [116]. En outre, pendant les chocs toxiques dans les biocapteurs PACMs à base de biofilms anodiques non adaptés, une diminution rapide du courant de sortie a été obtenue après chaque ajout de produit toxique avant son retour à une nouvelle ligne de base plus élevée. En d'autres termes, une augmentation de la ligne de base a également été observée après chaque choc toxique.

Ce changement de base était significatif aux faibles concentrations injectées jusqu'à devenir léger aux concentrations plus élevées (flèches bleues). Ces résultats sont probablement dus au fait qu'une très faible concentration de polluant utilisée était insuffisante pour supprimer l'ensemble de la charge bactérienne. De plus, l'augmentation de la ligne de base lors de l'ajout de faibles quantités de substances toxiques pourrait être due au fait que la toxicité à ce stade de concentration stimule davantage l'activité bactérienne pour produire de l'énergie. Au contraire, les biocapteurs PACMs à base de biofilm anodique adaptés à 1 mg.L^{-1} d'ions NS ou Pb^{2+} ont montré des profils de courant de sortie PACM différents pendant les chocs de toxicité (courbes

rouges). En effet, la production de courant obtenue avec le biocapteur PACM basé sur le biofilm adapté au NS était inférieure à celle du biocapteur non adapté pendant les chocs de NS. Ce résultat pourrait prouver que le biofilm anodique acclimaté et formé avec 1 mg.L^{-1} de NS a développé une résistance bactérienne aux chocs de NS. Contrairement aux chocs de NS, les chutes du courant de sortie pendant les chocs de Pb^{2+} du biocapteur PACM basé sur le biofilm électro-actif adapté au Pb^{2+} à travers la résistance étaient plus élevées que celles fournies par le PACM non adapté. Ces résultats peuvent prouver que l'adaptation du biofilm anodique aux ions Pb^{2+} a amélioré la sensibilité du biocapteur PACM pour la biodétection du Pb^{2+} dans les eaux usées.

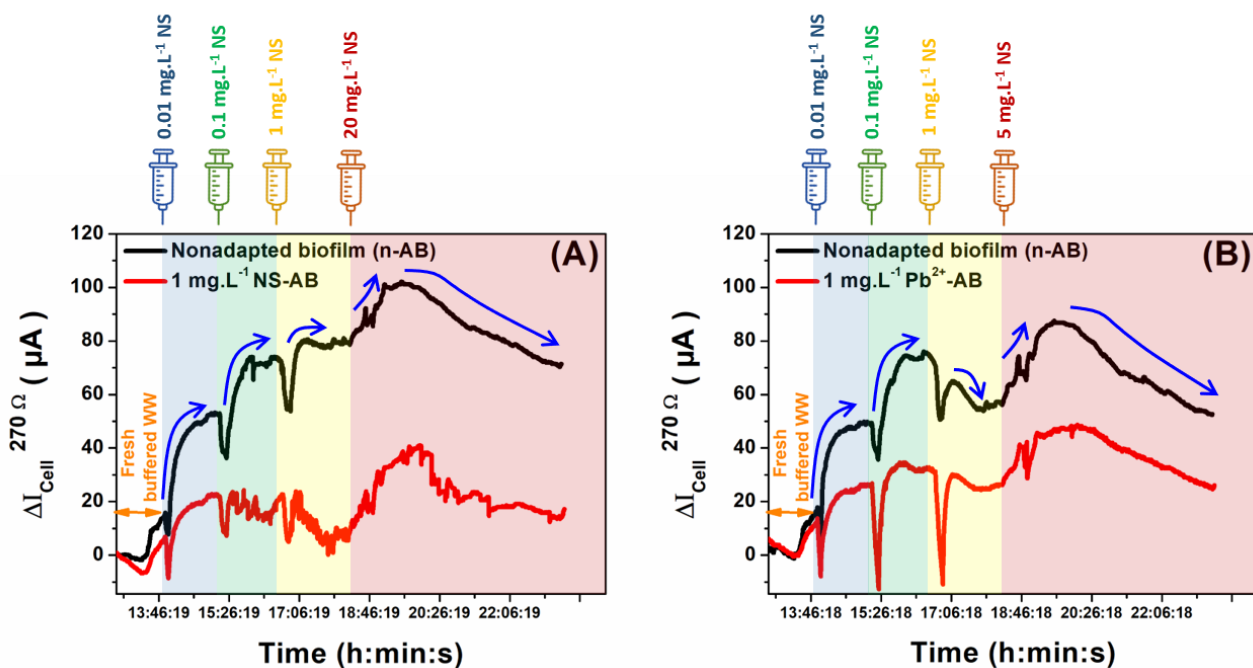


Figure VI-9 : Changement dans les courants de sortie des PACMs à base de biofilms électro-actifs matures non adaptés (**ligne noire**) et adaptés (**ligne rouge**) à 1 mg.L^{-1} de NS ou d'ions Pb^{2+} dans des eaux usées fraîches tamponnées avec seulement 60 mM (Na^+ , Cl^-), $\sigma \approx 7 \text{ mS.cm}^{-2}$, et 10 mM NaAc . Les biofilms ont été mis au défi par des additions successives de (A) NS dans une gamme de concentration de $0,01\text{-}20 \text{ mg.L}^{-1}$ et (B) Pb^{2+} dans une gamme de concentration de $0,01\text{-}5 \text{ mg.L}^{-1}$.

Par conséquent, les biocapteurs PACMs basés sur des biofilms non adaptés ont fourni des profils courant-temps similaires pour les deux chocs (NS et les ions Pb^{2+}). Cependant, des profils courant-temps différents ont été obtenus avec les biocapteurs PACMs basés sur des biofilms adaptés aux ions Pb^{2+} et au NS. Par ailleurs, comme indiqué précédemment dans la **Figure VI-8** pour le biofilm anodique non adapté et adapté à la toxicité, les mêmes réponses et profils courant-temps ont été obtenus pour le NaCl avec une bonne reproductibilité. On peut

donc conclure que le processus d'adaptation du biofilm anodique au modèle de toxicité n'a aucun effet sur la sensibilité et la sélectivité vis-à-vis du sel NaCl. D'autre part, des profils courant-temps différents et caractéristiques peuvent être générés lors des chocs de toxicité en adaptant simplement le biofilm anodique à cette toxicité ciblée. Sur la base de ces profils, la réponse du biocapteur à un tel polluant serait facilement distinguée et donc la spécificité/sélectivité du biocapteur serait également améliorée. Enfin, le concept d'acclimatation/adaptation de l'EAB aux polluants peut être exploité dans une approche de détection différentielle pour le développement de biocapteurs non seulement pour surveiller la toxicité globale des contaminants environnementaux mais aussi pour distinguer différents analytes dans des solutions complexes.

IV. Conclusions

Pour conclure, la spécificité et la sensibilité des biocapteurs basés sur la PACM ont été améliorées en utilisant des biofilms adaptés à la toxicité par rapport aux biofilms non adaptés. Bien que l'électro-activité des biofilms adaptés aux ions Pb^{2+} à 1 mg. L^{-1} soit inférieure à celle des biofilms non adaptés, les chocs d'ions Pb^{2+} dans la gamme de concentration de $0,01\text{-}5 \text{ mg. L}^{-1}$ ont présenté des chutes significatives du courant de sortie du biocapteur à base de PACM. Ces résultats peuvent prouver que l'adaptation du biofilm anodique aux ions Pb^{2+} a amélioré la sensibilité du biocapteur PACM pour la biodétection du Pb^{2+} dans les eaux usées. En revanche, les chutes de courant obtenues avec le biocapteur basé sur le biofilm adapté aux NS étaient inférieures à celles du biocapteur non adapté pendant les chocs des NS. Ces résultats pourraient prouver que le biofilm anodique acclimaté et formé avec 1 mg.L^{-1} de NS a développé une résistance bactérienne aux chocs de NS. Ainsi, le concept d'adaptation des bactéries au polluant peut être exploité dans une approche de détection différentielle pour le développement de biocapteurs, non seulement pour surveiller la toxicité globale des contaminants environnementaux, mais aussi pour distinguer les différents analytes dans des matrices complexes. Enfin, pour toute autre application de ces systèmes bio-électro-chimiques dans la biodétection/surveillance de modèles de toxicité sélectionnés dans les eaux usées, le signal de sortie ne doit pas dépendre du paramètre de salinité, ce qui doit être vérifié avant de détecter la biotoxicité.

CONCLUSION GÉNÉRALE

À travers cette thèse, des catalyseurs abiotiques à base de palladium et d'or visant à remplacer les enzymes naturelles coûteuses ont été proposés. Une méthode électrochimique simple, rapide et rentable a été utilisée pour déposer les catalyseurs abiotiques sur la surface des électrodes sérigraphiées modifiées avec des nanotubes de carbone (CNT). Les CNT ont été utilisés comme matériaux supports pour la construction des catalyseurs et l'amélioration du transfert d'électrons à l'électrode. Les résultats obtenus ont montré que la forme et la taille des catalyseurs métalliques ont un effet significatif sur l'activité électro-catalytique envers la réaction d'oxydation de glucose (ROG) à pH neutre. Et grâce aux propriétés intrinsèques de chaque catalyseur métallique individuel, les deux catalyseurs Pd et Au ont montré leur effet synergique vis-à-vis de la ROG. Le système bimétallique Pd-Au a montré d'excellentes performances analytiques, notamment une sensibilité élevée de $127 \pm 12,9 \mu\text{A} \cdot \text{mM}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ avec un RSD % de 10,9 et une large gamme linéaire de 1-41 mM de glucose. Par la suite, ce système métallique binaire (Pd-Au) avec une nanostructure poreuse en forme de chou-fleur a été choisi comme matériau d'anode dans une pile à glucose équipée d'une cathode à air. La technologie des cathodes à air, développée dans ce travail, a été utilisée pour la première fois dans le secteur des piles non enzymatiques à glucose (n-EFC). Une architecture prometteuse de n-EFC sans membrane à base de CA a permis la production d'une densité de puissance maximale stable à pH neutre et proportionnelle à la concentration de glucose. Avec la technologie des CA, il n'est pas nécessaire d'avoir des conditions de saturation en air pour faire fonctionner la n-EFC glucose- O_2 . Finalement, la caractérisation électrique du n-EFC alimenté avec 20 mM de glucose a montré une puissance maximale de $129 \pm 11 \mu\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$, une densité de courant de $600 \pm 39 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ avec et un potentiel de circuit ouvert de 0,56 V.

Cette thèse visait aussi le développement et l'optimisation de nouvelles PACMs pour la production d'énergie électrique à partir des eaux usées et exploiter cette énergie pour la détection des micropolluants dans les eaux usées. En d'autres termes, une PACM qui assure une production maximale d'énergie sera utilisée comme biocapteur auto-alimenté pour détecter en temps réel la biotoxicité dans les eaux usées. A cette fin, l'optimisation de certains paramètres de fonctionnement est essentielle pour obtenir une sensibilité élevée des biocapteurs basés sur la PACM. Premièrement, l'anode poreuse 3D de CF vierge a été soumise à différents modes de traitement, y compris le traitement acide et thermique ainsi que l'enrobage avec des nanofibres de carbone hautement conductrices. Seule l'anode CF vierge offre de grandes perspectives pour améliorer la puissance de sortie des PACM avec des coûts de matériaux réduits. Cela serait avantageux pour une application réelle à grande échelle des PACMs.

Ces anodes ont ensuite été utilisées dans une architecture innovante des PACMs, fabriquée au laboratoire Ampère, pour étudier le matériau de la cathode. Aussi, une nouvelle stratégie de fabrication de cathodes à air a été proposée, basée sur l'utilisation d'un spray PTFE pour élaborer des couches de diffusion d'air sans carbone. Avec cette nouvelle architecture de PACM, on peut avec un seul réacteur de tirer beaucoup d'informations notamment de : (1) caractériser différents matériaux cathodiques au moment de la maturation du biofilm et en temps réel sans endommager ou perturber le biofilm développé à l'anode ; (2) Optimiser différents paramètres (distance inter-électrodes, nombre d'anodes et de cathodes, etc.) avec un seul réacteur et avec le même biofilm.

Finalement, sous les conditions optimales du matériau cathodique et anodique, des biocapteurs auto-alimentés basés sur les PACMs ont été proposés pour la détection de la biotoxicité dans les eaux usées. La sélectivité et la sensibilité des biocapteurs ont été améliorées en adaptant les biofilms anodiques au polluant ciblé. Le sulfate de néomycine (NS) et les ions Pb^{2+} ont été utilisés comme modèles de biotoxicité. Ces résultats montrent que les biofilms adaptés aux polluants pourraient être une nouvelle approche pour améliorer la spécificité des biocapteurs basés sur les PACMs.

Perspectives

Ces dernières années ont été marquées par de grandes avancées dans le développement de capteurs électrochimiques basés sur d'EABs pour la surveillance de la toxicité. Bien qu'elles aient attiré l'attention et que des expériences intensives aient été menées, elles souffrent d'un manque de sélectivité et de spécificité dans la détection des composés toxiques. Pour surmonter cette limite, les futurs travaux de recherche devraient se concentrer sur de nouvelles stratégies permettant d'identifier la nature des polluants ainsi que leur origine. Un défi majeur pour le développement de ces capteurs est d'améliorer leur spécificité en développant des EABs capables de distinguer différents polluants toxiques, dans des environnements simples ou complexes. Des travaux récents ont été menés dans ce sens, soit en utilisant une seule souche de bactéries naturelles, soit en modifiant génétiquement des bactéries afin de rendre la souche sensible à un composé toxique. Le principal inconvénient de ces stratégies est la complexité et le coût qu'implique la culture d'une population pure de bactéries ou leur modification génétique. Les futures études de recherche doivent évaluer les performances des capteurs basés sur l'EAB pour la surveillance sur le terrain dans des environnements complexes. Il faut donc s'efforcer d'améliorer les performances des capteurs à base d'EAB et d'atteindre des limites de détection qui présentent un intérêt pratique.

Bien que la détection de l'antibiotique sulfate de néomycine à l'aide de biocapteurs basés sur l'EAB ait été réalisée dans cette thèse, une approche d'analyse différentielle (AAD) basée sur la différence des réponses des biocapteurs à biofilms adaptés et non adaptés aux micropolluants doit être soulevée pour détecter spécifiquement l'analyte cible. À l'avenir, nous nous attacherons également à tester d'autres polluants tels que :

- Les métaux lourds les plus toxiques ;
- Les antibiotiques largement utilisés ;
- Les pesticides/herbicides les plus toxiques et les plus persistants dans l'environnement.

Références

1. Lior, N. Energy Resources and Use: The Present Situation and Possible Paths to the Future. *Energy* **2008**, *33*, 842–857.
2. Destek, M.A.; Aslan, A. Renewable and Non-Renewable Energy Consumption and Economic Growth in Emerging Economies: Evidence from Bootstrap Panel Causality. *Renewable Energy* **2017**, *111*, 757–763.
3. Lewis, N.S.; Nocera, D.G. Powering the Planet: Chemical Challenges in Solar Energy Utilization. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2006**, *103*, 15729–15735.
4. BP (2017) Energy Outlook 2017. [http://www.Bp.Com/](http://www.bp.com/). Accessed 17 Aug 2017 - Rechercher Available online: [https://www.bing.com/search?q=BP+\(2017\)+Energy+outlook+2017.+http%3A%2F%2Fwww.bp.com%2F.+Accessed+17+Aug+2017&cvid=afe16d3f20684233a7f28b272949cb53&aqs=edge.e..69i57j69i60.936j0j4&FORM=ANAB01&PC=HCTS](https://www.bing.com/search?q=BP+(2017)+Energy+outlook+2017.+http%3A%2F%2Fwww.bp.com%2F.+Accessed+17+Aug+2017&cvid=afe16d3f20684233a7f28b272949cb53&aqs=edge.e..69i57j69i60.936j0j4&FORM=ANAB01&PC=HCTS) (accessed on 10 June 2022).
5. BP (2016) Statistical Review of World Energy 2016. [http://www.Bp.Com/](http://www.bp.com/). Accessed 17 Aug 2017 - Rechercher Available online: [https://www.bing.com/search?q=BP+\(2016\)+Statistical+review+of+world+energy+2016.+http%3A%2F%2Fwww.bp.com%2F.+Accessed+17+Aug+2017&cvid=c17622c1680f476f91798dc3b642a28f&aqs=edge..69i57.788j0j4&FORM=ANAB01&PC=HCTS](https://www.bing.com/search?q=BP+(2016)+Statistical+review+of+world+energy+2016.+http%3A%2F%2Fwww.bp.com%2F.+Accessed+17+Aug+2017&cvid=c17622c1680f476f91798dc3b642a28f&aqs=edge..69i57.788j0j4&FORM=ANAB01&PC=HCTS) (accessed on 10 June 2022).
6. Akay, R.G.; Yurtcan, A.B. *Direct Liquid Fuel Cells: Fundamentals, Advances and Future*; Academic Press, 2020;
7. Khan, M.D.; Khan, N.; Sultana, S.; Joshi, R.; Ahmed, S.; Yu, E.; Scott, K.; Ahmad, A.; Khan, M.Z. Bioelectrochemical Conversion of Waste to Energy Using Microbial Fuel Cell Technology. *Process Biochemistry* **2017**, *57*, 141–158.
8. Conti, J.; Holtberg, P.; Diefenderfer, J.; LaRose, A.; Turnure, J.T.; Westfall, L. *International Energy Outlook 2016 with Projections to 2040*; USDOE Energy Information Administration (EIA), Washington, DC (United States ...), 2016;
9. Liao, Q.; Sun, Y.; Huang, Y.; Xia, A.; Fu, Q.; Zhu, X. Simultaneous Enhancement of *Chlorella Vulgaris* Growth and Lipid Accumulation through the Synergy Effect between Light and Nitrate in a Planar Waveguide Flat-Plate Photobioreactor. *Bioresource technology* **2017**, *243*, 528–538.
10. Sharaf, O.Z.; Orhan, M.F. An Overview of Fuel Cell Technology: Fundamentals and Applications. *Renewable and sustainable energy reviews* **2014**, *32*, 810–853.
11. Ong, B.C.; Kamarudin, S.K.; Basri, S. Direct Liquid Fuel Cells: A Review. *International journal of hydrogen energy* **2017**, *42*, 10142–10157.
12. Miesse, C.M.; Jung, W.S.; Jeong, K.-J.; Lee, J.K.; Lee, J.; Han, J.; Yoon, S.P.; Nam, S.W.; Lim, T.-H.; Hong, S.-A. Direct Formic Acid Fuel Cell Portable Power System for the Operation of a Laptop Computer. *Journal of Power Sources* **2006**, *162*, 532–540.
13. Nacef, M.; Affoune, A.M. Comparison between Direct Small Molecular Weight Alcohols Fuel Cells' and Hydrogen Fuel Cell's Parameters at Low and High Temperature. Thermodynamic Study. *International journal of hydrogen energy* **2011**, *36*, 4208–4219.
14. Kamarudin, S.K.; Achmad, F.; Daud, W.R.W. Overview on the Application of Direct Methanol Fuel Cell (DMFC) for Portable Electronic Devices. *International Journal of hydrogen energy* **2009**, *34*, 6902–6916.
15. Ghanam, A.; Haddour, N.; Mohammadi, H.; Amine, A.; Sabac, A.; Buret, F. A Membrane-Less Glucose/O₂ Non-Enzymatic Fuel Cell Based on Bimetallic Pd–Au Nanostructure Anode and Air-Breathing Cathode: Towards Micro-Power Applications at Neutral PH. *Biosensors and Bioelectronics* **2022**, *210*, 114335.
16. Chen, Y.; Ji, W.; Yan, K.; Gao, J.; Zhang, J. Fuel Cell-Based Self-Powered Electrochemical Sensors for Biochemical Detection. *Nano Energy* **2019**, *61*, 173–193.
17. Monier, J.-M.; Niard, L.; Haddour, N.; Allard, B.; Buret, F. Microbial Fuel Cells: From Biomass (Waste) to Electricity. In *Proceedings of the MELECON 2008-The 14th IEEE Mediterranean Electrotechnical Conference; IEEE, 2008; pp. 663–668.*

18. Gude, V.G. Wastewater Treatment in Microbial Fuel Cells—an Overview. *Journal of Cleaner Production* **2016**, *122*, 287–307.
19. Sustarsic, M. Waste Water Treatment: Understanding the Activated Sludge Process. In Proceedings of the Safety in ammonia Plants and related facilities symposium; 2009; pp. 26–29.
20. USEPA Clean Watersheds Needs Survey Overview. **2014**.
21. Gude, V.G. Energy and Water Autarky of Wastewater Treatment and Power Generation Systems. *Renewable and sustainable energy reviews* **2015**, *45*, 52–68.
22. McCarty, P.L.; Bae, J.; Kim, J. Domestic Wastewater Treatment as a Net Energy Producer—Can This Be Achieved? 2011.
23. Carpenter, S.R.; Stanley, E.H.; Vander Zanden, M.J. State of the World’s Freshwater Ecosystems: Physical, Chemical, and Biological Changes. *Annual review of Environment and Resources* **2011**, *36*, 75–99.
24. Li, M.; Zhou, S.; Xu, Y. Performance of Pb (II) Reduction on Different Cathodes of Microbial Electrolysis Cell Driven by Cr (VI)-Reduced Microbial Fuel Cell. *Journal of Power Sources* **2019**, *418*, 1–10.
25. Yang, H.; Zhou, M.; Liu, M.; Yang, W.; Gu, T. Microbial Fuel Cells for Biosensor Applications. *Biotechnology letters* **2015**, *37*, 2357–2364.
26. Schröder, U. From Wastewater to Hydrogen: Biorefineries Based on Microbial Fuel-Cell Technology. *ChemSusChem: Chemistry & Sustainability Energy & Materials* **2008**, *1*, 281–282.
27. Soloveichik, G.L. Liquid Fuel Cells. *Beilstein journal of nanotechnology* **2014**, *5*, 1399–1418.
28. Santiago, Ó.; Navarro, E.; Raso, M.A.; Leo, T.J. Review of Implantable and External Abiotically Catalysed Glucose Fuel Cells and the Differences between Their Membranes and Catalysts. *Applied energy* **2016**, *179*, 497–522.
29. Elouarzaki, K.; Holzinger, M.; Le Goff, A.; They, J.; Marks, R.S.; Cosnier, S. Glucose Fuel Cell Based on Carbon Nanotube-Supported Pyrene–Metalloporphyrin Catalysts. *Journal of Materials Chemistry A* **2016**, *4*, 10635–10640.
30. Elouarzaki, K.; Le Goff, A.; Holzinger, M.; They, J.; Cosnier, S. Electrocatalytic Oxidation of Glucose by Rhodium Porphyrin-Functionalized MWCNT Electrodes: Application to a Fully Molecular Catalyst-Based Glucose/O₂ Fuel Cell. *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134*, 14078–14085.
31. Kim, J.H.; Yoon, C.S. Single-Compartment Abiotic Direct Glucose Fuel Cell Using Pd Nanoparticles Supported on Phospholipid Nanotubes. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2021**, 115736.
32. Antolini, E. External Abiotic Glucose Fuel Cells. *Sustainable Energy & Fuels* **2021**, *5*, 5038–5060.
33. Grove, W.R. XXIV. On Voltaic Series and the Combination of Gases by Platinum. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* **1839**, *14*, 127–130.
34. Schönbein, C.F. X. On the Voltaic Polarization of Certain Solid and Fluid Substances: To the Editors of the Philosophical Magazine and Journal. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* **1839**, *14*, 43–45.
35. Scott, K.; Yu, E.H.; Ghangrekar, M.M.; Erable, B.; Duțeanu, N.M. Biological and Microbial Fuel Cells. **2012**.
36. Barbir, F. *PEM Fuel Cells: Theory and Practice*; Academic press, 2012;
37. Logan, B.E.; Hamelers, B.; Rozendal, R.; Schröder, U.; Keller, J.; Freguia, S.; Aelterman, P.; Verstraete, W.; Rabaey, K. Microbial Fuel Cells: Methodology and Technology. *Environmental science & technology* **2006**, *40*, 5181–5192.
38. Liu, H.; Logan, B.E. Electricity Generation Using an Air-Cathode Single Chamber Microbial Fuel Cell in the Presence and Absence of a Proton Exchange Membrane. *Environmental science & technology* **2004**, *38*, 4040–4046.
39. Piles bactériennes: de l’énergie propre avec de l’eau sale Available online: <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/procedes-chimie-bio-agro-th2/gestion-durable-des-dechets-et-des-polluants-42495210/piles-bacteriennes-de-l-energie-propre-avec-de-l-eau-sale-in406/> (accessed on 15 June 2022).

40. Peera, S.G.; Maiyalagan, T.; Liu, C.; Ashmath, S.; Lee, T.G.; Jiang, Z.; Mao, S. A Review on Carbon and Non-Precious Metal Based Cathode Catalysts in Microbial Fuel Cells. *International Journal of Hydrogen Energy* **2021**, *46*, 3056–3089.
41. Abreu, C. Conception et Optimisation de Piles Enzymatiques Glucose-O₂ Pour La Gestion de Puissance. PhD Thesis, Université de Lyon, 2017.
42. Comtat, M. Quelques Applications Récentes. *L'actualité chimique* **1992**, 115.
43. Szczupak, A.; Halámek, J.; Halámková, L.; Bocharova, V.; Alfonta, L.; Katz, E. Living Battery–Biofuel Cells Operating in Vivo in Clams. *Energy & Environmental Science* **2012**, *5*, 8891–8895.
44. Vincent, K.A.; Parkin, A.; Armstrong, F.A. Investigating and Exploiting the Electrocatalytic Properties of Hydrogenases. *Chemical reviews* **2007**, *107*, 4366–4413.
45. Zhang, J.L.; Wang, Y.H.; Huang, K.; Huang, K.J.; Jiang, H.; Wang, X.M. Enzyme-Based Biofuel Cells for Biosensors and in Vivo Power Supply. *Nano Energy* **2021**, *84*, 105853.
46. Dutta, S.; Patil, R.; Dey, T. Electron Transfer-Driven Single and Multi-Enzyme BioFuel Cells for Self-Powering and Energybioscience. *Nano Energy* **2022**, 107074.
47. Adeel, M.; Rahman, M.M.; Caligiuri, I.; Canzonieri, V.; Rizzolio, F.; Daniele, S. Recent Advances of Electrochemical and Optical Enzyme-Free Glucose Sensors Operating at Physiological Conditions. *Biosensors and Bioelectronics* **2020**, *165*, 112331.
48. Ghica, M.E.; Carvalho, R.C.; Amine, A.; Brett, C.M. Glucose Oxidase Enzyme Inhibition Sensors for Heavy Metals at Carbon Film Electrodes Modified with Cobalt or Copper Hexacyanoferrate. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2013**, *178*, 270–278.
49. Wilson, R.; Turner, A.P.F. Glucose Oxidase: An Ideal Enzyme. *Biosensors and bioelectronics* **1992**, *7*, 165–185.
50. Manea, F.; Houillon, F.B.; Pasquato, L.; Scrimin, P. Nanozymes: Gold-Nanoparticle-Based Transphosphorylation Catalysts. *Angewandte Chemie* **2004**, *116*, 6291–6295.
51. Gao, L.; Zhuang, J.; Nie, L.; Zhang, J.; Zhang, Y.; Gu, N.; Wang, T.; Feng, J.; Yang, D.; Perrett, S. Intrinsic Peroxidase-like Activity of Ferromagnetic Nanoparticles. *Nature nanotechnology* **2007**, *2*, 577–583.
52. Zhou, Y.; Liu, B.; Yang, R.; Liu, J. Filling in the Gaps between Nanozymes and Enzymes: Challenges and Opportunities. *Bioconjugate chemistry* **2017**, *28*, 2903–2909.
53. Lockwood, D.J. *Nanostructure Science and Technology* 2005.
54. Le, P.G.; Kim, M.I. Research Progress and Prospects of Nanozyme-Based Glucose Biofuel Cells. *Nanomaterials* **2021**, *11*, 2116.
55. Ghanam, A.; Haddour, N.; Mohammadi, H.; Amine, A.; Sabac, A.; Buret, F. Nanoporous Cauliflower-like Pd-Loaded Functionalized Carbon Nanotubes as an Enzyme-Free Electrocatalyst for Glucose Sensing at Neutral PH: Mechanism Study. *Sensors* **2022**, *22*, 2706, doi:10.3390/s22072706.
56. Yang, Y.; Yan, Q.; Liu, Q.; Li, Y.; Liu, H.; Wang, P.; Chen, L.; Zhang, D.; Li, Y.; Dong, Y. An Ultrasensitive Sandwich-Type Electrochemical Immunosensor Based on the Signal Amplification Strategy of Echinoidea-Shaped Au@ Ag-Cu₂O Nanoparticles for Prostate Specific Antigen Detection. *Biosensors and Bioelectronics* **2018**, *99*, 450–457.
57. Nasir, M.; Nawaz, M.H.; Latif, U.; Yaqub, M.; Hayat, A.; Rahim, A. An Overview on Enzyme-Mimicking Nanomaterials for Use in Electrochemical and Optical Assays. *Microchimica Acta* **2017**, *184*, 323–342.
58. Koch, C.; Harnisch, F. Is There a Specific Ecological Niche for Electroactive Microorganisms? *ChemElectroChem* **2016**, *3*, 1282–1295.
59. Lovley, D.R.; Nevin, K.P. Electricity Production with Electricigens. In *Proceedings of the Bioenergy*; Wiley Online Library, 2008; pp. 293–306.
60. Logan, B.E. *Microbial Fuel Cells*; John Wiley & Sons, 2008;
61. Paitier, A.; Godain, A.; Lyon, D.; Haddour, N.; Vogel, T.M.; Monier, J.-M. Microbial Fuel Cell Anodic Microbial Population Dynamics during MFC Start-Up. *Biosensors and bioelectronics* **2017**, *92*, 357–363.
62. Gorby, Y.A.; Yanina, S.; McLean, J.S.; Rosso, K.M.; Moyles, D.; Dohnalkova, A.; Beveridge, T.J.; Chang, I.S.; Kim, B.H.; Kim, K.S. Electrically Conductive Bacterial Nanowires Produced by *Shewanella Oneidensis* Strain MR-1 and Other Microorganisms. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2006**, *103*, 11358–11363.

63. Kotloski, N.J.; Gralnick, J.A. Flavin Electron Shuttles Dominate Extracellular Electron Transfer by *Shewanella Oneidensis*. *mBio* **2013**, *4*, 10–13, doi:10.1128/mBio.00553-12.
64. Cao, Y.; Mu, H.; Liu, W.; Zhang, R.; Guo, J.; Xian, M.; Liu, H. Electricigens in the Anode of Microbial Fuel Cells: Pure Cultures versus Mixed Communities. *Microbial cell factories* **2019**, *18*, 1–14.
65. Li, Y.; Marshall, A.; Gostomski, P.A. Gaseous Pollutant Treatment and Electricity Generation in Microbial Fuel Cells (MFCs) Utilising Redox Mediators. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology* **2014**, *13*, 35–51.
66. Dumitru, A.; Scott, K. Anode Materials for Microbial Fuel Cells. In *Microbial Electrochemical and Fuel Cells*; Elsevier, 2016; pp. 117–152.
67. Dharmalingam, S.; Kugarajah, V.; Sugumar, M. Membranes for Microbial Fuel Cells. In *Microbial Electrochemical Technology*; Elsevier, 2019; pp. 143–194.
68. Shaari, N.; Kamarudin, S.K.; Bahru, R.; Osman, S.H.; Md Ishak, N.A.I. Progress and Challenges: Review for Direct Liquid Fuel Cell. *International Journal of Energy Research* **2021**, *45*, 6644–6688.
69. Haddour, N.; Azri, Y. Recent Advances on Electrochemical Sensors Based on Electroactive Bacterial Systems for Toxicant Monitoring: A Mini Review. *Electroanalysis* **2022**.
70. Cosnier, S.; Le Goff, A.; Holzinger, M. Towards Glucose Biofuel Cells Implanted in Human Body for Powering Artificial Organs. *Electrochemistry Communications* **2014**, *38*, 19–23.
71. De Sa, M.H.; Brandão, L. Non-Enzymatic Direct Glucose Fuel Cells (DGFC): A Novel Principle towards Autonomous Electrochemical Biosensors. *International Journal of Hydrogen Energy* **2020**, *45*, 29749–29762.
72. Cosnier, S.; Gross, A.J.; Le Goff, A.; Holzinger, M. Recent Advances on Enzymatic Glucose/Oxygen and Hydrogen/Oxygen Biofuel Cells: Achievements and Limitations. *Journal of Power Sources* **2016**, *325*, 252–263.
73. Cadet, M.; Gounel, S.; Stines-Chaumeil, C.; Brilland, X.; Rouhana, J.; Louerat, F.; Mano, N. An Enzymatic Glucose/O₂ Biofuel Cell Operating in Human Blood. *Biosensors and Bioelectronics* **2016**, *83*, 60–67.
74. Jiang, T.; Yan, L.; Meng, Y.; Xiao, M.; Wu, Z.; Tsiakaras, P.; Song, S. Glucose Electrooxidation in Alkaline Medium: Performance Enhancement of PdAu/C Synthesized by NH₃ Modified Pulse Microwave Assisted Polyol Method. *Applied Catalysis B: Environmental* **2015**, *162*, 275–281.
75. Vassilyev, Y.B.; Khazova, O.A.; Nikolaeva, N.N. Kinetics and Mechanism of Glucose Electrooxidation on Different Electrode-Catalysts: Part II. Effect of the Nature of the Electrode and the Electrooxidation Mechanism. *Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry* **1985**, *196*, 127–144.
76. Mehrotra, P. Biosensors and Their Applications—A Review. *Journal of oral biology and craniofacial research* **2016**, *6*, 153–159.
77. Katz, E.; Bückmann, A.F.; Willner, I. Self-Powered Enzyme-Based Biosensors. *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123*, 10752–10753.
78. Paitier, A. Etude de La Mise à l'échelle Des Piles à Combustible Microbiennes: Collecteurs de Courant et Hydrodynamique. PhD Thesis, Université de Lyon, 2017.
79. Shizas, I.; Bagley, D.M. Experimental Determination of Energy Content of Unknown Organics in Municipal Wastewater Streams. *Journal of energy engineering* **2004**, *130*, 45–53.
80. Hassanzadeh, H.; Mansouri, S.H. Efficiency of Ideal Fuel Cell and Carnot Cycle from a Fundamental Perspective. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part A: Journal of Power and Energy* **2005**, *219*, 245–254.
81. Dumas, C. Catalyse Électro-Microbienne Dans Les Piles à Combustible. PhD Thesis, 2007.
82. Martin, E. Étude de La Performance de Piles à Combustible Microbiennes et l'effet Des Matériaux d'électrodes. PhD Thesis, École Polytechnique de Montréal, 2011.
83. Koók, L.; Nemestóthy, N.; Bélafi-Bakó, K.; Bakonyi, P. Investigating the Specific Role of External Load on the Performance versus Stability Trade-off in Microbial Fuel Cells. *Bioresource Technology* **2020**, *309*, doi:10.1016/j.biortech.2020.123313.
84. Fruehauf, H.M.; Enzmann, F.; Harnisch, F.; Ulber, R.; Holtmann, D. Microbial Electrosynthesis—An Inventory on Technology Readiness Level and Performance of Different Process Variants. *Biotechnology Journal* **2020**, *15*, 1–11, doi:10.1002/biot.202000066.

85. Grattieri, M.; Minter, S.D. Self-Powered Biosensors. *ACS sensors* **2018**, *3*, 44–53.
86. Stams, A.J.; De Bok, F.A.; Plugge, C.M.; Van Eekert, M.H.; Dolfing, J.; Schraa, G. Exocellular Electron Transfer in Anaerobic Microbial Communities. *Environmental microbiology* **2006**, *8*, 371–382.
87. Logan, B.E.; Call, D.; Cheng, S.; Hamelers, H.V.; Sleutels, T.H.; Jeremiasse, A.W.; Rozendal, R.A. Microbial Electrolysis Cells for High Yield Hydrogen Gas Production from Organic Matter. *Environmental science & technology* **2008**, *42*, 8630–8640.
88. Nguyen, V.-T.; Kwon, Y.S.; Gu, M.B. Aptamer-Based Environmental Biosensors for Small Molecule Contaminants. *Current opinion in biotechnology* **2017**, *45*, 15–23.
89. Chan, H.M. A Database for Environmental Contaminants in Traditional Foods in Northern and Arctic Canada: Development and Applications. *Food Additives & Contaminants* **1998**, *15*, 127–134.
90. La Farre, M.; Pérez, S.; Kantiani, L.; Barceló, D. Fate and Toxicity of Emerging Pollutants, Their Metabolites and Transformation Products in the Aquatic Environment. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* **2008**, *27*, 991–1007.
91. Richardson, S.D.; Ternes, T.A. Water Analysis: Emerging Contaminants and Current Issues. *Analytical chemistry* **2011**, *83*, 4614–4648.
92. Chaturvedi, P.; Giri, B.S.; Shukla, P.; Gupta, P. Recent Advancement in Remediation of Synthetic Organic Antibiotics from Environmental Matrices: Challenges and Perspective. *Bioresource Technology* **2021**, *319*, 124161.
93. Tahrani, L.; Van Looc, J.; Ben Mansour, H.; Reyns, T. Occurrence of Antibiotics in Pharmaceutical Industrial Wastewater, Wastewater Treatment Plant and Sea Waters in Tunisia. *Journal of water and Health* **2016**, *14*, 208–213.
94. Van Boeckel, T.P.; Brower, C.; Gilbert, M.; Grenfell, B.T.; Levin, S.A.; Robinson, T.P.; Teillant, A.; Laxminarayan, R. Global Trends in Antimicrobial Use in Food Animals. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2015**, *112*, 5649–5654.
95. Alvarez, J.A.; Otero, L.; Lema, J.M.; Omil, F. The Effect and Fate of Antibiotics during the Anaerobic Digestion of Pig Manure. *Bioresource technology* **2010**, *101*, 8581–8586.
96. Li, B.; Zhang, T. Biodegradation and Adsorption of Antibiotics in the Activated Sludge Process. *Environmental science & technology* **2010**, *44*, 3468–3473.
97. Jana, S.; Deb, J.K. Molecular Understanding of Aminoglycoside Action and Resistance. *Applied microbiology and biotechnology* **2006**, *70*, 140–150.
98. Zhang, Q.; He, L.; Rani, K.K.; Wu, D.; Han, J.; Chen, Y.; Su, W. Colorimetric Detection of Neomycin Sulfate in Tilapia Based on Plasmonic Core–Shell Au@ PVP Nanoparticles. *Food Chemistry* **2021**, *356*, 129612.
99. Novotny, V. Diffuse Sources of Pollution by Toxic Metals and Impact on Receiving Waters. In *Heavy metals*; Springer, 1995; pp. 33–52.
100. Huynh, T.M.D. Impact Des Métaux Lourds Sur Les Interactions Plante/Ver de Terre/Microflore Tellurique. PhD Thesis, Paris Est, 2009.
101. Yu, D.; Zhang, H.; Bai, L.; Fang, Y.; Liu, C.; Zhang, H.; Li, T.; Han, L.; Yu, Y.; Yu, H. Visual Detection of the Toxicity of Wastewater Containing Heavy Metal Ions Using a Microbial Fuel Cell Biosensor with a Prussian Blue Cathode. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2020**, *302*, 127177.
102. Clark Jr, L.C.; Lyons, C. Electrode Systems for Continuous Monitoring in Cardiovascular Surgery. *Annals of the New York Academy of sciences* **1962**, *102*, 29–45.
103. Updike, S.J.; Hicks, G.P. The Enzyme Electrode. *Nature* **1967**, *214*, 986–988.
104. Antonacci, A.; Scognamiglio, V. Biotechnological Advances in the Design of Algae-Based Biosensors. *Trends in biotechnology* **2020**, *38*, 334–347.
105. Iqbal, S.S.; Mayo, M.W.; Bruno, J.G.; Bronk, B.V.; Batt, C.A.; Chambers, J.P. A Review of Molecular Recognition Technologies for Detection of Biological Threat Agents. *Biosensors and Bioelectronics* **2000**, *15*, 549–578.
106. Do, M.H.; Ngo, H.H.; Guo, W.; Chang, S.W.; Nguyen, D.D.; Liu, Y.; Varjani, S.; Kumar, M. Microbial Fuel Cell-Based Biosensor for Online Monitoring Wastewater Quality: A Critical Review. *Science of The Total Environment* **2020**, *712*, 135612.

107. Zhou, T.; Han, H.; Liu, P.; Xiong, J.; Tian, F.; Li, X. Microbial Fuels Cell-Based Biosensor for Toxicity Detection: A Review. *Sensors* **2017**, *17*, 2230.
108. Chung, T.H.; Meshref, M.N.; Dhar, B.R. A Review and Roadmap for Developing Microbial Electrochemical Cell-Based Biosensors for Recalcitrant Environmental Contaminants, Emphasis on Aromatic Compounds. *Chemical Engineering Journal* **2021**, *424*, 130245.
109. Xu, M.; Li, J.; Liu, B.; Yang, C.; Hou, H.; Hu, J.; Yang, J.; Xiao, K.; Liang, S.; Wang, D. The Evaluation of Long Term Performance of Microbial Fuel Cell Based Pb Toxicity Shock Sensor. *Chemosphere* **2021**, *270*, 129455.
110. Hsieh, M.-C.; Chung, Y.-C. Measurement of Biochemical Oxygen Demand from Different Wastewater Samples Using a Mediator-Less Microbial Fuel Cell Biosensor. *Environmental technology* **2014**, *35*, 2204–2211.
111. Wang, J.; Zheng, Y.; Jia, H.; Zhang, H. Bioelectricity Generation in an Integrated System Combining Microbial Fuel Cell and Tubular Membrane Reactor: Effects of Operation Parameters Performing a Microbial Fuel Cell-Based Biosensor for Tubular Membrane Bioreactor. *Bioresource technology* **2014**, *170*, 483–490.
112. Jin, X.; Angelidaki, I.; Zhang, Y. Microbial Electrochemical Monitoring of Volatile Fatty Acids during Anaerobic Digestion. *Environmental science & technology* **2016**, *50*, 4422–4429.
113. Liu, B.; Lei, Y.; Li, B. A Batch-Mode Cube Microbial Fuel Cell Based “Shock” Biosensor for Wastewater Quality Monitoring. *Biosensors and Bioelectronics* **2014**, *62*, 308–314.
114. Sun, J.-Z.; Peter Kingori, G.; Si, R.-W.; Zhai, D.-D.; Liao, Z.-H.; Sun, D.-Z.; Zheng, T.; Yong, Y.-C. Microbial Fuel Cell-Based Biosensors for Environmental Monitoring: A Review. *Water Science and Technology* **2015**, *71*, 801–809.
115. Peixoto, L.; Min, B.; Martins, G.; Brito, A.G.; Kroff, P.; Parpot, P.; Angelidaki, I.; Nogueira, R. In Situ Microbial Fuel Cell-Based Biosensor for Organic Carbon. *Bioelectrochemistry* **2011**, *81*, 99–103.
116. Jiang, Y.; Yang, X.; Liang, P.; Liu, P.; Huang, X. Microbial Fuel Cell Sensors for Water Quality Early Warning Systems: Fundamentals, Signal Resolution, Optimization and Future Challenges. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2018**, *81*, 292–305.
117. Chu, N.; Liang, Q.; Hao, W.; Jiang, Y.; Liang, P.; Zeng, R.J. Microbial Electrochemical Sensor for Water Biotoxicity Monitoring. *Chemical Engineering Journal* **2021**, *404*, 127053.
118. Jiang, Y.; Liang, P.; Zhang, C.; Bian, Y.; Yang, X.; Huang, X.; Girguis, P.R. Enhancing the Response of Microbial Fuel Cell Based Toxicity Sensors to Cu (II) with the Applying of Flow-through Electrodes and Controlled Anode Potentials. *Bioresource technology* **2015**, *190*, 367–372.
119. Stein, N.E.; Hamelers, H.V.; Buisman, C.N. The Effect of Different Control Mechanisms on the Sensitivity and Recovery Time of a Microbial Fuel Cell Based Biosensor. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2012**, *171*, 816–821.
120. Zhang, L.; Li, J.; Zhu, X.; Ye, D.; Fu, Q.; Liao, Q. Startup Performance and Anodic Biofilm Distribution in Continuous-Flow Microbial Fuel Cells with Serpentine Flow Fields: Effects of External Resistance. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2017**, *56*, 3767–3774.
121. Ricci, F.; Amine, A.; Tuta, C.S.; Ciucu, A.A.; Lucarelli, F.; Palleschi, G.; Moscone, D. Prussian Blue and Enzyme Bulk-Modified Screen-Printed Electrodes for Hydrogen Peroxide and Glucose Determination with Improved Storage and Operational Stability. *Analytica Chimica Acta* **2003**, *485*, 111–120.
122. Zafar, H.; Channa, A.; Jeoti, V.; Stojanović, G.M. Comprehensive Review on Wearable Sweat-Glucose Sensors for Continuous Glucose Monitoring. *Sensors* **2022**, *22*, 638.
123. Hassan, M.H.; Vyas, C.; Grieve, B.; Bartolo, P. Recent Advances in Enzymatic and Non-Enzymatic Electrochemical Glucose Sensing. *Sensors* **2021**, *21*, 4672.
124. Chansaenpak, K.; Kamkaew, A.; Lisnund, S.; Prachai, P.; Ratwirunkit, P.; Jingpho, T.; Blay, V.; Pinyou, P. Development of a Sensitive Self-Powered Glucose Biosensor Based on an Enzymatic Biofuel Cell. *Biosensors* **2021**, *11*, 16.
125. Lueke, J.; Moussa, W.A. MEMS-Based Power Generation Techniques for Implantable Biosensing Applications. *Sensors* **2011**, *11*, 1433–1460.

126. Ramanavicius, S.; Ramanavicius, A. Charge Transfer and Biocompatibility Aspects in Conducting Polymer-Based Enzymatic Biosensors and Biofuel Cells. *Nanomaterials* **2021**, *11*, 371.
127. Chiao, M. A Microfabricated PDMS Microbial Fuel Cell. *Journal of Microelectromechanical systems* **2008**, *17*, 1329–1341.
128. Opallo, M.; Dolinska, J. Glucose Electrooxidation. In *Encyclopedia of Interfacial Chemistry*; Wandelt, K., Ed.; Elsevier: Oxford, 2018; pp. 633–642 ISBN 978-0-12-809894-3.
129. Brouzgou, A.; Tsiakaras, P. Electrocatalysts for Glucose Electrooxidation Reaction: A Review. *Topics in Catalysis* **2015**, *58*, 1311–1327.
130. Li, Y.; Deng, D.; Wang, H.; Huan, K.; Yan, X.; Luo, L. Controlled Synthesis of Cu-Sn Alloy Nanosheet Arrays on Carbon Fiber Paper for Self-Supported Nonenzymatic Glucose Sensing. *Analytica Chimica Acta* **2022**, *1190*, 339249.
131. Balkourani, G.; Damartzis, T.; Brouzgou, A.; Tsiakaras, P. Cost Effective Synthesis of Graphene Nanomaterials for Non-Enzymatic Electrochemical Sensors for Glucose: A Comprehensive Review. *Sensors* **2022**, *22*, 355.
132. Huang, T.; Liu, Z.; Li, Y.; Li, Y.; Chao, L.; Chen, C.; Tan, Y.; Xie, Q.; Yao, S.; Wu, Y. Oxidative Polymerization of 5-Hydroxytryptamine to Physically and Chemically Immobilize Glucose Oxidase for Electrochemical Biosensing. *Analytica chimica acta* **2018**, *1013*, 26–35.
133. Han, L.; Li, C.; Zhang, T.; Lang, Q.; Liu, A. Au@ Ag Heterogeneous Nanorods as Nanozyme Interfaces with Peroxidase-like Activity and Their Application for One-Pot Analysis of Glucose at Nearly Neutral PH. *ACS applied materials & interfaces* **2015**, *7*, 14463–14470.
134. Chen, M.; Cao, X.; Chang, K.; Xiang, H.; Wang, R. A Novel Electrochemical Non-Enzymatic Glucose Sensor Based on Au Nanoparticle-Modified Indium Tin Oxide Electrode and Boronate Affinity. *Electrochimica Acta* **2021**, *368*, 137603.
135. Shen, N.; Xu, H.; Zhao, W.; Zhao, Y.; Zhang, X. Highly Responsive and Ultrasensitive Non-Enzymatic Electrochemical Glucose Sensor Based on Au Foam. *Sensors* **2019**, *19*, 1203.
136. Chen, X.; Pan, H.; Liu, H.; Du, M. Nonenzymatic Glucose Sensor Based on Flower-Shaped Au@ Pd Core-Shell Nanoparticles-Ionic Liquids Composite Film Modified Glassy Carbon Electrodes. *Electrochimica Acta* **2010**, *56*, 636–643.
137. Sakr, M.A.; Elgammal, K.; Delin, A.; Serry, M. Performance-Enhanced Non-Enzymatic Glucose Sensor Based on Graphene-Heterostructure. *Sensors* **2020**, *20*, 145.
138. Samoson, K.; Thavarungkul, P.; Kanatharana, P.; Limbut, W. A Nonenzymatic Glucose Sensor Based on the Excellent Dispersion of a Graphene Oxide-Poly (Acrylic Acid)-Palladium Nanoparticle-Modified Screen-Printed Carbon Electrode. *Journal of The Electrochemical Society* **2019**, *166*, B1079.
139. Baghayeri, M.; Amiri, A.; Farhadi, S. Development of Non-Enzymatic Glucose Sensor Based on Efficient Loading Ag Nanoparticles on Functionalized Carbon Nanotubes. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2016**, *225*, 354–362.
140. Emir, G.; Dilgin, Y.; Ramanaviciene, A.; Ramanavicius, A. Amperometric Nonenzymatic Glucose Biosensor Based on Graphite Rod Electrode Modified by Ni-Nanoparticle/Polypyrrole Composite. *Microchemical Journal* **2021**, *161*, 105751.
141. Huang, B.; Wang, Y.; Lu, Z.; Du, H.; Ye, J. One Pot Synthesis of Palladium-Cobalt Nanoparticles over Carbon Nanotubes as a Sensitive Non-Enzymatic Sensor for Glucose and Hydrogen Peroxide Detection. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2017**, *252*, 1016–1025.
142. Shen, C.; Su, J.; Li, X.; Luo, J.; Yang, M. Electrochemical Sensing Platform Based on Pd-Au Bimetallic Cluster for Non-Enzymatic Detection of Glucose. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2015**, *209*, 695–700.
143. Li, X.; Du, X. Molybdenum Disulfide Nanosheets Supported Au-Pd Bimetallic Nanoparticles for Non-Enzymatic Electrochemical Sensing of Hydrogen Peroxide and Glucose. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2017**, *239*, 536–543.
144. Tang, L.; Huan, K.; Deng, D.; Han, L.; Zeng, Z.; Luo, L. Glucose Sensor Based on Pd Nanosheets Deposited on Cu/Cu₂O Nanocomposites by Galvanic Replacement. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* **2020**, *188*, 110797.

145. Yan, L.; Brouzgou, A.; Meng, Y.; Xiao, M.; Tsiakaras, P.; Song, S. Efficient and Poison-Tolerant Pd_xAu_y/C Binary Electrocatalysts for Glucose Electrooxidation in Alkaline Medium. *Applied Catalysis B: Environmental* **2014**, *150*, 268–274.
146. Cheng, T.-M.; Huang, T.-K.; Lin, H.-K.; Tung, S.-P.; Chen, Y.-L.; Lee, C.-Y.; Chiu, H.-T. (110)-Exposed Gold Nanocoral Electrode as Low Onset Potential Selective Glucose Sensor. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2010**, *2*, 2773–2780, doi:10.1021/am100432a.
147. Branagan, D.; Breslin, C.B. Electrochemical Detection of Glucose at Physiological PH Using Gold Nanoparticles Deposited on Carbon Nanotubes. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2019**, *282*, 490–499.
148. Haghighi, B.; Karimi, B.; Tavahodi, M.; Behzadneia, H. Fabrication of a Nonenzymatic Glucose Sensor Using Pd-Nanoparticles Decorated Ionic Liquid Derived Fibrillated Mesoporous Carbon. *Materials Science and Engineering: C* **2015**, *52*, 219–224.
149. Şavk, A.; Cellat, K.; Arıkan, K.; Tezcan, F.; Gülbay, S.K.; Kızıldağ, S.; Işgın, E.Ş.; Şen, F. Highly Monodisperse Pd-Ni Nanoparticles Supported on RGO as a Rapid, Sensitive, Reusable and Selective Enzyme-Free Glucose Sensor. *Scientific reports* **2019**, *9*, 1–9.
150. Meng, L.; Jin, J.; Yang, G.; Lu, T.; Zhang, H.; Cai, C. Nonenzymatic Electrochemical Detection of Glucose Based on Palladium- Single-Walled Carbon Nanotube Hybrid Nanostructures. *Analytical chemistry* **2009**, *81*, 7271–7280.
151. Ye, J.-S.; Chen, C.-W.; Lee, C.-L. Pd Nanocube as Non-Enzymatic Glucose Sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2015**, *208*, 569–574.
152. Shu, H.; Cao, L.; Chang, G.; He, H.; Zhang, Y.; He, Y. Direct Electrodeposition of Gold Nanostructures onto Glassy Carbon Electrodes for Non-Enzymatic Detection of Glucose. *Electrochimica acta* **2014**, *132*, 524–532.
153. Tian, N.; Zhou, Z.-Y.; Sun, S.-G. Electrochemical Preparation of Pd Nanorods with High-Index Facets. *Chemical communications* **2009**, 1502–1504.
154. Wei, L.; Fan, Y.-J.; Wang, H.-H.; Tian, N.; Zhou, Z.-Y.; Sun, S.-G. Electrochemically Shape-Controlled Synthesis in Deep Eutectic Solvents of Pt Nanoflowers with Enhanced Activity for Ethanol Oxidation. *Electrochimica acta* **2012**, *76*, 468–474.
155. Sun, I.-W.; Chang, J.-K. Electrodeposition of Nanomaterials. In *Springer Handbook of Electrochemical Energy*; Springer, 2017; pp. 835–895.
156. Sun, Z.; Ma, X.; Hu, X. Electrocatalytic Dechlorination of 2, 3, 5-Trichlorophenol on Palladium/Carbon Nanotubes-Nafion Film/Titanium Mesh Electrode. *Environmental Science and Pollution Research* **2017**, *24*, 14355–14364.
157. Low, C.T.J.; Wills, R.G.A.; Walsh, F.C. Electrodeposition of Composite Coatings Containing Nanoparticles in a Metal Deposit. *Surface and Coatings Technology* **2006**, *201*, 371–383.
158. Chen, T.-W.; Rajaji, U.; Chen, S.-M.; Muthumariyappan, A.; Al Mogren, M.M.; Ramalingam, R.J.; Hochlaf, M. Facile Synthesis of Copper (II) Oxide Nanospheres Covered on Functionalized Multiwalled Carbon Nanotubes Modified Electrode as Rapid Electrochemical Sensing Platform for Super-Sensitive Detection of Antibiotic. *Ultrasonics sonochemistry* **2019**, *58*, 104596.
159. Chu, T.-F.; Rajendran, R.; Kuznetsova, I.; Wang, G.-J. High-Power, Non-Enzymatic Glucose Biofuel Cell Based on a Nano/Micro Hybrid-Structured Au Anode. *Journal of Power Sources* **2020**, *453*, 227844.
160. Grdeń, M.; \Lukaszewski, M.; Jerkiewicz, G.; Czerwiński, A. Electrochemical Behaviour of Palladium Electrode: Oxidation, Electrodissolution and Ionic Adsorption. *Electrochimica Acta* **2008**, *53*, 7583–7598.
161. Rand, D.A.J.; Woods, R. The Nature of Adsorbed Oxygen on Rhodium, Palladium and Gold Electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1971**, *31*, 29–38.
162. Pourbaix, M. Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solution. *NACE* **1974**, 307.
163. Zhang, J.; Chen, M.; Li, H.; Li, Y.; Ye, J.; Cao, Z.; Fang, M.; Kuang, Q.; Zheng, J.; Xie, Z. Stable Palladium Hydride as a Superior Anode Electrocatalyst for Direct Formic Acid Fuel Cells. *Nano energy* **2018**, *44*, 127–134.
164. Sakamoto, Y.; Baba, K.; Flanagan, T.B. The Effect of Alloying of Palladium on the Hydrogen-Palladium Miscibility Gap. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **1988**, *158*, 223–235.

165. Sakamoto, Y.; Yuwasa, K.; Hirayama, K. X-Ray Investigation of the Absorption of Hydrogen by Several Palladium and Nickel Solid Solution Alloys. *Journal of the Less Common Metals* **1982**, *88*, 115–124.
166. Pletcher, D. Electrocatalysis: Present and Future. *Journal of applied electrochemistry* **1984**, *14*, 403–415.
167. Tomanin, P.P.; Cherepanov, P.V.; Besford, Q.A.; Christofferson, A.J.; Amodio, A.; McConville, C.F.; Yarovsky, I.; Caruso, F.; Cavalieri, F. Cobalt Phosphate Nanostructures for Non-Enzymatic Glucose Sensing at Physiological PH. *ACS applied materials & interfaces* **2018**, *10*, 42786–42795.
168. Masoomi-Godarzi, S.; Khodadadi, A.A.; Vesali-Naseh, M.; Mortazavi, Y. Highly Stable and Selective Non-Enzymatic Glucose Biosensor Using Carbon Nanotubes Decorated by Fe₃O₄ Nanoparticles. *Journal of The Electrochemical Society* **2013**, *161*, B19.
169. Naghib, S.M.; Rahmanian, M.; Keivan, M.A.; Asiaei, S.; Vahidi, O. Novel Magnetic Nanocomposites Comprising Reduced Graphene Oxide/Fe₃O₄/Gelatin Utilized in Ultrasensitive Non-Enzymatic Biosensing. *Int. J. Electrochem. Sci* **2016**, *11*, 10256–10269.
170. Zang, G.; Hao, W.; Li, X.; Huang, S.; Gan, J.; Luo, Z.; Zhang, Y. Copper Nanowires-MOFs-Graphene Oxide Hybrid Nanocomposite Targeting Glucose Electro-Oxidation in Neutral Medium. *Electrochimica Acta* **2018**, *277*, 176–184.
171. Gao, Y.; Yang, F.; Yu, Q.; Fan, R.; Yang, M.; Rao, S.; Lan, Q.; Yang, Z.; Yang, Z. Three-Dimensional Porous Cu@ Cu₂O Aerogels for Direct Voltammetric Sensing of Glucose. *Microchimica Acta* **2019**, *186*, 1–9.
172. Wu, Y.-S.; Wu, Z.-W.; Lee, C.-L. Concave Pd Core/Island Pt Shell Nanoparticles: Synthesis and Their Promising Activities toward Neutral Glucose Oxidation. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2019**, *281*, 1–7.
173. Zhang, H.; Xu, X.; Yin, Y.; Wu, P.; Cai, C. Nonenzymatic Electrochemical Detection of Glucose Based on PdPt₃-Graphene Nanomaterials. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2013**, *690*, 19–24.
174. Singh, B.; Dempsey, E.; Laffir, F. Carbon Nanochips and Nanotubes Decorated PtAuPd-Based Nanocomposites for Glucose Sensing: Role of Support Material and Efficient Pt Utilisation. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2014**, *205*, 401–410.
175. Chu, T.-F.; Rajendran, R.; Kuznetsova, I.; Wang, G.-J. High-Power, Non-Enzymatic Glucose Biofuel Cell Based on a Nano/Micro Hybrid-Structured Au Anode. *Journal of Power Sources* **2020**, *453*, 227844.
176. Mergenthaler, P.; Lindauer, U.; Dienel, G.A.; Meisel, A. Sugar for the Brain: The Role of Glucose in Physiological and Pathological Brain Function. *Trends in neurosciences* **2013**, *36*, 587–597.
177. Pakapongpan, S.; Tuantranont, A.; Poo-Arporn, R.P. Magnetic Nanoparticle-Reduced Graphene Oxide Nanocomposite as a Novel Bioelectrode for Mediatorless-Membraneless Glucose Enzymatic Biofuel Cells. *Scientific reports* **2017**, *7*, 1–12.
178. Yahiro, A.T.; Lee, S.M.; Kimble, D.O. Bioelectrochemistry: I. Enzyme Utilizing Bio-Fuel Cell Studies. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Specialized Section on Biophysical Subjects* **1964**, *88*, 375–383.
179. Yan, L.; Brouzgou, A.; Meng, Y.; Xiao, M.; Tsiakaras, P.; Song, S. Efficient and Poison-Tolerant Pd_xAu_y/C Binary Electrocatalysts for Glucose Electrooxidation in Alkaline Medium. *Applied Catalysis B: Environmental* **2014**, *150*, 268–274.
180. Aoun, S.B.; Bang, G.S.; Koga, T.; Nonaka, Y.; Sotomura, T.; Taniguchi, I. Electrocatalytic Oxidation of Sugars on Silver-UPD Single Crystal Gold Electrodes in Alkaline Solutions. *Electrochemistry Communications* **2003**, *5*, 317–320.
181. Valentini, F.; Amine, A.; Orlanducci, S.; Terranova, M.L.; Palleschi, G. Carbon Nanotube Purification: Preparation and Characterization of Carbon Nanotube Paste Electrodes. *Analytical chemistry* **2003**, *75*, 5413–5421.
182. Qu, L.; Dai, L. Substrate-Enhanced Electroless Deposition of Metal Nanoparticles on Carbon Nanotubes. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 10806–10807.

183. Chu, M.; Zhang, Y.; Yang, L.; Tan, Y.; Deng, W.; Ma, M.; Su, X.; Xie, Q.; Yao, S. A Compartment-Less Nonenzymatic Glucose–Air Fuel Cell with Nitrogen-Doped Mesoporous Carbons and Au Nanowires as Catalysts. *Energy & Environmental Science* **2013**, *6*, 3600–3604.
184. Chu, T.-F.; Lin, F.-Y.; Kuznetsova, I.; Wang, G.-J. A Novel Neutral Non-Enzymatic Glucose Biofuel Cell Based on a Pt/Au Nano-Alloy Anode. *Journal of Power Sources* **2021**, *486*, 229374.
185. Islam, M.Z.; Matsuyama, N.; Chen, G.; Kobayashi, A.; Momoi, Y.; Niitsu, K. A Needle-Type Complementary Metal Oxide Semiconductor-Compatible Glucose Fuel Cell Fabricated by Carbon Nanohorns for Biomedical Applications. *Electrochemistry* **2020**, 20–00044.
186. Su, C.-H.; Sun, C.-L.; Peng, S.-Y.; Wu, J.-J.; Huang, Y.-H.; Liao, Y.-C. High Performance Non-Enzymatic Graphene-Based Glucose Fuel Cell Operated under Moderate Temperatures and a Neutral Solution. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* **2019**, *95*, 48–54.
187. Holade, Y.; MacVittie, K.; Conlon, T.; Guz, N.; Servat, K.; Napporn, T.W.; Kokoh, K.B.; Katz, E. Pacemaker Activated by an Abiotic Biofuel Cell Operated in Human Serum Solution. *Electroanalysis* **2014**, *26*, 2445–2457.
188. Fan, Y.; Liu, J.-H.; Lu, H.-T.; Zhang, Q. Electrochemical Behavior and Voltammetric Determination of Paracetamol on Nafion/TiO₂–Graphene Modified Glassy Carbon Electrode. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* **2011**, *85*, 289–292.
189. Zhao, S.; Tong, J.; Li, Y.; Sun, J.; Bian, C.; Xia, S. Palladium-Gold Modified Ultramicro Interdigital Array Electrode Chip for Nitrate Detection in Neutral Water. *Micromachines* **2019**, *10*, 223.
190. Middaugh, J.; Cheng, S.; Liu, W.; Wagner, R. How to Make Cathodes with a Diffusion Layer for Single-Chamber Microbial Fuel Cells. *Journal* **2006**.
191. Pasta, M.; La Mantia, F.; Cui, Y. Mechanism of Glucose Electrochemical Oxidation on Gold Surface. *Electrochimica Acta* **2010**, *55*, 5561–5568.
192. Yang, L.; Zhang, Y.; Chu, M.; Deng, W.; Tan, Y.; Ma, M.; Su, X.; Xie, Q.; Yao, S. Facile Fabrication of Network Film Electrodes with Ultrathin Au Nanowires for Nonenzymatic Glucose Sensing and Glucose/O₂ Fuel Cell. *Biosensors and Bioelectronics* **2014**, *52*, 105–110.
193. Rapoport, B.I.; Kedzierski, J.T.; Sarpeshkar, R. A Glucose Fuel Cell for Implantable Brain–Machine Interfaces. *PloS one* **2012**, *7*, e38436.
194. Basu, D.; Basu, S. Performance Studies of Pd–Pt and Pt–Pd–Au Catalyst for Electro-Oxidation of Glucose in Direct Glucose Fuel Cell. *International journal of hydrogen energy* **2012**, *37*, 4678–4684.
195. Holade, Y.; MacVittie, K.; Conlon, T.; Guz, N.; Servat, K.; Napporn, T.W.; Kokoh, K.B.; Katz, E. Wireless Information Transmission System Powered by an Abiotic Biofuel Cell Implanted in an Orange. *Electroanalysis* **2015**, *27*, 276–280.
196. Arjona, N.; Armenta-Gonzalez, A.J.; Rivas, S.; Guerra-Balcazar, M.; Ledesma-Garcia, J.; Arriaga, L.G. A New Type of High Performance Air-Breathing Glucose Membraneless Microfluidic Fuel Cell. *international journal of hydrogen energy* **2015**, *40*, 14699–14705.
197. Ryu, J.; Kim, H.-S.; Hahn, H.T.; Lashmore, D. Carbon Nanotubes with Platinum Nano-Islands as Glucose Biofuel Cell Electrodes. *Biosensors and Bioelectronics* **2010**, *25*, 1603–1608.
198. Purkait, T.; Dey, R.S. Fabrication of a Membrane-Less Non-Enzymatic Glucose–Air Fuel Cell with Graphene-Cobalt Oxide Nanocomposite Anode and Fe, N-Doped Biomass Carbon Cathode. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2020**, *874*, 114467.
199. Arjona, N.; Dector, A.; Guerra-Balcázar, M.; Álvarez-Contreras, L.; Sabaté, N.; Esquivel, J.P.; Ledesma-García, J.; Arriaga, L.G. Effect of Metal Content on the Electrocatalytic Activity of Au x Pd y Mixtures and Their Use in a Glucose Membraneless Microfluidic Fuel Cell. *RSC advances* **2014**, *4*, 26158–26165.
200. Logan, B.E. Exoelectrogenic Bacteria That Power Microbial Fuel Cells. *Nature Reviews Microbiology* **2009**, *7*, 375–381.
201. Pant, D.; Van Bogaert, G.; Diels, L.; Vanbroekhoven, K. A Review of the Substrates Used in Microbial Fuel Cells (MFCs) for Sustainable Energy Production. *Bioresource technology* **2010**, *101*, 1533–1543.
202. Fonseca, E.U.; Yang, W.; Wang, X.; Rossi, R.; Logan, B.E. Comparison of Different Chemical Treatments of Brush and Flat Carbon Electrodes to Improve Performance of Microbial Fuel Cells. *Bioresource technology* **2021**, *342*, 125932.

203. Potter, M.C. Electrical Effects Accompanying the Decomposition of Organic Compounds. *Proceedings of the royal society of London. Series b, containing papers of a biological character* **1911**, 84, 260–276.
204. Duarte, K.D.; Kwon, Y. In Situ Carbon Felt Anode Modification via Codeveloping *Saccharomyces Cerevisiae* Living-Template Titanium Dioxide Nanoclusters in a Yeast-Based Microbial Fuel Cell. *Journal of Power Sources* **2020**, 474, 228651.
205. Paul, D.; Noori, M.T.; Rajesh, P.P.; Ghangrekar, M.M.; Mitra, A. Modification of Carbon Felt Anode with Graphene Oxide-Zeolite Composite for Enhancing the Performance of Microbial Fuel Cell. *Sustainable Energy Technologies and Assessments* **2018**, 26, 77–82.
206. Xu, H.; Wang, L.; Wen, Q.; Chen, Y.; Qi, L.; Huang, J.; Tang, Z. A 3D Porous NCNT Sponge Anode Modified with Chitosan and Polyaniline for High-Performance Microbial Fuel Cell. *Bioelectrochemistry* **2019**, 129, 144–153.
207. Zhang, G.; Wang, K.; Zhao, Q.; Jiao, Y.; Lee, D.-J. Effect of Cathode Types on Long-Term Performance and Anode Bacterial Communities in Microbial Fuel Cells. *Bioresource technology* **2012**, 118, 249–256.
208. Noori, P.; Najafpour Darzi, G. Enhanced Power Generation in Annular Single-Chamber Microbial Fuel Cell via Optimization of Electrode Spacing Using Chocolate Industry Wastewater. *Biotechnology and applied biochemistry* **2016**, 63, 427–434.
209. Ceconet, D.; Bolognesi, S.; Molognoni, D.; Callegari, A.; Capodaglio, A.G. Influence of Reactor's Hydrodynamics on the Performance of Microbial Fuel Cells. *Journal of water process engineering* **2018**, 26, 281–288.
210. Chae, K.-J.; Choi, M.-J.; Lee, J.-W.; Kim, K.-Y.; Kim, I.S. Effect of Different Substrates on the Performance, Bacterial Diversity, and Bacterial Viability in Microbial Fuel Cells. *Bioresource technology* **2009**, 100, 3518–3525.
211. Xu, H.; Zhang, M.; Ma, Z.; Zhao, N.; Zhang, K.; Song, H.; Li, X. Improving Electron Transport Efficiency and Power Density by Continuous Carbon Fibers as Anode in the Microbial Fuel Cell. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2020**, 857, 113743.
212. Tahir, K.; Miran, W.; Jang, J.; Maile, N.; Shahzad, A.; Moztahida, M.; Ghani, A.A.; Kim, B.; Lee, D.S. MnCo₂O₄ Coated Carbon Felt Anode for Enhanced Microbial Fuel Cell Performance. *Chemosphere* **2021**, 265, 129098.
213. Tahir, K.; Miran, W.; Jang, J.; Maile, N.; Shahzad, A.; Moztahida, M.; Ghani, A.A.; Kim, B.; Jeon, H.; Lim, S.-R. Nickel Ferrite/MXene-Coated Carbon Felt Anodes for Enhanced Microbial Fuel Cell Performance. *Chemosphere* **2021**, 268, 128784.
214. Tang, X.; Cui, Y.; Liu, L. Pyrolyzing Pyrite and Microalgae for Enhanced Anode Performance in Microbial Fuel Cells. *International Journal of Hydrogen Energy* **2021**, 46, 37460–37468.
215. Ma, H.; Xia, T.; Bian, C.; Sun, H.; Liu, Z.; Wu, C.; Wang, X.; Xu, P. Bacterial Electroactivity and Viability Depends on the Carbon Nanotube-Coated Sponge Anode Used in a Microbial Fuel Cell. *Bioelectrochemistry* **2018**, 122, 26–31.
216. Wang, Y.; Zhu, L.; An, L. Electricity Generation and Storage in Microbial Fuel Cells with Porous Polypyrrole-Base Composite Modified Carbon Brush Anodes. *Renewable Energy* **2020**, 162, 2220–2226.
217. Ma, C.-Y.; Hou, C.-H. Enhancing the Water Desalination and Electricity Generation of a Microbial Desalination Cell with a Three-Dimensional Macroporous Carbon Nanotube-Chitosan Sponge Anode. *Science of The Total Environment* **2019**, 675, 41–50.
218. Feng, C.; Li, F.; Liu, H.; Lang, X.; Fan, S. A Dual-Chamber Microbial Fuel Cell with Conductive Film-Modified Anode and Cathode and Its Application for the Neutral Electro-Fenton Process. *Electrochimica Acta* **2010**, 55, 2048–2054.
219. Feng, Y.; Yang, Q.; Wang, X.; Logan, B.E. Treatment of Carbon Fiber Brush Anodes for Improving Power Generation in Air-Cathode Microbial Fuel Cells. *Journal of Power Sources* **2010**, 195, 1841–1844.
220. Rabbow, T.J.; Trampert, M.; Pokorny, P.; Binder, P.; Whitehead, A.H. Variability within a Single Type of Polyacrylonitrile-Based Graphite Felt after Thermal Treatment. Part II: Chemical Properties. *Electrochimica Acta* **2015**, 173, 24–30.
221. Cheng, S.; Liu, H.; Logan, B.E. Increased Performance of Single-Chamber Microbial Fuel Cells Using an Improved Cathode Structure. *Electrochemistry communications* **2006**, 8, 489–494.

222. Kanna, M.; Somnam, S.; Jakmune, J. Preparation of an Economic Home-Made Ag/AgCl Electrode from Silver Recovered from Laboratory Wastes. *CHIANG MAI JOURNAL OF SCIENCE* **2016**, *43*, 777–782.
223. Tahir, K.; Miran, W.; Jang, J.; Shahzad, A.; Moztahida, M.; Kim, B.; Lee, D.S. A Novel MXene-Coated Biocathode for Enhanced Microbial Electrosynthesis Performance. *Chemical Engineering Journal* **2020**, *381*, 122687.
224. Jelyani, M.Z.; Rashid-Nadimi, S.; Asghari, S. Treated Carbon Felt as Electrode Material in Vanadium Redox Flow Batteries: A Study of the Use of Carbon Nanotubes as Electrocatalyst. *Journal of Solid State Electrochemistry* **2017**, *21*, 69–79.
225. Zhu, J.; Wang, M.; Zhang, H.; Yang, S.; Song, K.-Y.; Yin, R.; Zhang, W. Effects of Hydrophilicity, Adhesion Work, and Fluid Flow on Biofilm Formation of PDMS in Microfluidic Systems. *ACS Applied Bio Materials* **2020**, *3*, 8386–8394.
226. Shiju, V.P.; Abhijith, N.V.; Sudeep, U. Experimental Study on the Influence of Hydrophilicity on Bacterial Adhesion in Bioimplants. In Proceedings of the Journal of Physics: Conference Series; IOP Publishing, 2019; Vol. 1355, p. 012028.
227. Wang, Y.; Li, B.; Zeng, L.; Cui, D.; Xiang, X.; Li, W. Polyaniline/Mesoporous Tungsten Trioxide Composite as Anode Electrocatalyst for High-Performance Microbial Fuel Cells. *Biosensors and Bioelectronics* **2013**, *41*, 582–588.
228. Zhong, D.; Liao, X.; Liu, Y.; Zhong, N.; Xu, Y. Enhanced Electricity Generation Performance and Dye Wastewater Degradation of Microbial Fuel Cell by Using a Petaline NiO@ Polyaniline-Carbon Felt Anode. *Bioresource technology* **2018**, *258*, 125–134.
229. Mahmoud, M.; El-Khatib, K.M. Three-Dimensional Graphitic Mesoporous Carbon-Doped Carbon Felt Bioanodes Enables High Electric Current Production in Microbial Fuel Cells. *International Journal of Hydrogen Energy* **2020**, *45*, 32413–32422.
230. Zhu, W.; Yao, M.; Gao, H.; Wen, H.; Zhao, X.; Zhang, J.; Bai, H. Enhanced Extracellular Electron Transfer between *Shewanella Putrefaciens* and Carbon Felt Electrode Modified by Bio-Reduced Graphene Oxide. *Science of The Total Environment* **2019**, *691*, 1089–1097.
231. Mishra, P.; Malla, M.A.; Gupta, S.K.; Mishra, P.; Malla, M.A.; Gupta, S.K. Poly (3, 4-Ethylenedioxythiophene)-Modified Graphite Felt and Carbon Cloth Anodes for Use in Microbial Fuel Cells. *ChemistrySelect* **2022**, *7*, e202103920.
232. Sumisha, A.; Haribabu, K. Modification of Graphite Felt Using Nano Polypyrrole and Polythiophene for Microbial Fuel Cell Applications-a Comparative Study. *International Journal of Hydrogen Energy* **2018**, *43*, 3308–3316.
233. Van Der Hoek, J.P.; De Fooij, H.; Strucker, A. Wastewater as a Resource: Strategies to Recover Resources from Amsterdam’s Wastewater. *Resources, Conservation and Recycling* **2016**, *113*, 53–64, doi:10.1016/j.resconrec.2016.05.012.
234. Godain, A.; Haddour, N.; Fongarland, P. Bacterial Competition for the Anode Colonization under Different External Resistances in Microbial Fuel Cells. **2022**.
235. Paitier, A.; Godain, A.; Lyon, D.; Haddour, N.; Vogel, T.M.; Monier, J.M. Microbial Fuel Cell Anodic Microbial Population Dynamics during MFC Start-Up. *Biosensors and Bioelectronics* **2017**, *92*, 357–363, doi:10.1016/j.bios.2016.10.096.
236. Lyon, D.Y.; Buret, F.; Vogel, T.M.; Monier, J.M. Is Resistance Futile? Changing External Resistance Does Not Improve Microbial Fuel Cell Performance. *Bioelectrochemistry* **2010**, *78*, 2–7, doi:10.1016/j.bioelechem.2009.09.001.
237. Trapero, J.R.; Horcajada, L.; Linares, J.J.; Lobato, J. Is Microbial Fuel Cell Technology Ready? An Economic Answer towards Industrial Commercialization. *Applied Energy* **2017**, *185*, 698–707, doi:10.1016/j.apenergy.2016.10.109.
238. Li, W.W.; Yu, H.Q.; He, Z. Towards Sustainable Wastewater Treatment by Using Microbial Fuel Cells-Centered Technologies. *Energy and Environmental Science* **2014**, *7*, 911–924, doi:10.1039/c3ee43106a.
239. Cheng, S.; Liu, H.; Logan, B.E. Power Densities Using Different Cathode Catalysts (Pt and CoTMP) and Polymer Binders (Nafion and PTFE) in Single Chamber Microbial Fuel Cells. *Environmental science & technology* **2006**, *40*, 364–369.

240. Cheng, S.; Wu, J. Air-Cathode Preparation with Activated Carbon as Catalyst, PTFE as Binder and Nickel Foam as Current Collector for Microbial Fuel Cells. *Bioelectrochemistry* **2013**, *92*, 22–26.
241. Bensalah, F.; Pézard, J.; Haddour, N.; Erouel, M.; Buret, F.; Khirouni, K. Carbon Nano-Fiber/PDMS Composite Used as Corrosion-Resistant Coating for Copper Anodes in Microbial Fuel Cells. *Nanomaterials* **2021**, *11*, 3144.
242. Godain, A.; Haddour, N.; Fongarland, P.; Vogel, T.M. Bacterial Competition for the Anode Colonization under Different External Resistances in Microbial Fuel Cells. *Catalysts* **2022**, *12*, 176.
243. Sciarria, T.P.; de Oliveira, M.A.C.; Mecheri, B.; D’Epifanio, A.; Goldfarb, J.L.; Adani, F. Metal-Free Activated Biochar as an Oxygen Reduction Reaction Catalyst in Single Chamber Microbial Fuel Cells. *Journal of Power Sources* **2020**, *462*, 228183.
244. Tran, N.H.; Reinhard, M.; Gin, K.Y.-H. Occurrence and Fate of Emerging Contaminants in Municipal Wastewater Treatment Plants from Different Geographical Regions-a Review. *Water research* **2018**, *133*, 182–207.
245. Catal, T.; Yavaser, S.; Enisoglu-Atalay, V.; Bermek, H.; Ozilhan, S. Monitoring of Neomycin Sulfate Antibiotic in Microbial Fuel Cells. *Bioresource technology* **2018**, *268*, 116–120.
246. Chen, Y.; Hu, X.; Xiao, X. Sample Preparation for Determination of Neomycin in Swine Tissues by Liquid Chromatography-Fluorescence Detection. *Analytical letters* **2010**, *43*, 2496–2504.
247. Adekunle, A.; Raghavan, V.; Tartakovsky, B. On-Line Monitoring of Heavy Metals-Related Toxicity with a Microbial Fuel Cell Biosensor. *Biosensors and Bioelectronics* **2019**, *132*, 382–390.
248. Logan, B.E.; Hamelers, B.; Rozendal, R.; Schröder, U.; Keller, J.; Freguia, S.; Aelterman, P.; Verstraete, W.; Rabaey, K. Microbial Fuel Cells: Methodology and Technology. *Environmental science & technology* **2006**, *40*, 5181–5192.
249. Cui, Y.; Lai, B.; Tang, X. Microbial Fuel Cell-Based Biosensors. *Biosensors* **2019**, *9*, 92.
250. Xu, X.; Ying, Y. Microbial Biosensors for Environmental Monitoring and Food Analysis. *Food Reviews International* **2011**, *27*, 300–329.
251. Zhou, T.; Han, H.; Liu, P.; Xiong, J.; Tian, F.; Li, X. Microbial Fuels Cell-Based Biosensor for Toxicity Detection: A Review. *Sensors* **2017**, *17*, 2230.
252. Yi, Y.; Xie, B.; Zhao, T.; Li, Z.; Stom, D.; Liu, H. Effect of External Resistance on the Sensitivity of Microbial Fuel Cell Biosensor for Detection of Different Types of Pollutants. *Bioelectrochemistry* **2019**, *125*, 71–78.
253. Poursat, B.A.; van Spanning, R.J.; de Voogt, P.; Parsons, J.R. Implications of Microbial Adaptation for the Assessment of Environmental Persistence of Chemicals. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* **2019**, *49*, 2220–2255.
254. Wu, Q.; Jiao, S.; Ma, M.; Peng, S. Microbial Fuel Cell System: A Promising Technology for Pollutant Removal and Environmental Remediation. *Environmental Science and Pollution Research* **2020**, *27*, 6749–6764.
255. Fricke, K.; Harnisch, F.; Schröder, U. On the Use of Cyclic Voltammetry for the Study of Anodic Electron Transfer in Microbial Fuel Cells. *Energy & Environmental Science* **2008**, *1*, 144–147.
256. Chouler, J.; Di Lorenzo, M. Water Quality Monitoring in Developing Countries; Can Microbial Fuel Cells Be the Answer? *Biosensors* **2015**, *5*, 450–470.
257. Guo, F.; Luo, H.; Shi, Z.; Wu, Y.; Liu, H. Substrate Salinity: A Critical Factor Regulating the Performance of Microbial Fuel Cells, a Review. *Science of The Total Environment* **2021**, *763*, 143021.
258. Tremouli, A.; Martinos, M.; Lyberatos, G. The Effects of Salinity, PH and Temperature on the Performance of a Microbial Fuel Cell. *Waste and biomass valorization* **2017**, *8*, 2037–2043.
259. Ghanam, A.; Mohammadi, H.; Amine, A.; Haddour, N.; Buret, F. Chemical Sensors: Electrochemical Sensors; Voltammetry/Amperometry. In *Reference Module in Biomedical Sciences*; Elsevier, 2021 ISBN 978-0-12-801238-3.
260. Wang, J. Electrochemical Glucose Biosensors. *Chemical reviews* **2008**, *108*, 814–825.
261. Lasia, A. Electrochemical Impedance Spectroscopy and Its Applications. In *Modern aspects of electrochemistry*; Springer, 2002; pp. 143–248.

262. Inkson, B.J. Scanning Electron Microscopy (SEM) and Transmission Electron Microscopy (TEM) for Materials Characterization. In *Materials characterization using nondestructive evaluation (NDE) methods*; Elsevier, 2016; pp. 17–43.
263. \Lukaszewski, M.; Soszko, M.; Czerwiński, A. Electrochemical Methods of Real Surface Area Determination of Noble Metal Electrodes—an Overview. *Int. J. Electrochem. Sci* **2016**, *11*, 4442–4469.
264. Prathap, M.A.; Kaur, B.; Srivastava, R. Hydrothermal Synthesis of CuO Micro-/Nanostructures and Their Applications in the Oxidative Degradation of Methylene Blue and Non-Enzymatic Sensing of Glucose/H₂O₂. *Journal of colloid and interface science* **2012**, *370*, 144–154.
265. Gao, X.; Du, X.; Liu, D.; Gao, H.; Wang, P.; Yang, J. Core-Shell Gold-Nickel Nanostructures as Highly Selective and Stable Nonenzymatic Glucose Sensor for Fermentation Process. *Scientific reports* **2020**, *10*, 1–10.
266. Lee, W.-C.; Kim, K.-B.; Gurudatt, N.G.; Hussain, K.K.; Choi, C.S.; Park, D.-S.; Shim, Y.-B. Comparison of Enzymatic and Non-Enzymatic Glucose Sensors Based on Hierarchical Au-Ni Alloy with Conductive Polymer. *Biosensors and Bioelectronics* **2019**, *130*, 48–54.
267. Nantaphol, S.; Watanabe, T.; Nomura, N.; Siangproh, W.; Chailapakul, O.; Einaga, Y. Bimetallic Pt–Au Nanocatalysts Electrochemically Deposited on Boron-Doped Diamond Electrodes for Nonenzymatic Glucose Detection. *Biosensors and Bioelectronics* **2017**, *98*, 76–82.
268. Oglou, R.C.; Ghobadi, T.G.U.; Ozbay, E.; Karadas, F. Electrodeposited Cobalt Hexacyanoferrate Electrode as A Non-Enzymatic Glucose Sensor Under Neutral Conditions. *Analytica Chimica Acta* **2021**, 339188.

Annexes

Annexes I : Méthodes expérimentales

I. Les méthodes électrochimiques

Cinq méthodes électrochimiques ont été utilisées dans ce projet de thèse pour faire la détection et/ou la caractérisation : La voltampérométrie cyclique (CV), la chronoampérométrie, la chronopotentiométrie (*OCP, potentiel à circuit ouvert*), la voltampérométrie à balayage linéaire (LSV) et la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS).

I.1. Potentiel à circuit ouvert

Idéalement la tension de la pile en circuit ouvert, c'est-à-dire sans charge, elle permet la mesure du potentiel d'équilibre à courant nulle. Sur le tracé d'OCP il est souvent possible de remarquer que la tension a une tendance à se stabiliser autour d'une certaine valeur, qui est définie comme potentiel à circuit ouvert de la biopile. Cette valeur est très importante puisqu'elle permet de tracer la courbe de polarisation par la LSV afin d'évaluer les performances énergétiques des PACMs en traçant les courbes de puissance en fonction du courant de sortie. Pour ce faire, le même montage expérimental du cas précédent (pour tracer les courbe OCP) est employé avec la valeur d'OCP de la biopile à être introduite sur le logiciel du potentiostat. De plus, la valeur de l'OCP permet la détermination aussi de certains paramètres comme la résistance électrique du système à travers de la Loi d'Ohm

I.2. Voltammétrie à balayage cyclique et linéaire

La CV est la technique électrochimique de balayage du potentiel la plus utilisée pour obtenir des informations qualitatives sur une réaction électrochimique. Elle est souvent la première technique appliquée pour l'étude électrochimique de la réactivité d'une espèce dans une solution, ainsi que de l'électro-activité du biofilm à l'anode. C'est une méthode polyvalente qui fournit à la fois des informations sur le comportement redox d'une molécule, la cinétique des réactions hétérogènes de transfert d'électrons et les processus d'adsorption.

La CV se base sur la mesure du courant résultant d'un balayage linéaire du potentiel de l'électrode de travail d'un potentiel initial E_i vers un potentiel final E_f puis inversement, selon une fonction en dents de scie (**Figure I-S1A**). La variation du potentiel est appelée vitesse de balayage et elle est généralement comprise entre 1 mV.s^{-1} et 1 V.s^{-1} [259]. Un balayage anodique du potentiel (de E_i à E_f) entraîne l'oxydation des molécules dissoutes dans le milieu réactionnel, puis lorsque le sens du balayage est inversé (de E_f à E_i), pour ramener le potentiel à sa valeur initiale, toute molécule oxydée subit une réduction (**Figure I-S1B**). Pour le LSV, le potentiel appliqué est balayé du potentiel initial (E_i) au potentiel final (E_f), soit vers des potentiels plus positifs ou plus négatifs.

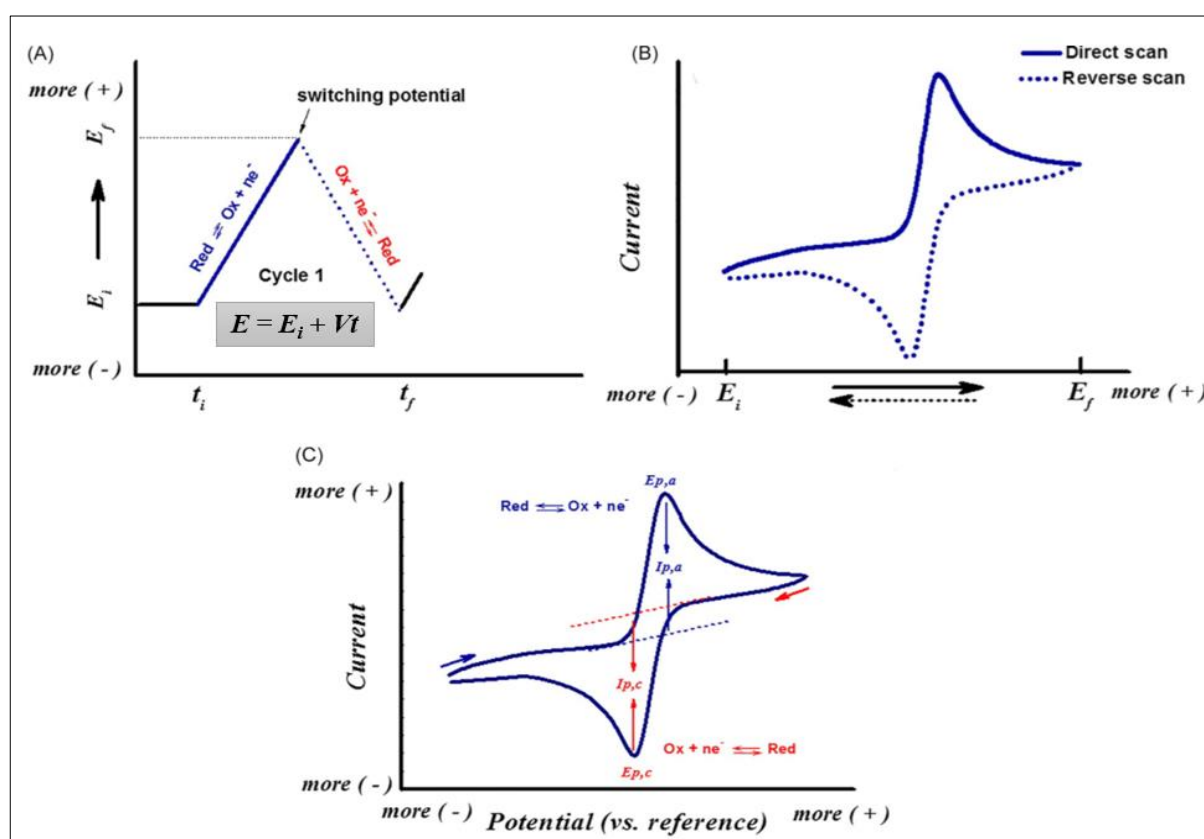


Figure I-S1 : Signal obtenu par la CV. (A) signal d'excitation potentielle en fonction du temps montrant le potentiel initial appliqué (E_i) et le potentiel final (E_f) pour le balayage direct (ligne bleue) et le balayage inverse (ligne pointillée), t_i et t_f sont le temps initial et le temps final, respectivement. (B) Voltammogramme typique de la CV représentant le courant en fonction du potentiel d'aller et de retour. (C) voltammogramme cyclique typique du courant en fonction du potentiel appliqué [259].

Les paramètres importants à déterminer à partir d'un voltammogramme cyclique sont les potentiels des pics d'oxydation (E_{pa}) et de réduction (E_{pc}) (**Figure I-S1C**). A partir des valeurs du potentiel, le degré de réversibilité électrochimique d'une molécule peut être estimé en

analysant la valeur ΔE_p qui est égale à la valeur absolue de la différence entre E_{pa} et E_{pc} , celle-ci représente le degré de séparation des pics qui doit, généralement, être inférieur ou égal à 60 mV dans le cas d'un transfert monoélectronique. De plus, il est possible d'analyser le rapport du courant de pic (i_{pa}/i_{pc}) qui doit être proche de 1 pour une réversibilité parfaite. Dans des conditions idéales de réversibilité, le signal obtenu est symétrique et le potentiel redox de l'analyte est la moyenne des potentiels des pics d'oxydation et de réduction.

I.3. Chronoampérométrie

La chronoampérométrie est une technique électro-analytique mesurant, en fonction du temps, le courant résultant de l'oxydation ou de la réduction électrochimique d'une espèce électro-active à un potentiel constant appliqué à l'électrode de travail [259]. Dans ce cas, le transfert d'électrons se produit à une vitesse contrôlée par la diffusion (aucune agitation n'est appliquée), et le processus devient donc gouverné par le transfert de masse (changement du gradient de concentration à proximité de la surface de l'électrode de travail). Ainsi, le courant faradique (i_F) résultant est proportionnel à la concentration de l'analyte et tend à diminuer en fonction du temps selon l'équation de Cottrell : $i(t) = \frac{nFACD^{1/2}}{\pi^{1/2} t^{1/2}}$, avec n , F , A , C , D et t sont respectivement le nombre d'électrons, la constante de Faraday, l'aire de surface, la concentration, le coefficient de diffusion et le temps. La valeur du potentiel à appliquer est généralement choisie à l'aide des données de la CV, en fonction de la transformation souhaitée (oxydation ou réduction) à partir de la région où l'analyte d'intérêt donne un plateau de courant limite [260].

I.4. Spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique est une technique puissante utilisée pour étudier les changements de propriétés électriques de l'électrode de travail résultant, ainsi que les interactions électrode-électrolyte.

Dans un système électrochimique, généralement non linéaire et non stationnaire, l'EIS consiste à appliquer une perturbation de potentiel sinusoïdale $[E(t)]$ de quelques millivolts d'amplitude (5 à 10 mV) autour du potentiel d'équilibre (E^0) du système électrochimique étudié [39]. La réponse de sortie est alors obtenue sous la forme d'un courant sinusoïdal $[I(t)]$ accompagné d'un déphasage (φ) dépendant des éléments électriques présents dans le système (**Figure I-S2**). L'impédance électrochimique (Z) correspond alors au rapport du signal d'entrée $[E(t)]$ sur le signal de sortie $[I(t)]$.

$$Z(\omega) = \frac{E(t)}{I(t)} = \frac{E^0 + V_a \sin(\omega t)}{I^0 + I_a \sin(\omega t + \varphi)} = Z_0 \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \varphi)}$$

L'impédance est généralement exprimée par un nombre complexe avec une partie réelle (Z_{Re}) et une partie imaginaire (Z_{Im}).

$$Z(\omega) = Z_0 e^{j\varphi} = Z_0 (\cos \varphi + j \sin \varphi)$$

$$Z(\omega) = |Z| \cos \varphi + j |Z| \sin \varphi$$

$$Z(\omega) = Z_{Re} + Z_{Im}$$

Avec :

V_a : Amplitude du signal d'entrée

I_a : Amplitude du signal du courant

ω : Fréquence ($\omega=2\pi f$) avec f , la fréquence de la perturbation

t : Temps de perturbation

φ : Pas de déphasage

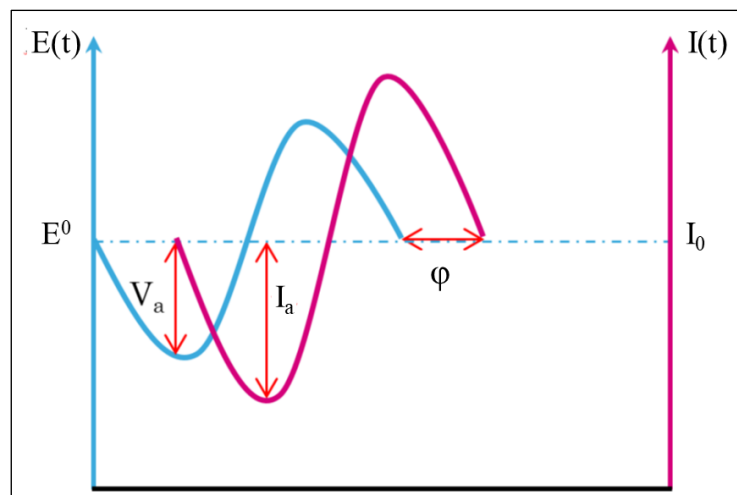


Figure I-S2 : Déphasage entre la perturbation électrique en potentiel d'entrée et signal de sortie en courant.

Le tracé de Nyquist est l'un des formats les plus simples pour évaluer les données de l'impédance électrochimique. Dans le diagramme de Nyquist, la composante imaginaire de l'impédance (Z_{Im} ou $-Z_{Im}$) est tracée en fonction de la composante réelle de l'impédance (Z_{Re}).

ou Z') à chaque fréquence de perturbation [40]. La composante réelle de l'impédance représente la résistance ohmique et elle est exprimée en ohm (Ω). En répétant cette mesure d'impédance sur toute une gamme de fréquence on obtient ainsi le spectre d'impédance électrochimique.

Le tracé de Nyquist comprend généralement une région semi-circulaire suivie d'une ligne droite (**Figure I-S3**). La partie semi-circulaire, observée à des fréquences plus élevées, correspond au processus limité par le transfert d'électrons, tandis que la partie linéaire, observée dans les fréquences basses, représente le processus électrochimique limité par la diffusion. Dans le cas de processus de transfert d'électrons très rapide, le spectre d'impédance peut ne comprendre que la partie linéaire, tandis qu'une étape de transfert d'électrons très lente donne lieu à une grande région semi-circulaire. L'impédance mesurée du système peut être modélisée à l'aide d'un circuit équivalent de Randles [41]. Ce modèle est composé de : 1) la résistance de la solution électrolytique (R_s), 2) la résistance au transfert de charge (R_{ct}), 3) la capacitance de la double couche (C_d) formée entre l'électrode et les ions chargés en solution, 4) l'impédance de Warburg (W) liée à la diffusion de la sonde redox dans la solution.

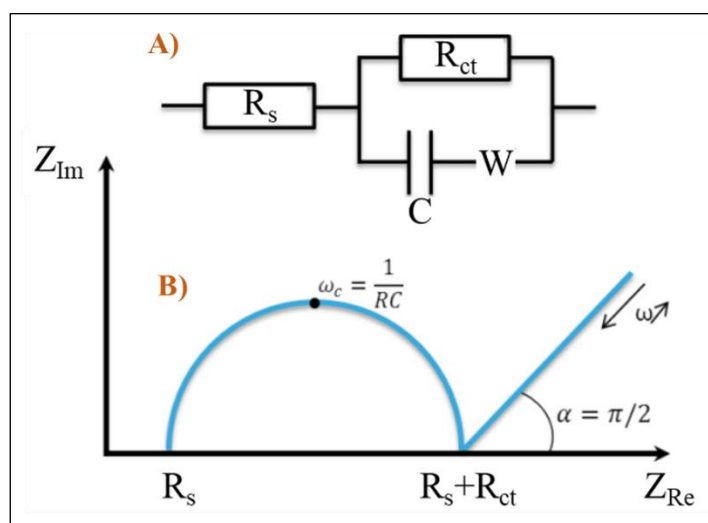


Figure I-S3 : (A) Diagramme d'impédance d'un circuit de Randles, (B) Tracé de Nyquist représentant la partie imaginaire (Z_{Im}) en fonction de la partie réelle (Z_{Re}) [261].

II. Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique basée sur les interactions électron-matière, qui réalise une analyse qualitative de la morphologie de la surface de l'échantillon. La **Figure I-S4** présente une description schématique de l'installation d'un MEB.

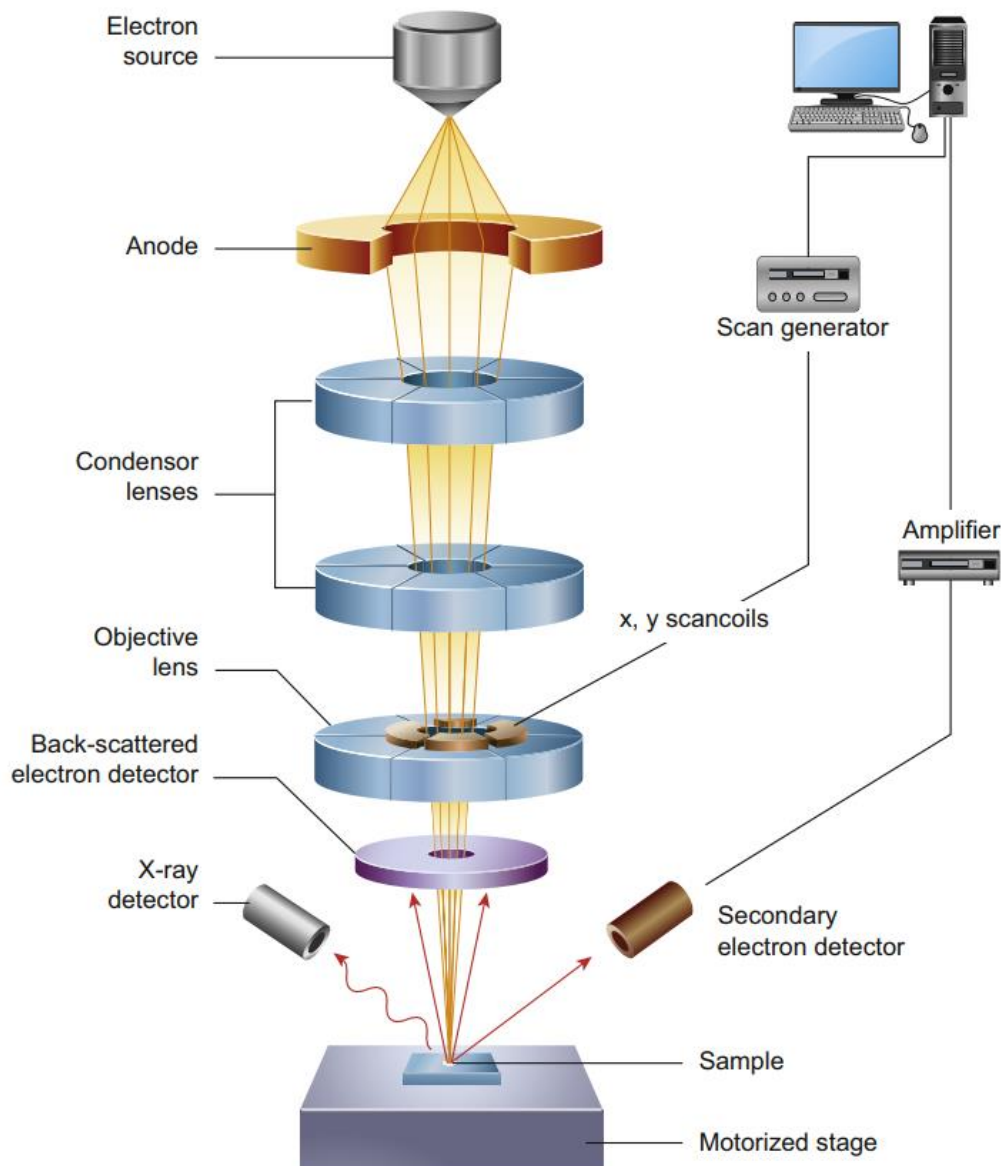


Figure I-S4 : Schéma des principaux composants d'un microscope MEB [262].

La source d'électrons génère un faisceau d'électrons primaires dans le vide dont l'énergie peut varier de quelques centaines d'eV à 40 keV. Le faisceau est collimaté par des lentilles de condensateur électromagnétique, focalisé par une lentille d'objectif et balayé sur la surface de l'échantillon par des bobines de déviation électromagnétiques. Suite à l'interaction du faisceau primaire avec l'échantillon, des électrons secondaires sont émis [262]. Ces électrons sont sélectivement collectés par le détecteur d'électrons secondaires à travers une grille maintenue à un faible potentiel positif par rapport à l'échantillon. Les électrons secondaires sont comptés (nombre d'électrons arrivant/unité de temps) et la vitesse de comptage est traduit en un signal électrique, qui est ensuite utilisé pour obtenir une visualisation de l'échantillon [262]. L'image

résultante reflète la topologie de la surface puisque le nombre d'électrons qui sont collectés à partir de chaque point dépend de la topologie de la surface.

Le microscope utilisé dans ce travail est le MEB à émission de champ (MEB TESCAN modèle MIRA-3 (TESCAN-ORSAY, Brno, République tchèque).

Annexes II : Nanotubes de carbone fonctionnalisés, chargés de Pd en forme de chou-fleur, comme électro-catalyseur non enzymatique pour la détection du glucose à pH neutre : étude des mécanismes

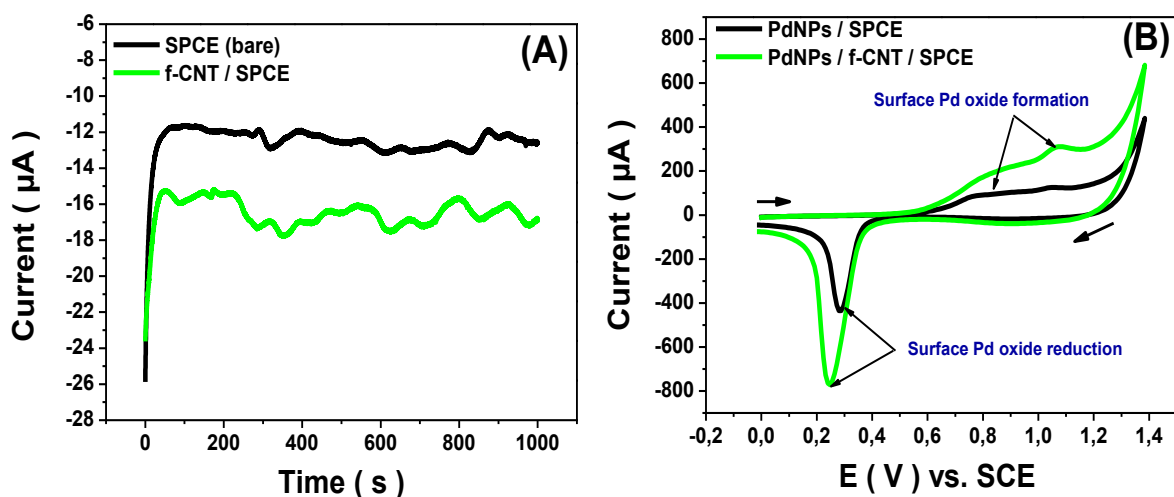


Figure II-S1 : (A) Chronoampérogrammes d'électrodéposition de PdNS sous $-0,2$ V par rapport à la SCE pendant 1000 s dans une solution de $0,05$ M HClO_4 et de $0,25$ M H_2SO_4 contenant 1 mM de Pd^{2+} sur SPCE nu (**ligne noire**) et f-CNT/SPCE (**ligne verte**). (B) 1^{er} balayage, parmi cinq balayages successifs, relatif à la polarisation du SCPE modifié par PdNS et des f-CNT/SPCE enregistrés par CVs dans une solution 0.5 M H_2SO_4 , vitesse de balayage 100 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

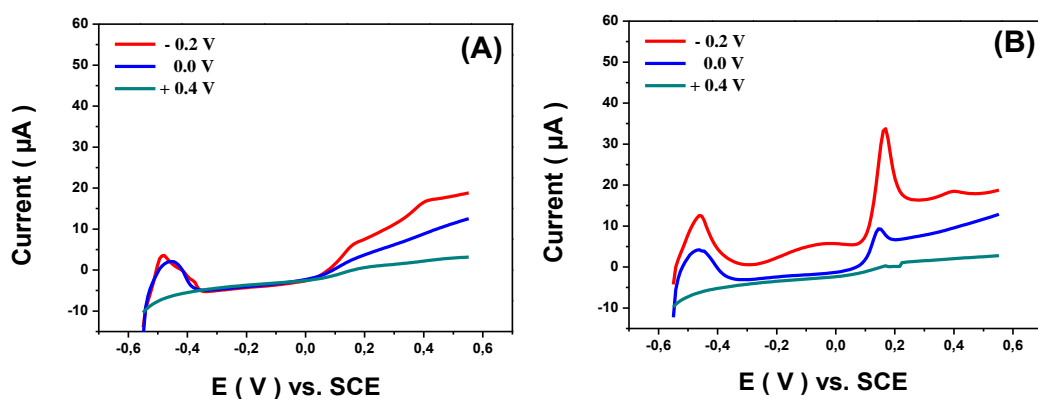


Figure II-S2 : LSVs au PdNS/f-CNT/SPCE enregistrés après l'électrodéposition de Pd à $-0,2$, $0,0$, et $+0,4$ V par rapport au SCE dans du PBS $0,1$ M ($\text{pH} = 7,4$) sans (A) et en présence de 20 mM de glucose (B). Vitesse de balayage 10 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

1- Effet du potentiel d'électrodéposition et calcul de la surface électro-active

Cette approche utilise la valeur de $0,424 \text{ mC.cm}^{-2}$ comme densité de charge associée à la réduction d'une monocouche de PdO. Cependant, la connaissance de la gamme de potentiel correspondant précisément à la formation d'une monocouche de PdO dans un transitoire de CV est fortement recommandée pour appliquer cette méthodologie [160,161]. En effet, la surface réelle de la PdNS pourrait être calculée en évaluant la charge consommée pendant l'électro-réduction du PdO dans le balayage cathodique [161,263]. Par conséquent, la surface réelle (RSA) peut être estimée en utilisant l'équation suivante :

$$\text{RSA} = \frac{Q_{red}^0}{\theta_O Q_{red,ML,S}^0}$$

Où Q_{red}^0 représente la charge requise pour l'adsorption de l'oxygène, θ_O est la couverture de surface avec l'oxyde de surface (oxygène adsorbé) et $Q_{red,ML,S}^0$ est la charge due à la réduction d'une monocouche (ML) d'oxyde de surface par unité de surface ($0,424 \text{ mC.cm}^{-2}$). Comme indiqué précédemment, les valeurs de Q_{red}^0 et θ_O dépendent du potentiel de polarisation de l'électrode et de l'échelle de temps de l'expérience, c'est-à-dire de la vitesse de balayage (mV.s^{-1}) dans les mesures voltamétriques [263]. En effet, des profils de CV ont été réalisés à un taux de balayage de 100 mV s^{-1} pour illustrer la formation et la réduction de PdO. Par la suite, le Q_{red}^0 a été calculé sur la base de la zone de décharge intégrale de la formation de PdO pendant le balayage cathodique sur ces profils CV.

2- Mécanisme proposé pour l'oxydation du glucose sur le catalyseur PdNS à pH neutre

La figure II-S3 montre le diagramme d'équilibre E-pH pour le système Pd-eau à 25°C , adapté de M. Pourbaix, Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solution [162], et les réactions théoriques correspondantes.

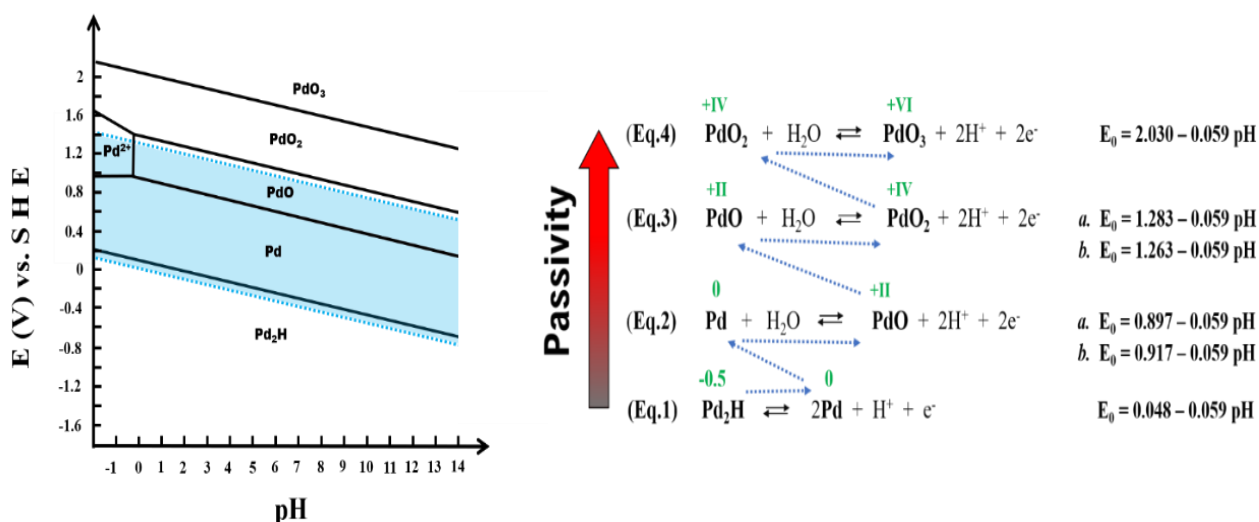


Figure II-S3 : Diagramme d'équilibre E-pH pour le système Pd-eau, à 25 °C, adapté de M. Pourbaix, Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solution [162], et leurs réactions théoriques et formules d'équilibre correspondantes.

Les potentiels dans le diagramme de Pourbaix sont exprimés par rapport à une électrode à hydrogène standard (SHE). Cependant, les valeurs trouvées sont converties pour être par rapport à une électrode au calomel saturée (SCE), saturée avec 3M KCl, et présentées comme suit :

$E (PdO_3/PdO_2) = 2.030 - 0.0591 \text{ pH} = 1.593 \text{ vs. SHE} = + 1.353 \text{ vs. SCE}$	(1)
$E (PdO_2/PdO)^a = 1.283 - 0.0591 \text{ pH} = 0.846 \text{ vs. SHE} = + 0.606 \text{ vs. SCE}$	(2)
$E (PdO_2/PdO)^b = 1.263 - 0.0591 \text{ pH} = 0.826 \text{ vs. SHE} = + 0.586 \text{ vs. SCE}$	
$E (PdO/Pd)^a = 0.897 - 0.0591 \text{ pH} = 0.46 \text{ vs. SHE} = + 0.22 \text{ vs. SCE}$	(3)
$E (PdO/Pd)^b = 0.917 - 0.0591 \text{ pH} = 0.48 \text{ vs. SHE} = + 0.24 \text{ vs. SCE}$	
$E (Pd/Pd_2H) = 0.048 - 0.0591 \text{ pH} = - 0.389 \text{ vs. SHE} = - 0.629 \text{ vs. SCE}$	(4)

Dans l'équation (2), impliquant PdO, la lettre (a) se réfère à PdO hydraté ou à l'hydroxyde palladique $Pd(OH)_2$, tandis que la lettre (b) se réfère à PdO anhydre [162]. En outre, les oxydes de Pd(II) sont signalés comme étant soit PdO anhydre, soit hydratés, c'est-à-dire $Pd(OH)_2$, $PdO \cdot H_2O$ ou $Pd(OH)_2 \cdot H_2O$. Ailleurs, il a été proposé que les oxydes de Pd hydratés peuvent être formés dans des électrolytes acides, basiques et neutres ; la plupart de ces conclusions sont basées uniquement sur l'analyse des profils de CV, et dans certains cas, elles sont également soutenues par d'autres techniques [160].

Annexes III : Pile à combustible non enzymatique glucose/O₂ sans membrane, basée sur une anode bimétallique à nanostructure Pd-Au et une cathode à air : vers des applications de micro-puissance à pH neutre

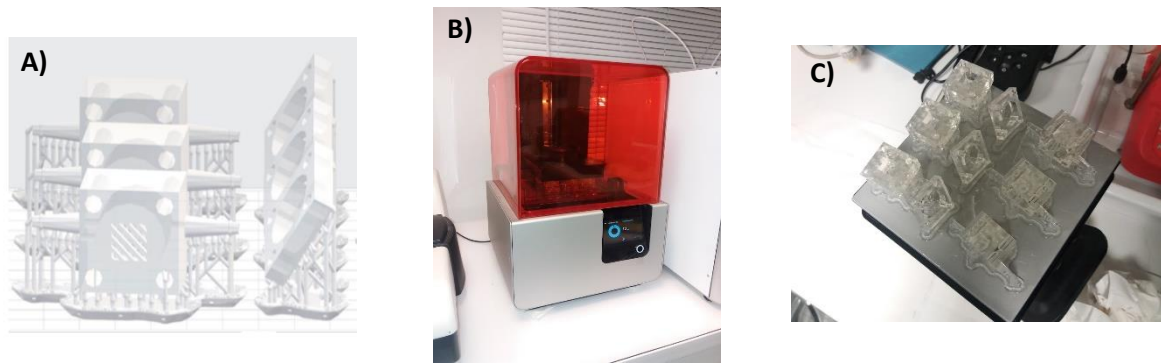


Figure III-S1 : Schémas et dessins techniques utilisés pour la construction des réacteurs n-EFC imprimés en 3D: (A) réacteurs n-EFC modélisés dans le logiciel Preform de Formlab prêts pour l'impression, (B) modèle 3D Form 2 (Formlabs, US), et (C) réacteurs n-EFC imprimés en 3D.

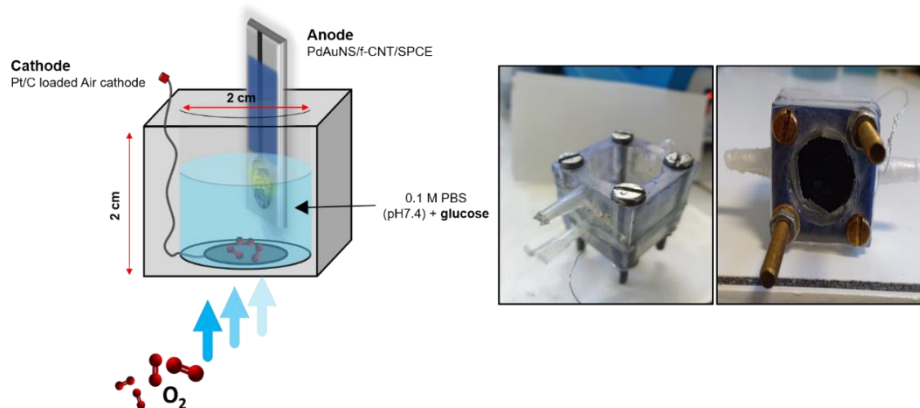


Schéma III-S1 : Conception et photos d'un n-EFC glucose/O₂ à chambre unique équipé d'une anode PdAuNS/f-CNT/SPCE et d'une cathode à air comprimé en tissu de carbone chargé de Pt/C dans du PBS 0,1 M (pH = 7,4).

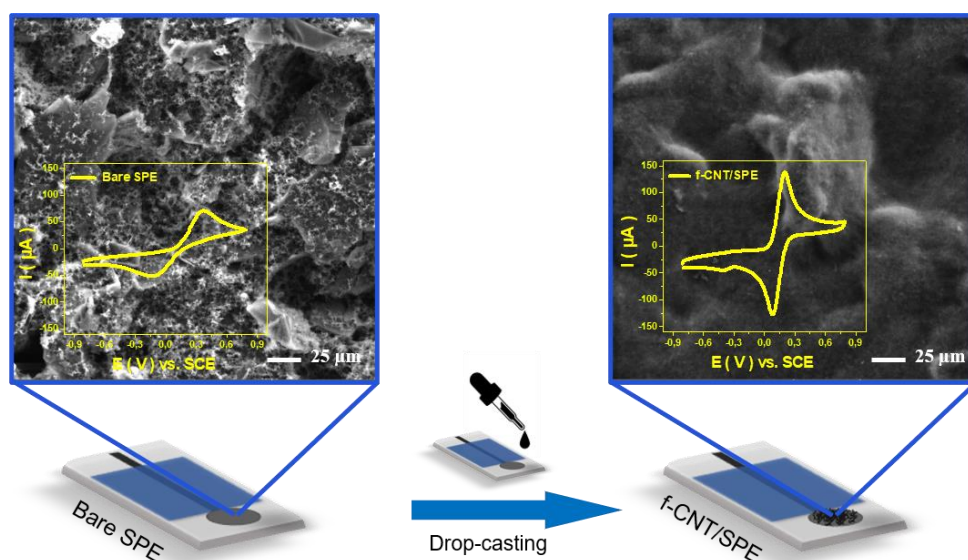


Figure III-S2 : Modification de la SPCE par dispersion de f-CNT avec des études CV dans une solution de 0,1 M KCl contenant 5 mM de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ de la SPCE nue et de la f-CNT/SPCE à une vitesse de balayage de $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ et leurs images SEM correspondantes.

Tableau III-S1: Synthèse des paramètres analytiques du PdNS/f-CNT/SPCE développé par rapport au AuNS/f-CNT/SPCE pour la détection ampérométrique du glucose dans du PBS (0,1 M, pH 7,4).

	Concentration du précurseur PdCl_2 (mM)				Concentration du précurseur HAuCl_4 (mM)			
	10	20	50	100	10	20	50	100
Electrode	Pd(10)/f-CNT/SPCE	Pd(20)/f-CNT/SPCE	Pd(50)/f-CNT/SPCE	Pd(100)/f-CNT/SPCE	Au(10)/f-CNT/SPCE	Au(20)/f-CNT/SPCE	Au(50)/f-CNT/SPCE	Au(100)/f-CNT/SPCE
Équation de régression	$I = 0,004 C + 4,366 \times 10^{-5}$	$I = 0,019 C + 0,030$	$I = 0,105 C + 0,156$	$I = 0,662 C + 1,003$	$I = 0,01 C + 0,12$	$I = 0,21 C + 1,06$	$I = 3,27 C + 3,07$	$I = 0,07 C + 0,675$
R²	0,996	0,994	0,994	0,994	0,936	0,970	0,998	0,928
Pente ($\mu\text{A}\cdot\text{mM}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$) ± SD	$0,06 \pm 0,00$	$0,27 \pm 0,02$	$1,48 \pm 0,08$	$9,32 \pm 0,56$	$0,14 \pm 0,01$	$2,96 \pm 0,21$	$46,08 \pm 2,76$	$0,98 \pm 0,06$
RSD (%) de la sensibilité	2,00	7,41	5,40	6,01	7,14	7,09	5,98	6,12
LD (μM)	2000	1000	442	95	485	45	20	38

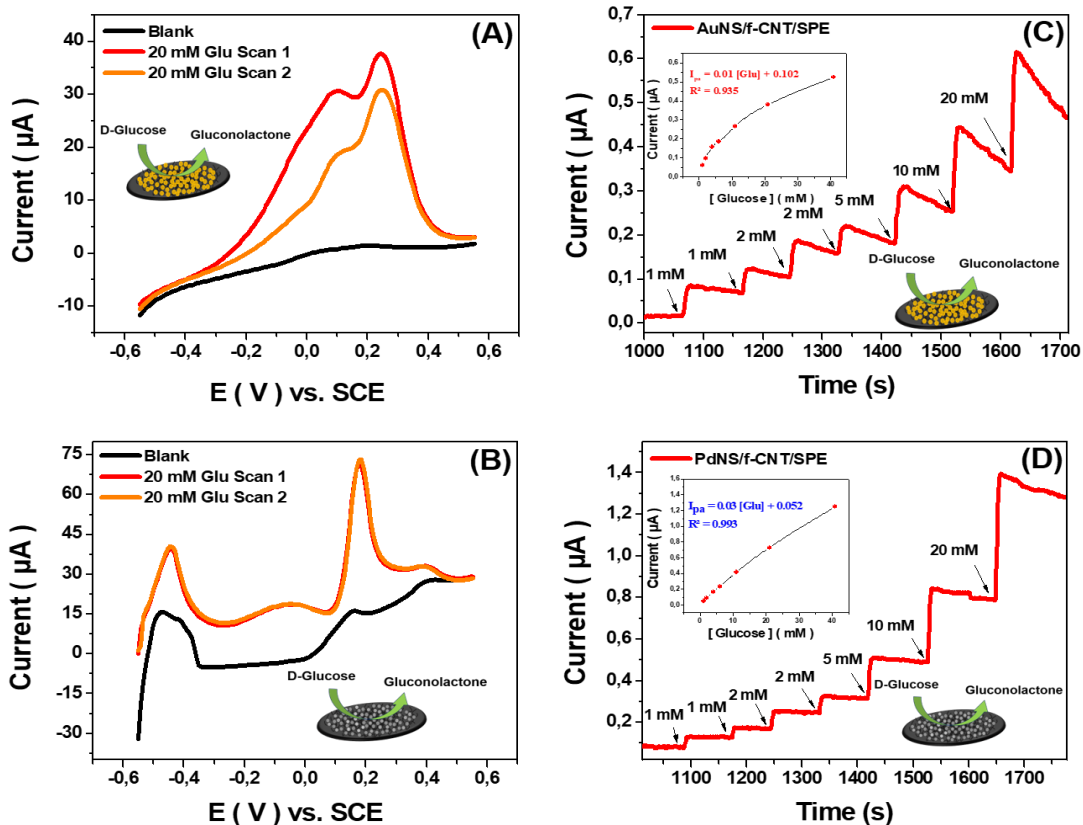


Figure III-S3 : LSVs de deux balayages anodiques successifs, enregistrés à une vitesse de balayage de $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ dans du PBS $0,1 \text{ M}$ ($\text{pH} = 7,4$) contenant 20 mM de glucose sur (A) AuNS/f-CNT/SPCE et (B) PdNS/f-CNT/SPCE. Réponses ampérométriques sur (C) AuNS/f-CNT/SPCE et (D) PdNS/f-CNT/SPCE à l'addition successive de glucose (les courbes de calibration correspondantes sont insérées). Les mesures ampérométriques ont été enregistrées à un potentiel fixe de $+0,3 \text{ V}$ par rapport à la SCE. Toutes les mesures électrochimiques ont été réalisées après l'électrodéposition des catalyseurs métalliques dans une solution de $0,05 \text{ HClO}_4 \text{ M}$ et de $0,25 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ contenant 10 mM de précurseur métallique, sous un potentiel constant de $-0,3 \text{ V vs SCE}$ pendant 300 s et une polarisation ultérieure dans du $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ en utilisant la CV.

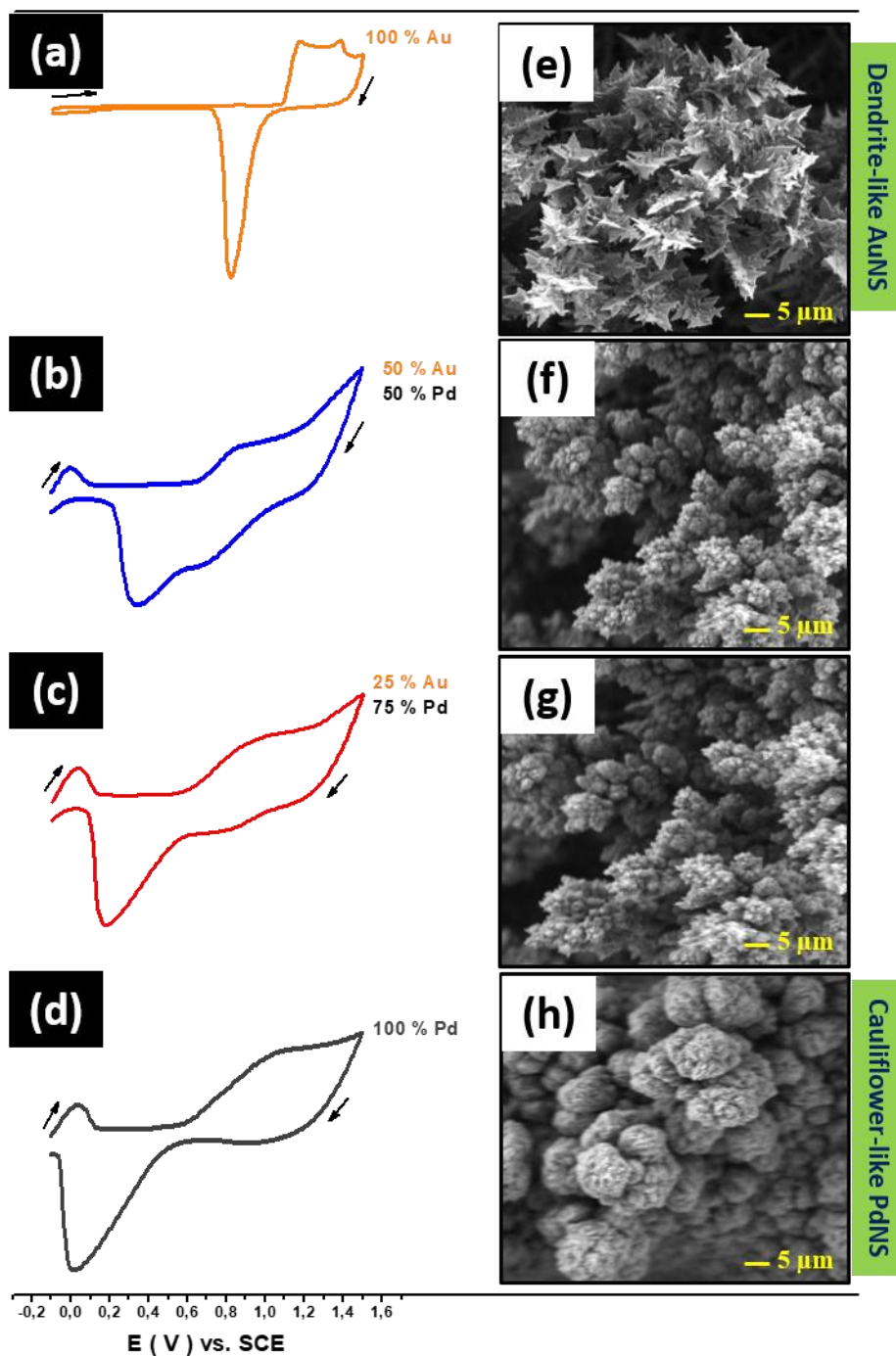


Figure III-S4 : (a) à (d) Polarisation par CV du catalyseur bimétallique Au-Pd co-déposé utilisant différents ratios de précurseurs métalliques dans du 0,5 M H₂SO₄, vitesse de balayage 100 mV.s⁻¹. (e) à (h) leurs images MEB correspondentes.

Tableau III-S2: Synthèse des performances analytiques du PdAuNS/f-CNT développé comme anodes électrochimiques non enzymatiques pour la détection du glucose en environnement neutre et alcalin.

Matériaux des électrodes	Technique	Potentiel de travail	Gamme linéaire (mM)	Sensibilité ($\mu\text{A}\cdot\text{mM}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$)	LOD (μM)	Environnement	Méthode de synthèse	Réf.
Environnement alcalin								
CuO micro-/NS/PtD ¹	Amp.	+0,6 V vs. Ag/AgCl	0,9 – 16	9,02	20	0,1 M NaOH	Hydrothermale	[264]
PdAu/C-NH ₃ /GCE ²	Amp.	+0,02 V vs. Hg/HgO	1 – 10	15,31	--	0,1 M NaOH	polyol assisté par micro-ondes à impulsions modifiées	[74]
Au@Ni/C/GCE ³	Amp.	+0,1 V vs. SCE	0,5 – 10	23,17	15,7	0,1 M NaOH	Croissance médiée par les graines	[265]
Pd-Au clusters/GCE ⁴	Amp.	-0,1 V vs. SCE	0,1 – 30	75,3	50	0,1 M NaOH	Réduction chimique directe via NaBH ₄	[142]
Environnement neutre								
Pd@Pt CINPs/GCE ⁵	Amp.	-0,1 V vs. Ag/AgCl	1,0 – 8,5	15,14	0,82	PBS	Croissance des graines	[172]
Pd@Pt-GO/GCE ⁶	Amp.	+0,1 V vs. Ag/AgCl	1,0 – 23,0	--	5	PBS	Chauffage par micro-ondes	[173]
3D Cu@Cu ₂ O AG/GCE ⁷	CV	--	0,1– 10	12,00	54	PBS	Réduction chimique directe via NaBH ₄	[171]
NF@Au-Ni/SPCE ⁸	Amp.	+0,05 V vs. Ag/AgCl	0,01– 20,0	30,58	5,84	PBS	Electrodéposition	[266]
Pt-Au nanocatalyst/BDD ⁹	Amp.	-0,15 V vs. Ag/AgCl	0,01 – 7,5	1,69	6,5	PBS	Electrodéposition	[267]
CoFe/FTO ¹⁰	Amp.	1,15 V vs. Ag/AgCl	0,1 – 8,2	18,69	67	PBS	Electrodéposition	[268]
PdAuNS/f-CNT/SPCE	Amp.	+0,3 V vs. SCE	1,0 – 41	126,87 ± 12,85	14	PBS	Electrodéposition	Ce travail

¹Oxydes de cuivre cristallins micro/nanostructurés montés sur un disque de Pt, ²GCE modifiée avec un catalyseur binaire Pd-Au supporté par du noir de carbone, ³Nanoparticules Au@Ni à noyau et enveloppe modifiées GCE, ⁴Classe bimétallique Pd-Au modifiée GCE, ⁵Nanoparticules Pd à noyau concave/enveloppe Pt insulaire modifiée GCE, ⁶Catalyseur à cœur de Pd/enveloppe de Pt-oxyde de graphène modifié GCE, ⁷Aérogels poreux tridimensionnels Cu@Cu₂O modifiés GCE, ⁸Electrode en carbone sérigraphié modifiée avec un alliage Au-Ni recouvert de Nafion (NF), ⁹Nanocatalyseur bimétallique Pt-Au modifié électrode en diamant dopé au bore, ¹⁰Electrode en hexacyanoferrate de cobalt modifiée électrode en oxyde d'étain dopé au fluor. **Amp** : Ampérométrie, **CV** : Voltampérométrie cyclique.

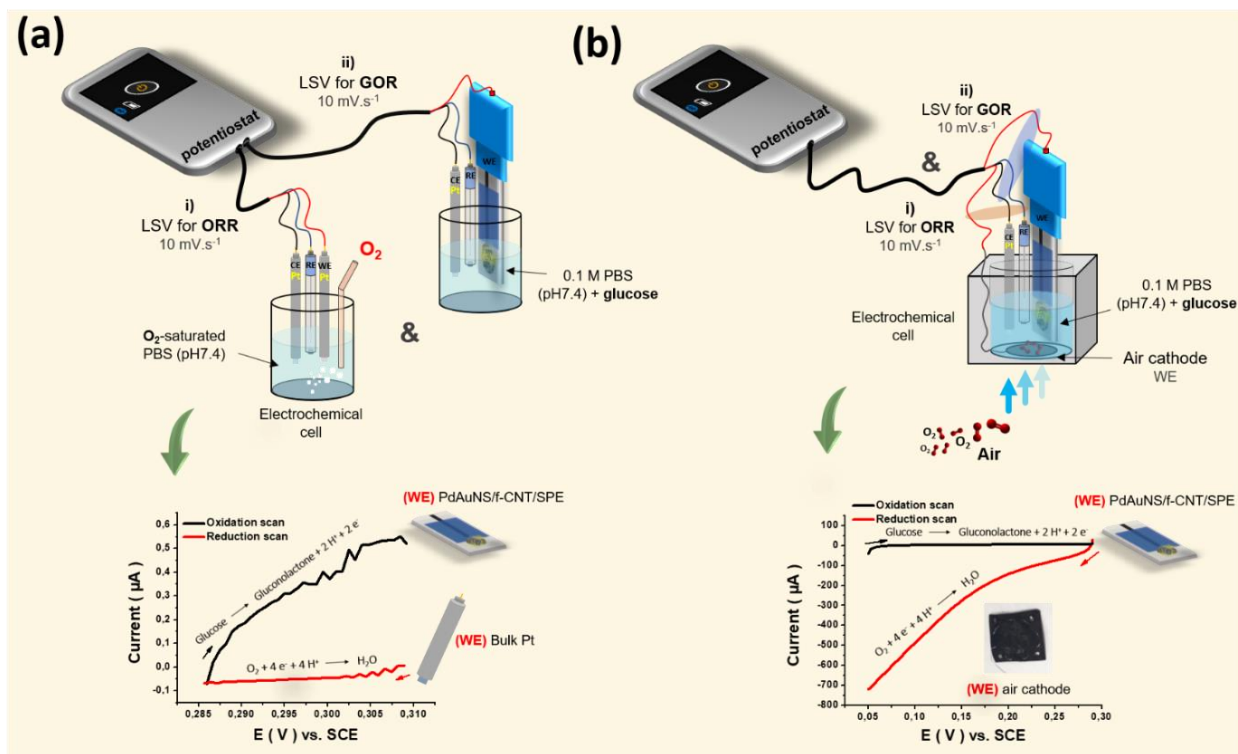


Figure III-S5 : Illustrations schématiques d'une configuration à trois électrodes basées sur (a) une cellule électrochimique conventionnelle et (b) une cathode à air à chambre unique de forme cylindrique pour la ROG et la RRO dans 0,1 M du PBS (pH 7,4) en utilisant la LSV à $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Dans les deux configurations, une électrode en Pt (surface immergée de $0,25 \text{ cm}^2$) a été utilisée comme CE, une PdNS/f-CNT/SPCE comme WE (anode) pour l'oxydation du glucose, et une SCE comme RE. Une cathode de Pt et une cathode d'air (2 cm de diamètre) ont été testées pour la RRO comme WEs. La RRO sur la cathode de Pt nécessite (a) du PBS (0,1 M) saturé en O_2 , (b) contrairement à la cathode à air.

Table III-S3: Synthèse des paramètres électriques du dispositif de pile à combustible non enzymatique glucose/ O_2 développé, rempli de PBS 0,1 M, pH = 7,4, à différentes concentrations de glucose.

	[Glucose] / mM			
	1	5	10	20
$P_{\max} (\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}) \pm \text{SD}$	$0,98 \pm 0,03$	$33,40 \pm 2,74$	$77,55 \pm 4,02$	$129,35 \pm 11,32$
RSD (%) of P_{\max}	3,06	8,20	5,18	8,75
$J_{\max} (\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}) \pm \text{SD}$	$36,10 \pm 3,08$	$189,35 \pm 18,21$	$332,89 \pm 44,69$	$598,12 \pm 39,00$
RSD (%) of J_{\max}	8,53	9,62	13,42	6,52
$R_{\text{ext}} (\text{m}\Omega)$	0,752	0,931	0,699	0,361

Annexes IV : Une nouvelle architecture de réacteur de pile à combustible microbienne à chambre unique sans membrane pour la caractérisation rapide des cathodes d'air fonctionnalisées par pulvérisation à froid

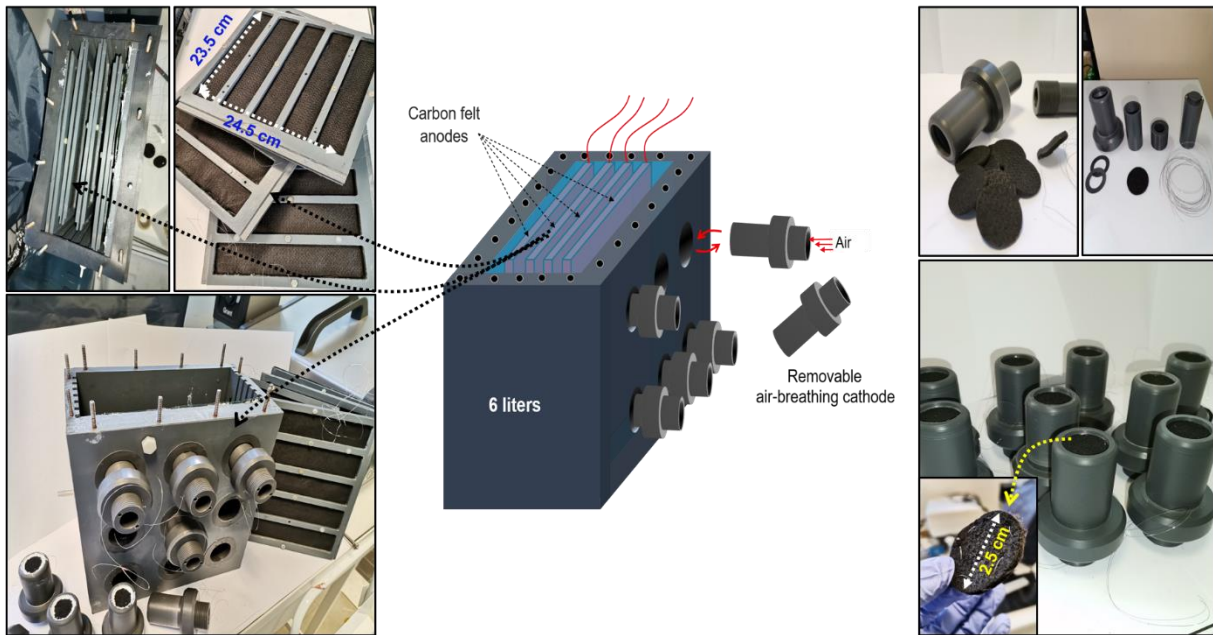


Schéma V-S1 : Le réacteur PACM fabriqué avec une nouvelle architecture basée sur une stratégie de remplacement facile et rapide de la cathode à air.

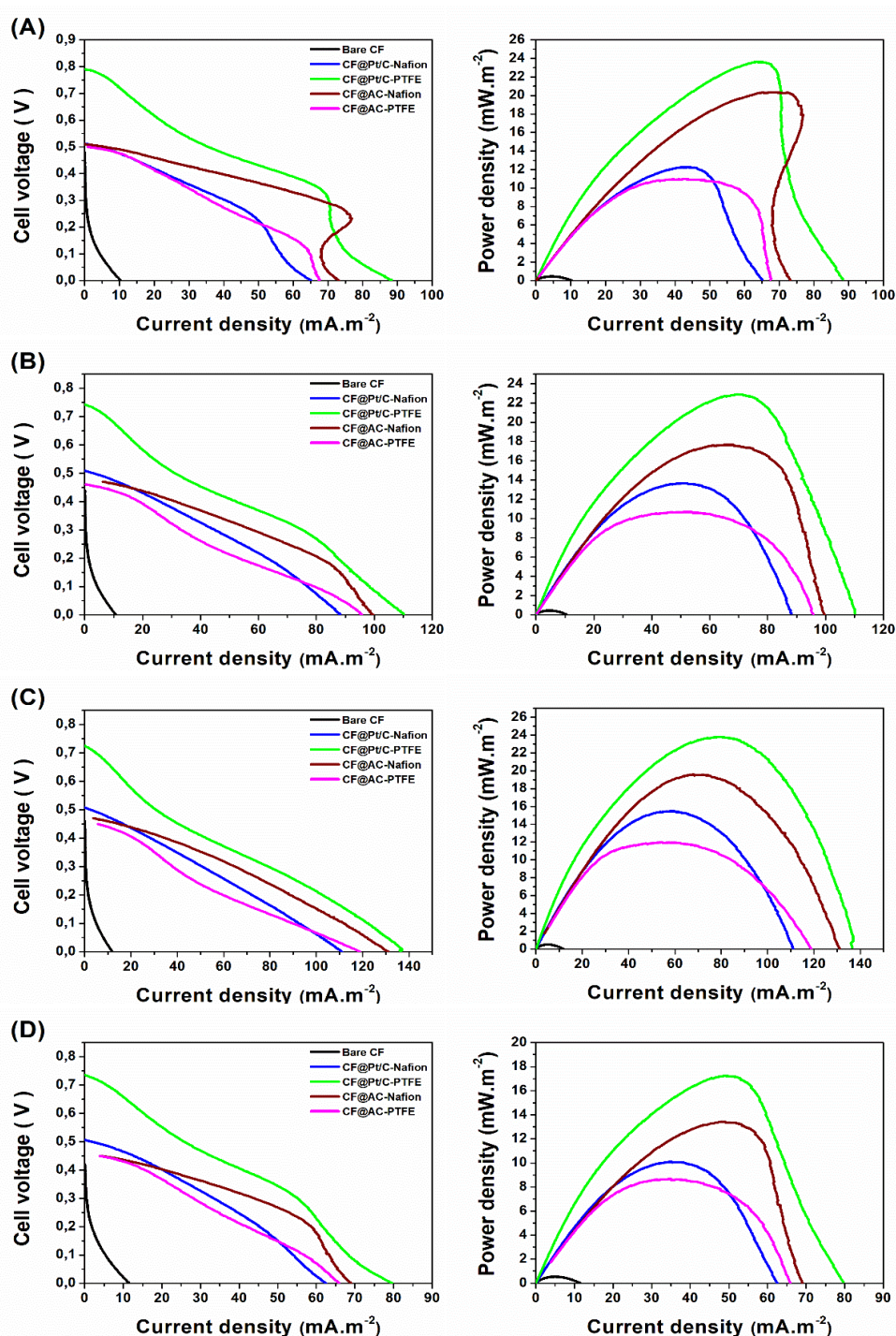


Figure V-S1 : Courbes de puissance (à droite) et de polarisation (à gauche) à la maturation du biofilm en fonction de la cathode à air basée sur le matériau cathodique et de la distance inter-électrodes entre une anode et des cathodes : (A) 1,5 cm, (B) 4,5, (C) 7,5, et (D) 9,5 cm. Les densités de courant et de puissance sont présentées ici par surface d'une anode, qui est de 1151,5 cm² (23,5 cm x 24,5 cm). Une seule anode a été connectée aux cathodes.

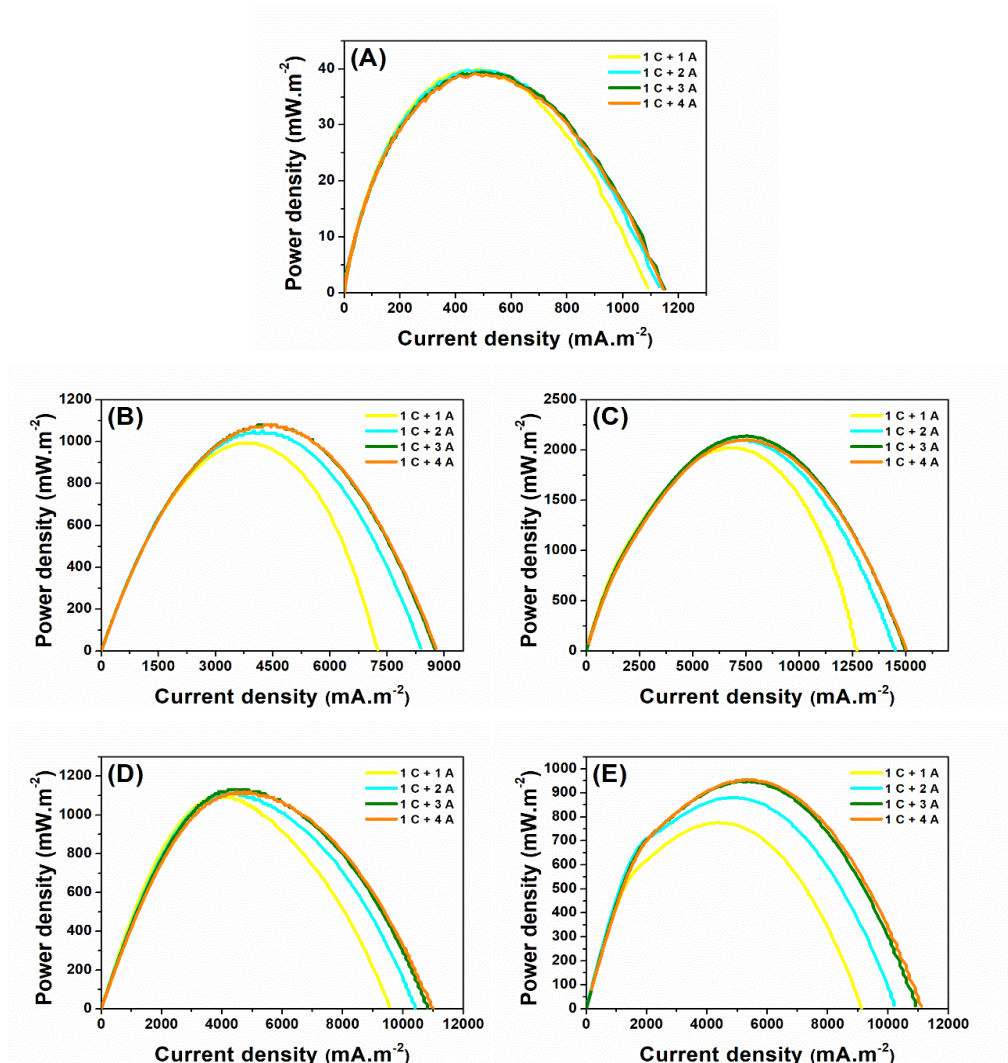


Figure V-S2 : Effet du nombre d'anodes sur la densité de puissance maximale de la PACM à la maturation du biofilm en fonction des différents matériaux cathodiques à air : **(A)** CF nu, **(B)** CF@Pt/C-Nafion, **(C)** CF@Pt/C-PTFE spray, **(D)** CF@AC-Nafion, et **(E)** CF@AC-PTFE spray, en connectant une cathode et en augmentant le nombre d'anodes pour évaluer le rapport de surface Anode/Cathode. Ici, les densités de puissance et de courant sont présentées par surface d'une cathode, qui est de 5 cm² (Diamètre = 2,5 cm).

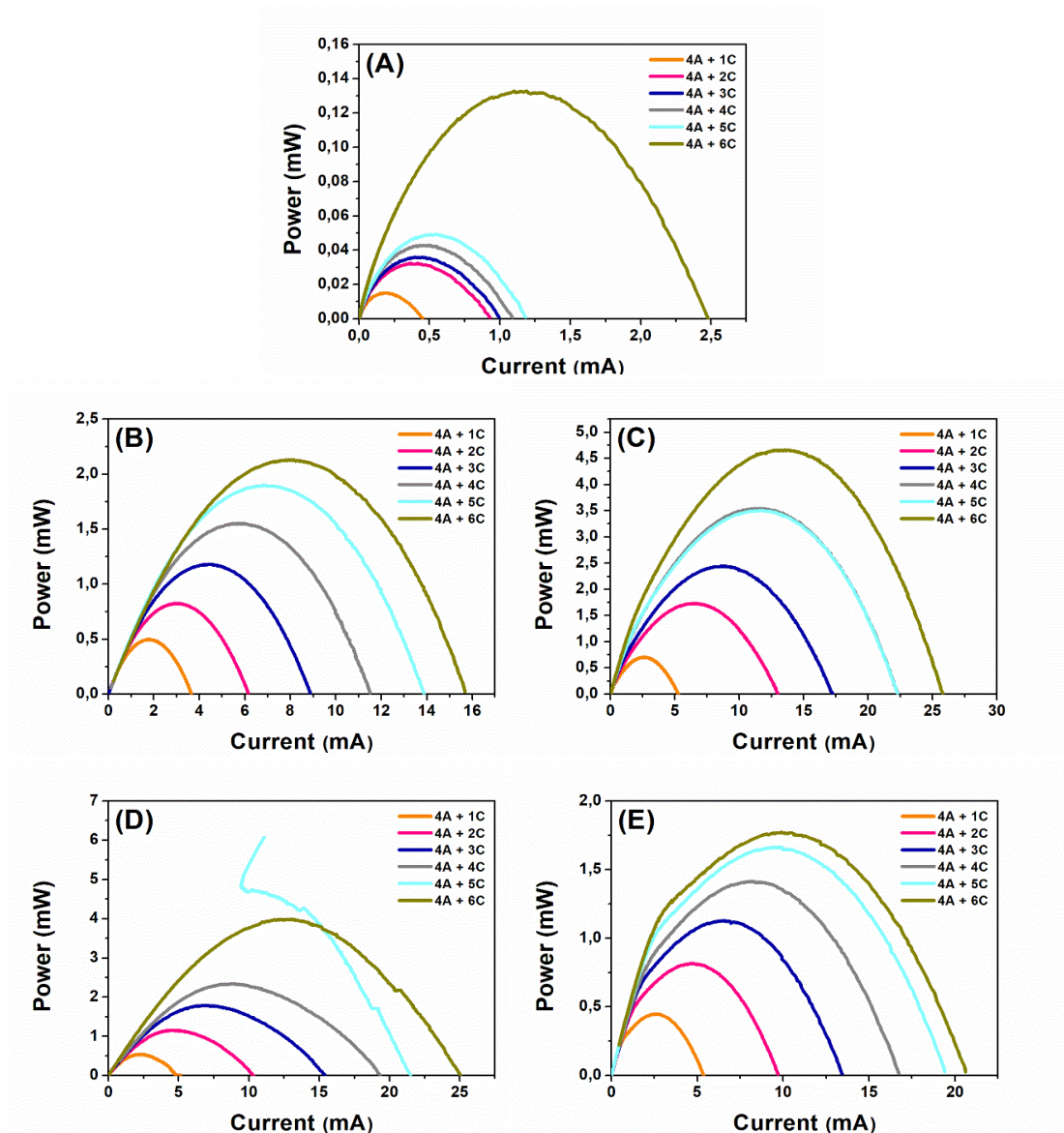


Figure V-S3 : Effet du nombre de cathodes en fonction du matériau cathodique utilisé dans la cathode à air : (A) CF nu, (B) CF@Pt/C-Nafion, (C) CF@Pt/C-PTFE spray, (D) CF@AC-Nafion, et (E) CF@AC-PTFE spray, en connectant toutes les anodes et en augmentant le nombre de cathodes de 1 à 6 pour démontrer que cette architecture de réacteur PACM est spécifiquement conçue pour une caractérisation précise des cathodes.

Annexes V : Biocapteurs à base de pile à combustible microbienne à chambre unique, basés sur un biofilm électro-actif adapté à la toxicité, pour la sécurité des eaux usées et l'alerte précoce: cas des ions Pb(II) et de l'antibiotique sulfate de néomycine

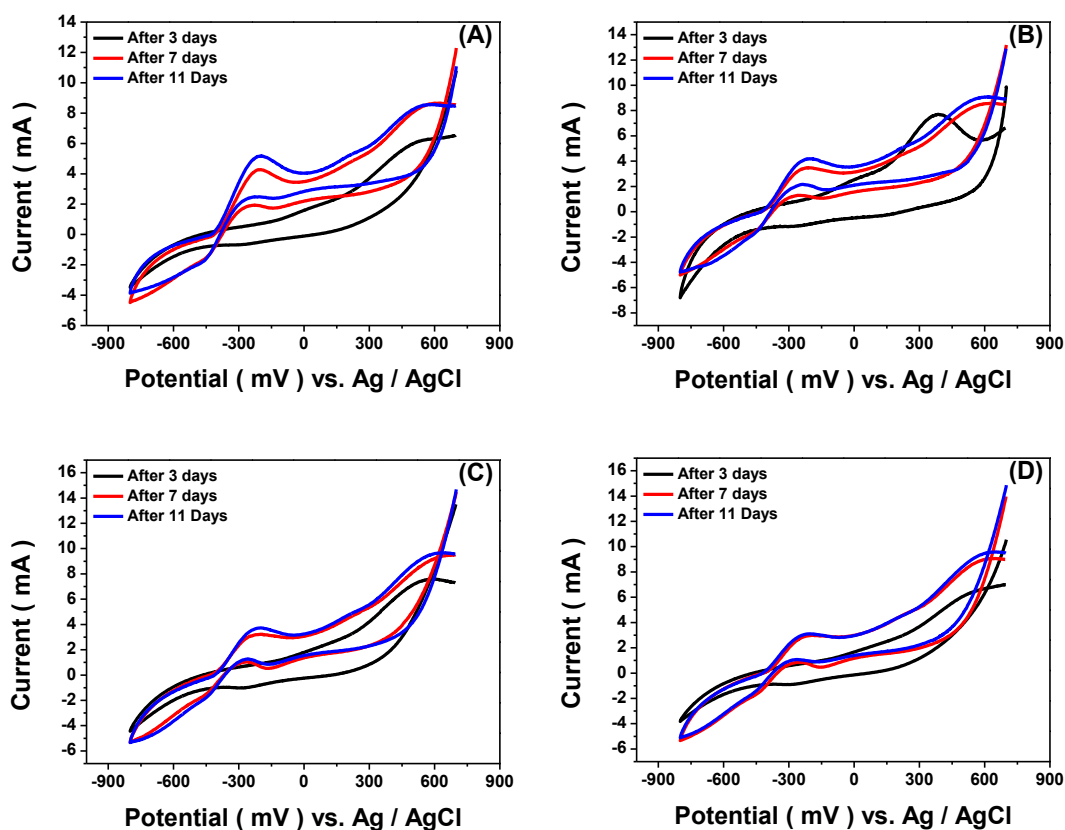


Figure VI-S1 : Courbes de la CV pour différentes périodes de croissance du biofilm sur des anodes CF décrivant le comportement électrochimique du biofilm électro-actif non adapté et adapté à différentes concentrations de (A) 0, (B) 0,01, (C) 0,1, (D) 1 mg.L⁻¹ d'ions Pb²⁺ dans les réacteurs PACMs. Vitesse de balayage 10 mV.s⁻¹.

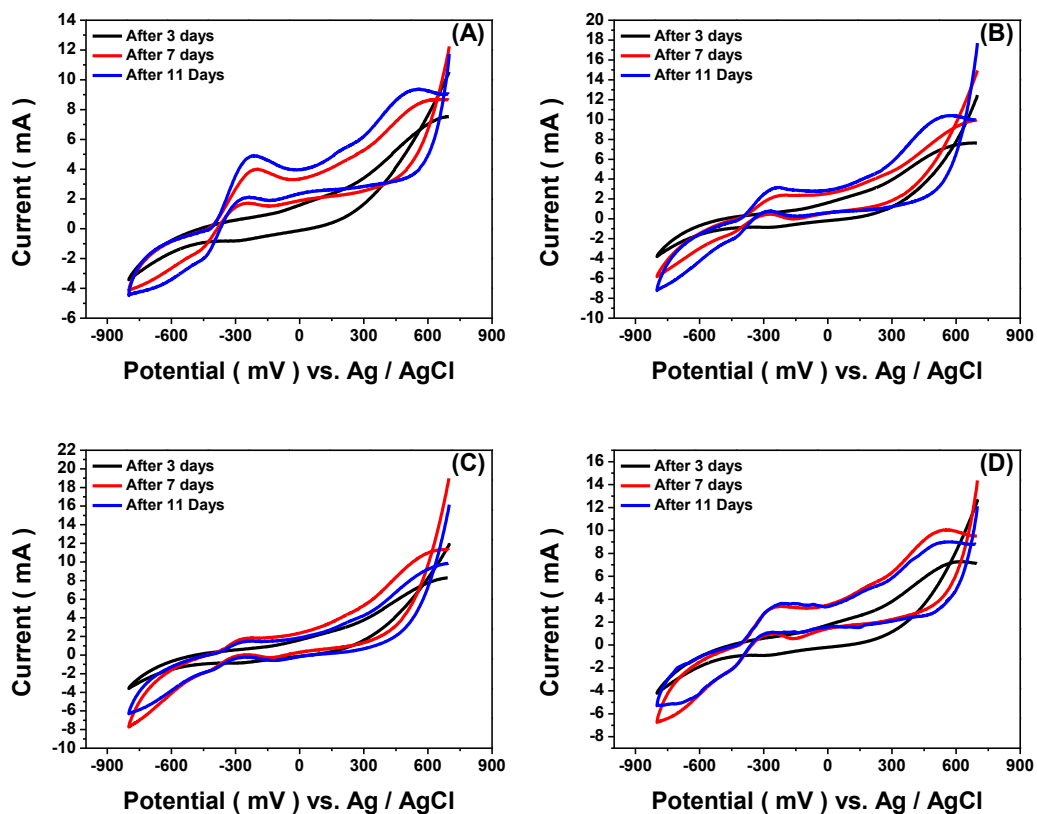


Figure VI-S2: Courbes CV pour différentes périodes de croissance du biofilm sur des anodes CF décrivant le comportement électrochimique du biofilm électro-actif non adapté et adapté à différentes concentrations de (A) 0, (B) 0,01, (C) 0,1, (D) 1 mg.L⁻¹ d'antibiotique NS dans les réacteurs PACMs. Vitesse de balayage 10 mV.s⁻¹.

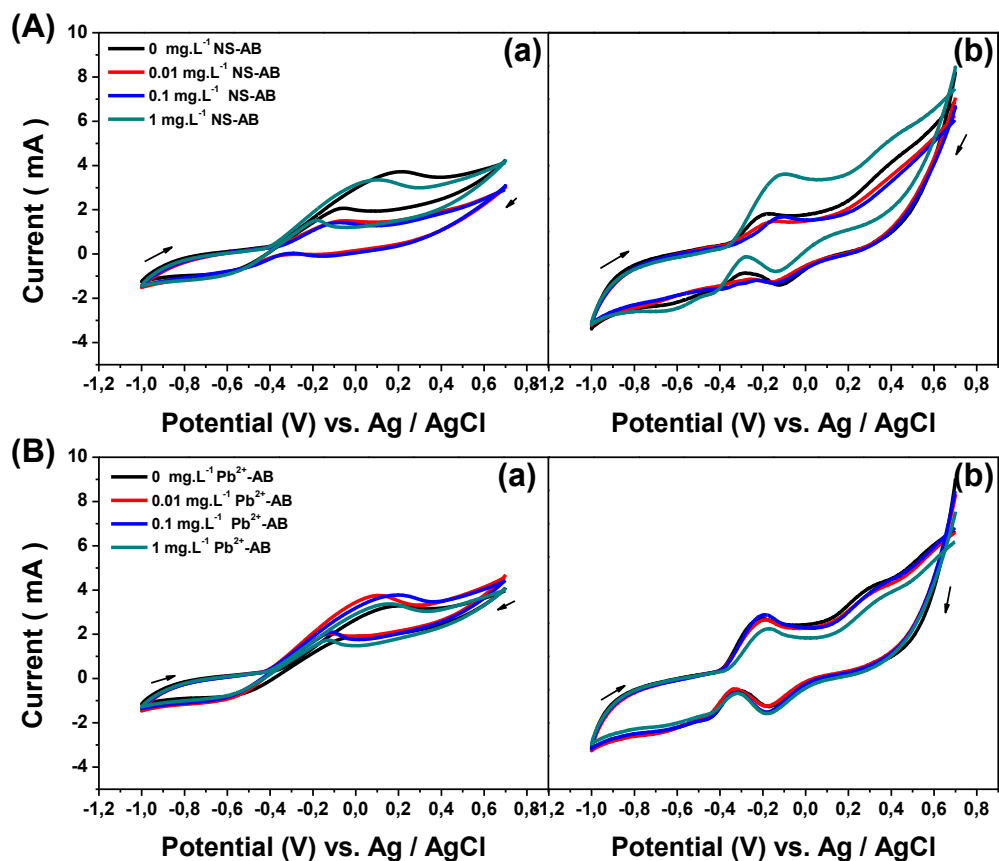


Figure VI-S3: Courbes de la CV enregistrées dans des eaux usées fraîches sans (a) et avec (b) 60 mM Na⁺, Cl⁻, $\sigma \approx 7 \text{ mS.cm}^{-2}$, sur différents biofilms matures déjà formés sur des anodes CF et adaptés à différentes concentrations de (A) antibiotique NS et (B) ions Pb²⁺ dans des réacteurs PACMs. Vitesse de balayage 10 mV.s⁻¹.

AUTORISATION DE SOUTENANCE

Vu les dispositions de l'arrêté du 25 mai 2016 modifié par l'arrêté du 26 août 2022,

Vu la demande du directeur de thèse

Monsieur F. BURET

et les rapports de

M. C-M-A. BRETT
Professeur - Université de Coimbra

et de

Mme K. GORGY
Maître de Conférences HDR - Université Grenoble Alpes

Mme L. IDRISSE
Professeure - Université Hassan II de Casablanca - Maroc

Monsieur GHANAM Abdelghani

est autorisé à soutenir une thèse pour l'obtention du grade de **DOCTEUR**

Ecole doctorale ELECTRONIQUE, ELECTROTECHNIQUE, AUTOMATIQUE

Fait à Ecully, le 10 novembre 2022

Pour le directeur de l'Ecole centrale de Lyon
Le directeur des Formations

Grégory VIAL

