

Titre: Opération périodique d'une pile à combustible microbienne par connexion intermittente à une résistance électrique
Title:

Auteur: Félix Grondin
Author:

Date: 2012

Type: Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

Référence: Grondin, F. (2012). Opération périodique d'une pile à combustible microbienne par connexion intermittente à une résistance électrique [Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de Montréal]. PolyPublie. <https://publications.polymtl.ca/790/>
Citation:

 **Document en libre accès dans PolyPublie**
Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: <https://publications.polymtl.ca/790/>
PolyPublie URL:

Directeurs de recherche: Michel Perrier, & Boris Tartakovsky
Advisors:

Programme: Génie chimique
Program:

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

OPÉRATION PÉRIODIQUE D'UNE PILE À COMBUSTIBLE MICROBIENNE PAR
CONNEXION INTERMITTENTE À UNE RÉSISTANCE ÉLECTRIQUE

FÉLIX GRONDIN
DÉPARTEMENT DE GÉNIE CHIMIQUE
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLOME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES
(GÉNIE CHIMIQUE)
AVRIL 2012

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé :

OPÉRATION PÉRIODIQUE D'UNE PILE À COMBUSTIBLE MICROBIENNE PAR
CONNEXION INTERMITTENTE À UNE RÉSISTANCE ÉLECTRIQUE

présenté par : GRONDIN Félix

en vue de l'obtention du diplôme de : Maîtrise ès Sciences Appliquées

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

M. SRINIVASAN, Bala, Ph.D., président

M. PERRIER, Michel, Ph.D., membre et directeur de recherche

M. TARTAKOVSKY, Boris, Ph.D., membre et codirecteur de recherche

M. GOURDEAU, Richard, Ph.D., membre

à André et Denyse

REMERCIEMENTS

Tant de personnes ont été impliquées de loin ou de près dans ce projet et je souhaite leur exprimer mes remerciements les plus sincères.

Premièrement, je remercie mon directeur de recherche, Michel Perrier, pour ses conseils, ses encouragements et son soutien tant dans mes activités de recherche que dans mes engagements extracurriculaires. Docteur Boris Tartakovsky, mon co-directeur de recherche, pour l'enthousiasme persistant qu'il a porté au projet, son aide précieuse, son ouverture d'esprit et sa patience. Merci également au professeur Bala Srinivasan pour sa rigueur et son sens critique à l'égard de la recherche, ainsi que pour ses enseignements inoubliables. Merci à l'École Polytechnique de Montréal, son département de génie chimique, l'Institut de recherche en biotechnologie du centre national de recherche Canada, le professeur Perrier et le docteur Tartakovsky pour leur soutien financier. Merci à Punita Mehta qui s'est souvent occupée de mon montage expérimental, et à toute l'équipe de l'IRB avec qui j'ai eu la chance de travailler. Merci à Roberto Pinto, qui m'a transmis ses connaissances des piles à combustibles microbiennes et qui m'a aidé dans la programmation du nouveau modèle. Merci à Javier Coronado, qui m'a assisté dans l'analyse d'expériences au courant de l'été 2011.

Je tiens à remercier mes amis du conseil exécutif de l'Association des étudiants des cycles supérieurs de Polytechnique de 2010 à 2012 : Simona, Mathieu, Sophie, Frédérique, Jérôme, Caroline, Amine, Andrea, Marc-André, Hani, Kenza, Richard et Tatiana. Ce fut un plaisir immense de partager tant d'heures avec vous ! Merci à la famille et aux amis pour leur support moral. À André et Denyse, mes parents, pour les encouragements soutenus et leur soutien depuis toujours. À Jean-Michel, Sophie, Céline et à Bill, pour leurs encouragements. À la belle famille, Louise, Louis, Mélissa et Tommy pour leur compréhension et leur intérêt pour mon cheminement. Un merci très spécial pour Christelle, mon amour et ma compagne, qui m'a supporté tout au long de mes épreuves à Polytechnique.

RÉSUMÉ

Parmi les défis du XXI^e siècle, la production d'énergie renouvelable et l'accès à l'eau potable représentent deux problématiques particulièrement pressantes, causées par la croissance de la population mondiale et l'élévation du niveau de vie moyen. Une technologie récemment découverte, la pile à combustible microbienne (PCM), est susceptible d'apporter des contributions majeures faces à ces problématiques. La PCM est un système qui génère de l'électricité à partir du traitement biologique des déchets organiques présents dans les eaux usées. Le principe fondamental repose sur une activité bactérienne : Au sein du réacteur, des microorganismes appelés électrigènes assurent la dégradation des matières organiques dissoutes dans les eaux usées et évacuent des électrons de par leur métabolisme. Ces électrons peuvent être dirigés à travers un circuit, ce qui permet leur utilisation pour une application électrique.

Bien que le système ait démontré ses preuves quant à sa stabilité et sa performance en traitement des eaux, plusieurs obstacles préviennent son implantation industrielle. Entre autres, la récolte de l'énergie n'est pas optimisée, surtout dans un contexte où la qualité des eaux alimentées est encline à des perturbations fréquentes et aléatoires. Typiquement, une résistance électrique fixe est connectée au circuit, alors qu'il est connu que la résistance interne du système varie grandement par rapport à la concentration en matières organiques dans les eaux alimentées. Or, la théorie de la puissance maximum dicte que les résistances internes et externes d'un circuit doivent correspondre afin d'optimiser la puissance. Une perte d'efficacité due à ces perturbations semble donc inévitable. De plus, le système est caractérisé par des mécanismes aux dynamiques complexes, encore très peu connues. Par conséquent, la PCM n'est pas modélisée adéquatement et il est difficile de prévoir son comportement face à certaines perturbations ou modes d'opération. Des efforts de modélisation sont donc requis afin de dépister l'évolution des propriétés électriques internes du système telles que la résistance et la capacitance, et d'assurer une récolte d'énergie optimale.

Une solution suggérée est d'opérer la PCM selon un mode d'opération périodique, i.e., de connecter et de déconnecter par intermittence la résistance électrique externe du système. Une telle stratégie est notamment utilisée dans l'optimisation de certains moteurs électriques. Une série d'expériences en laboratoire ont été menées sur une PCM alimentée en acétate. Tout d'abord, les opérations périodiques ont été caractérisées par différents paramètres et certaines étendues d'opération ont été identifiées. Le rapport cyclique (RC), défini comme étant la fraction entre le temps où le système se trouve dans un état de circuit fermé à l'intérieur d'un

cycle, a été utilisé afin de démontrer la présence d'un optimum de la génération de puissance. Ensuite, une stratégie de contrôle basée sur des bornes de tensions électriques a été étudiée et comparée aux alternatives connues. Pour répondre aux objectifs de modélisation et d'identification, un modèle de circuit électrique comprenant une résistance interne et une capacitance a été proposé. Ce modèle a été utilisé afin d'identifier certaines propriétés électriques de la PCM, puis a été intégré à un modèle tenant compte des activités des populations bactériennes.

Les expériences ont démontré que les opérations périodiques sont optimales pour la production d'énergie lorsque le RC est près de 0,9 et les cycles sont de l'ordre de la seconde. Il est envisageable que l'optimum réel se trouve pour des cycles plus courts, mais l'équipement n'a pas permis d'explorer cette étendue. Un point d'opération obtenu avec un cycle de 7 secondes, un RC de 0,9 une résistance externe de $20\ \Omega$, a résulté en une puissance de $2,84 \pm 0,02\ \text{mW}$. Cette expérience se compare favorablement à une opération continue, qui produit alors $2,90 \pm 0,28\ \text{mW}$. On remarque également que la puissance est généralement supérieure lorsque la résistance externe est inférieure à la résistance interne de la PCM. Le contrôle par bornes de tension, quant à lui s'est avéré comparable aux stratégies actuelles d'optimisation du système. L'identification du système à l'aide d'un modèle de circuit équivalent a été un succès, spécialement lorsque le système est soumis à des excitations variées. Les paramètres estimés et mesurés se sont révélés être du même ordre de grandeur.

Afin d'optimiser davantage la génération de puissance et d'approfondir les connaissances du système, il est nécessaire d'explorer de nouvelles étendues d'opérations périodiques, avec des cycles plus courts. Également, le développement d'une stratégie d'identification en ligne des propriétés électriques internes du système devrait permettre la conception d'un algorithme de contrôle basé sur l'ajustement du RC. Finalement, des simulations approfondies du modèle hybride permettront une meilleure compréhension de l'impact des opérations périodiques sur les mécanismes internes de la PCM.

ABSTRACT

Amongst the XXIst century challenges, the renewable energy production and the drinkable water access represent two pressing problematics because of the world population growth and the average standard of living improvements. A recent technology, the Microbial Fuel Cell (MFC), may potentially bring major contributions, answering both problematics. The MFC is a system that generates electricity from the biological treatment of organic matter in wastewater. Its fundamental principle is based on bacterial activity: in the reactor, microorganisms named electricigens degrade organic matter dissolved in the wastewater, thus liberating electrons as part of their metabolism. These electrons can be directed through a circuit, enabling their use as an electrical energy source.

Even though the system has proven to be stable and efficient in wastewater treatment, several obstacles prevent its industrial implementation. Amongst them is the lack of energy harvesting optimisation, especially given an environment where the quality of the wastewater is subject to frequent and random perturbations. Typically, a fixed external resistance is connected to the circuit, although the internal resistance is known to vary greatly depending on the organic matter concentration in the influent. Yet, the maximum power transfer theorem dictates that both internal and external impedances of a circuit must match in order to optimise the electrical power production. A loss in efficiency caused by the influent perturbation is thus inevitable. Also, the system is characterised by mechanisms of complex dynamics, some of which are yet to be studied. Thus the MFC is not adequately modelled and it is difficult to predict its behaviour when subjected to certain perturbations or modes of operation. Modelling efforts are thus required in order to track the evolution of internal electrical properties such as resistance and capacitance, and to assure an optimal energy harvesting.

A possible solution is to operate the MFC under periodic operations, i.e., to intermittently connect and disconnect the external resistance to the system. A similar strategy is often used to optimise electrical motors. A series of laboratory experiments was conducted on an acetate-fed MFC. First, the periodic operations were characterised based on specific parameters, and different operating regions were identified. The Duty Cycle (DC), defined as the fraction of the time the system is in a closed circuit state within a cycle, was used in order to demonstrate the presence of an optimum in power generation. After, a control strategy based on voltage limits was studied and compared to current alternatives. In order

to answer to the identification and modelling objectives, an equivalent circuit containing a resistance and a capacitance was suggested. This model was used to identify the electrical properties of the MFC, and was subsequently integrated to a model taking account for the bacterial population activities.

Experiments have shown that periodic operation is optimal for power generation when the DC is close to 0.9 and the cycles are of the order of a the second. It is expected that the real optimum could be found at smaller cycles, but exploring this range was not possible due the equipment's precision. An observed operating point with a cycle time of 7 seconds, a DC of 0.9 and an external resistance of $20\ \Omega$ resulted in a power production of 2.84 ± 0.02 mW, a comparable performance to that of a continuously operated MFC giving 2.90 ± 0.28 mW. It was also observed that the power generation was usually greater when the external resistance was inferior to the system's internal resistance during periodic operations. On the other hand, the voltage limits based control was proven to offer a performance comparable to the actual alternatives, when subjected to perturbations in influent concentration. The identification of the system electrical properties through the use of an equivalent circuit was successful, especially when the MFC was subjected to varied excitations. The estimated and measured parameters were of the same order of magnitude.

In order to further optimise the power production and to deepen the knowledge of the system, it is necessary to explore new ranges of periodic operations, with shorter cycle times. Also, developing an on-line identification strategy of the system's electrical properties should constitute the basis of a control algorithm adjusting the DC. Finally, simulations of the hybrid model should be performed to gain better insight about the impact of periodic operations on internal mechanisms of the MFC.

TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE	iii
REMERCIEMENTS	iv
RÉSUMÉ	v
ABSTRACT	vii
TABLE DES MATIÈRES	ix
LISTE DES TABLEAUX	xi
LISTE DES FIGURES	xiii
LISTE DES ANNEXES	xv
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS	xvi
CHAPITRE 1 INTRODUCTION	1
1.1 Définitions et concepts de base	2
1.1.1 La pile à combustible	2
1.1.2 Microorganismes et particularités de la pile à combustible microbienne	2
1.1.3 Réactions aux électrodes	3
1.1.4 Applications de la pile à combustible microbienne (PCM)	4
1.2 Éléments de la problématique	5
1.3 Objectifs de recherche	7
1.4 Plan du mémoire	7
CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE	9
2.1 Histoire et développement de la pile à combustible microbienne	9
2.2 Modélisation du système	9
2.3 Stratégies de récolte d'énergie des pile à combustible microbiennes	10
2.3.1 Contrôle par perturbation et observation	10
2.3.2 Contrôle multi-unités	11
2.3.3 Récolte d'énergie par l'entremise d'un condensateur	11

CHAPITRE 3	MÉTHODOLOGIE	14
3.1	Conception et fonctionnement	14
3.2	Méthodes analytiques, inoculum et composition des médias	15
3.3	Mesures électrochimiques et caractérisation de la performance	16
3.4	Identification de paramètres	17
CHAPITRE 4	OPÉRATION PÉRIODIQUE PAR CONNEXION INTERMITTENTE D'UNE RÉSISTANCE EXTERNE	18
4.1	Caractérisation et démonstration des opérations périodiques	19
4.2	Optimisation des paramètres d'opération périodique	20
4.2.1	Plans d'expériences et résultats	21
4.2.2	Courbes de rapports cycliques	25
4.3	Contrôle par bornes de tension	29
4.3.1	Optimisation des bornes de tension	29
4.3.2	Validation de la méthode	32
CHAPITRE 5	IDENTIFICATION DE LA RÉSISTANCE INTERNE ET DE LA CA- PACITANCE PAR UN MODÈLE DE CIRCUIT ÉQUIVALENT	36
5.1	Propriétés électriques internes	36
5.1.1	Mesure de la résistance interne (R_{int}) et de la différence de potentiel en circuit ouvert (U_{co}) par les tests de polarisation	37
5.1.2	Mesure de la capacitance par les tests de voltampérométrie cyclique	37
5.2	Modèle de circuit équivalent	39
5.3	Identification des paramètres du système	42
5.3.1	Excitation avec un rapport cyclique constant	42
5.3.2	Excitation avec plusieurs rapports cycliques	45
5.4	Validation du modèle	46
5.5	Modèle hybride	48
CHAPITRE 6	CONCLUSION	52
6.1	Synthèse des travaux	52
6.2	Limitations et améliorations futures	53
RÉFÉRENCES		56
ANNEXES		59

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 4.1	Variables codées du premier plan expérimental	21
Tableau 4.2	Essais et résultats premier plan expérimental	22
Tableau 4.3	Variables codées du second plan expérimental	23
Tableau 4.4	Essais et résultats du second plan expérimental	24
Tableau 4.5	Série d'expériences pour analyser l'influence des rapports cycliques sur la génération de puissance, mesurée à des intervalle de 5 minutes entre chaque test	26
Tableau 4.6	Rapports cycliques et résultats des expériences présentées dans le tableau 4.5	26
Tableau 4.7	Plan expérimental pour les courbes de rapports cycliques avec un temps d'attente d'une heure et plus	28
Tableau 4.8	Rapports cycliques et résultats des expériences présentées dans le tableau 4.7	28
Tableau 4.9	Variables codées du premier plan expérimental pour le contrôle des bornes de tension avec une R_{ext} de 10Ω	29
Tableau 4.10	Essais et résultats du plan d'expérience pour le contrôle des bornes de tension avec une R_{ext} de 10Ω	30
Tableau 4.11	Comparaison d'indicateurs statistiques entre différents modèles	30
Tableau 4.12	Variables codées du second plan expérimental pour le contrôle des bornes de tension avec une R_{ext} de 5Ω	32
Tableau 4.13	Essais et résultats du plan d'expérience pour le contrôle des bornes de tension avec une R_{ext} de 5Ω	32
Tableau 4.14	Comparaison d'indicateurs statistiques entre différents modèles	33
Tableau 5.1	Essais et résultats de la première série d'identifications du système	42
Tableau 5.2	Identification indépendante de chaque excitation présente dans la figure 5.9	47
Tableau 5.3	Comparaison entre les valeurs des paramètres mesurés et estimés (les imprécisions seront recalculées et ajoutées)	47
Tableau 5.4	Liste des paramètres présents dans les équations du modèle de la PCM	50
Tableau B.1	Analyse de la variance sur le modèle défini par l'équation 4.2	62
Tableau B.2	Analyse de la variance sur le modèle défini par l'équation 4.3	62
Tableau B.3	Analyse de la variance sur le modèle défini par l'équation 4.4	63
Tableau B.4	Analyse de la variance sur le modèle défini par l'équation 4.5	63

Tableau B.5	Analyse de la variance sur le modèle défini par l'équation 4.7	63
Tableau B.6	Analyse de la variance sur le modèle défini par l'équation 4.7	64

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1	Diagramme affichant les composantes fondamentales d'une pile à combustible	3
Figure 1.2	Dégradation anaérobie typique de matières organiques par des microorganismes	4
Figure 3.1	Diagramme du montage expérimental	14
Figure 4.1	Démonstration d'une opération périodique sur une pile à combustible microbienne	19
Figure 4.2	Modèle de la puissance électrique générée par une PCM suivant le plan d'expérience factoriel présenté dans le tableau 4.2	23
Figure 4.3	Modèle de la puissance générée par une PCM suivant le plan d'expérience factoriel présenté dans le tableau 4.4	25
Figure 4.4	Courbes de rapports cycliques selon un intervalle de 5 minutes	27
Figure 4.5	Courbes de rapports cycliques selon un intervalle de 1 et 12 heures	27
Figure 4.6	Modèle de la puissance électrique générée par une PCM suivant le plan d'expérience factoriel présenté dans le tableau 4.10	31
Figure 4.7	Modèle de la puissance électrique générée par une PCM suivant le plan d'expérience factoriel présenté dans le tableau 4.13	33
Figure 4.8	Puissance générée par la PCM soumise à une baisse de taux de charge organique (TCO) selon différents stratégies de contrôle	34
Figure 4.9	Estimation de la R_{ext} par l'algorithme de perturbation/observation et évolution du rapport cyclique (RC) selon un contrôle par bornes de tension suite à une baisse de TCO	35
Figure 5.1	Résultats des tests de polarisation	38
Figure 5.2	Résultat d'un test de volampérométrie cyclique effectué avec un taux de balayage de 1 et 20 mV s ⁻¹	39
Figure 5.3	Analyses des tests de volampérométrie cyclique	40
Figure 5.4	Circuit équivalent utilisé pour la modélisation de la PCM	40
Figure 5.5	Simulation du circuit équivalent selon l'équation 5.3	41
Figure 5.6	Mesures et simulation de l'essai 7 du tableau 5.1	43
Figure 5.7	Mesures et simulation de l'essai 1 du tableau 5.1	44
Figure 5.8	Excitation du système avec des cycles long	45
Figure 5.9	Excitation avec plusieurs RC pour une PCM alimentée selon un TCO normal	46

Figure 5.10	Excitation avec plusieurs RC pour une PCM alimentée selon un TCO faible	48
Figure 5.11	Simulation du modèle hybride en opération périodique	51
Figure 5.12	Simulation du modèle de Pinto <i>et al.</i> (2010) en opération périodique . .	51
Figure A.1	Circuit équivalent utilisé pour la modélisation de la PCM	59
Figure B.1	Diagramme de Pareto pour le paramètre R_1 lors de l'excitation du système selon plusieurs RC	64
Figure B.2	Diagramme de Pareto pour le paramètre R_2 lors de l'excitation du système selon plusieurs RC	65
Figure B.3	Diagramme de Pareto pour le paramètre C lors de l'excitation du système selon plusieurs RC	65
Figure B.4	Diagramme de Pareto pour le paramètre U_{co} lors de l'excitation du système selon plusieurs RC	66

LISTE DES ANNEXES

Annexe A	DÉRIVATION MATHÉMATIQUE DU MODÈLE DE CIRCUIT ÉQUI- VALENT	59
Annexe B	ANALYSE STATISTIQUE DES EXPÉRIENCES	62

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

dl	Degré de liberté
$\bar{P}$	Puissance moyenne
PCM	Pile à combustible microbienne
PCMS	Pile à combustible microbienne à sédiments
P/O	Perturbation et observation
R_{ext}	Résistance externe
R_{int}	Résistance interne
RC	Rapport cyclique
SC	Somme des carrés
TCO	Taux de charge organique
t_{cf}	durée en circuit fermé par cycle
t_{co}	durée en circuit ouvert par cycle
t_{cycle}	durée d'un cycle
t_{ratio}	ratio des temps en circuit fermé et circuit ouvert par cycle
U_{co}	différence de potentiel en circuit ouvert
U_{PCM}	différence de potentiel entre les électrodes de la PCM

CHAPITRE 1

INTRODUCTION

Pendant le XXI^e l'humanité sera appelée à relever des défis monumentaux, comme de répondre à la demande croissante d'énergie. Face à la difficulté grimpanTE à exploiter les énergies conventionnelles, de plus en plus rares, l'humanité devra trouver de nouvelles sources d'énergie. Celles-ci se doivent d'être renouvelables et accessibles afin de maximiser leur distribution sans soucis pour l'environnement. Un autre défi est d'assurer l'accessibilité à l'eau potable, et ce, à une échelle mondiale. Des progrès significatifs ont été apportés au cours du dernier siècle, mais comme la population mondiale est en pleine croissance, la quantité grandissante de déchets produits par l'homme impose urgemment l'amélioration des techniques de traitements.

La pile à combustible microbienne (PCM) représente une technologie qui détient le potentiel d'influencer positivement les efforts conduits à l'endroit de ces problématiques. En effet, ce système électrochimique et biologique permet le traitement des eaux usées accompagné d'une production d'électricité. Cependant, de nombreux obstacles retardent l'accomplissement de cette promesse. Parmi ceux-ci, on remarque la production insuffisante d'électricité, causée par un manque de connaissance des mécanismes de fonctionnement du système. Également, faute de stratégie optimale de contrôle, la fragilité du système lorsque soumis à des perturbations est susceptible d'endommager les microorganismes au cœur des réactions électrochimiques.

Divers axes de recherche sont envisageables en vue de la résolution de ces obstacles. La mise au point d'une stratégie de contrôle personnalisée et robuste pourrait permettre une augmentation significative dans l'efficacité et la performance de la technologie. Il est également désirable de modéliser ce système complexe, afin d'encourager la recherche par la simulation, indépendante des dynamiques lentes de nature biologiques. Dans les prochaines sections, quelques concepts de base sont présentés afin de situer la problématique et les objectifs de recherche par rapport à la technologie.

1.1 Définitions et concepts de base

1.1.1 La pile à combustible

Une pile à combustible est un système électrochimique qui produit de l'énergie électrique à partir de la conversion d'une espèce chimique. Les réactions chimiques sont similaires à celles produites à l'intérieur d'une pile traditionnelle. La différence majeure entre les deux systèmes est que la pile à combustible nécessite une alimentation continue afin de poursuivre son activité. Les réactions chimiques prennent place à l'intérieur du système, généralement au moyen de catalyseurs. Conséquemment, la pile à combustible n'est pas limitée par sa conception à une quantité d'énergie à produire pendant sa vie active, et peut donc être utilisée pendant une longue période, tant qu'elle est alimentée, contrairement à la pile traditionnelle qui renferme une énergie finie dans son compartiment.

Tout système électrochimique est composé de deux électrodes (l'anode et la cathode) et d'un électrolyte. Lorsqu'un tel système est source d'énergie, l'anode correspond à l'électrode à polarité négative, où une réaction d'oxydation se produit ; la cathode étant l'électrode positive qui catalyse la réaction de réduction. La combinaison de ces deux demi-réactions est appelée oxydo-réduction, et permet le passage d'électrons d'une électrode à l'autre. Pour que ce transport d'électron à travers un fil conducteur se produise de manière spontanée, les charges entre les électrodes doivent s'équilibrer par l'entremise d'un électrolyte. L'électrolyte, situé entre les deux, est un matériel favorisant le passage d'ions. Les combustibles peuvent varier, dépendant de la configuration du système. Les plus populaires sont l'hydrogène, le méthanol et le carbonate fondu. La figure 1.1 montre les éléments communs à toute pile à combustible.

1.1.2 Microorganismes et particularités de la pile à combustible microbienne

Les PCM ont la particularité d'utiliser des microorganismes afin de catalyser les réactions électrochimiques. Le combustible oxydé par le système est de l'eau usée, renfermant des matières organiques dissoutes. Les microorganismes, attachées à l'anode, dégradent les molécules organiques, utilisant cette matière pour leur métabolisme, leur croissance et leur reproduction. Dépendamment de la nature des matières organiques alimentées, une profusion de populations bactériennes diverses peuvent subsister à l'intérieur du réacteur, chacune responsable d'un stade de la décomposition complexe du combustible. La figure 1.2 illustre différents stades du processus de dégradation des matières organiques par des microorganismes anaérobiques Gujer et Zehnder (1983). Ce diagramme, typiquement utilisé pour expliquer le fonctionnement de la digestion anaérobie, démontre la décomposition de matières

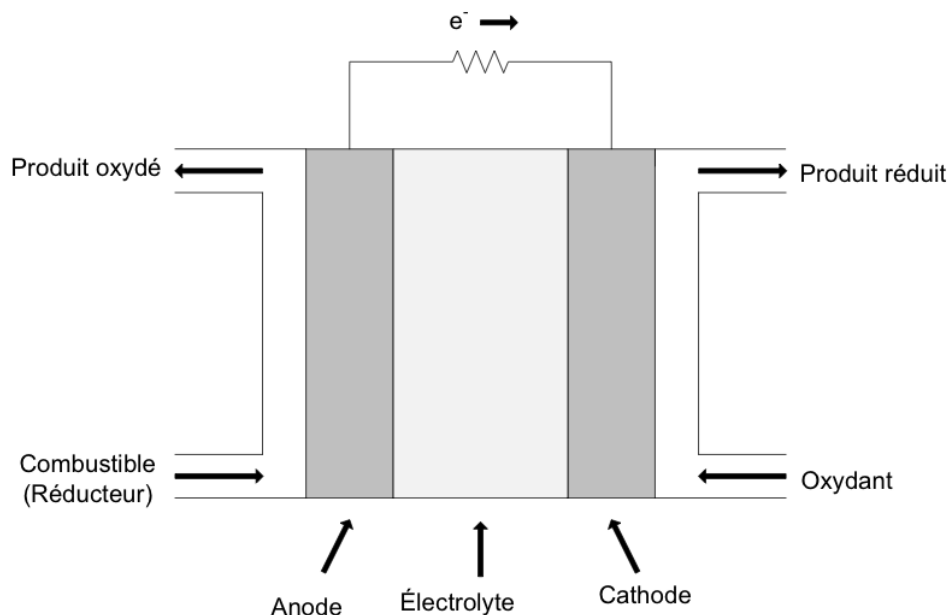


Figure 1.1: Diagramme affichant les composantes fondamentales d'une pile à combustible

organiques jusqu'à l'étape de méthanisation, réalisée par des microorganismes appelées méthanogènes. Dans le cas d'une pile à combustible microbienne, une autre souche de bactérie remplace le travail des méthanogènes : il s'agit des électricigènes. Leur métabolisme est encouragé par la connexion physique des électrodes et le passage conséquent de courant électrique. Selon ces conditions, les électricigènes consomment l'acétate suivant une réaction d'oxydation, avant que les méthanogènes puissent la métaboliser. Si les conditions sont idéales, les méthanogènes sont donc complètement éliminées du système. Même advenant leur réinoculation inévitable lors de l'alimentation en eaux usées, leur métabolisme n'est pas suffisamment encouragé pour permettre une population significative de s'installer sur l'anode, finalement presque complètement occupée par les électricigènes.

1.1.3 Réactions aux électrodes

Pour un même substrat, plusieurs réactions d'oxydo-réduction peuvent être observé dans la PCM. Avec l'acétate comme substrat, certaines réactions à l'anode sont présentées dans les équations 1.1 (Logan *et al.* 2006) et 1.2 (Rittmann et McCarty 2001). À la cathode, lorsqu'elle est exposée à l'air ambiante, on observe les réactions 1.3 et 1.4 (Logan *et al.* 2006). Dans le cas de l'anode, c'est l'oxygène extérieur à la pile qui entre en réaction avec les protons générés à l'anode et ayant migré à travers l'électrolyte. Le système demeure en état anaérobie afin

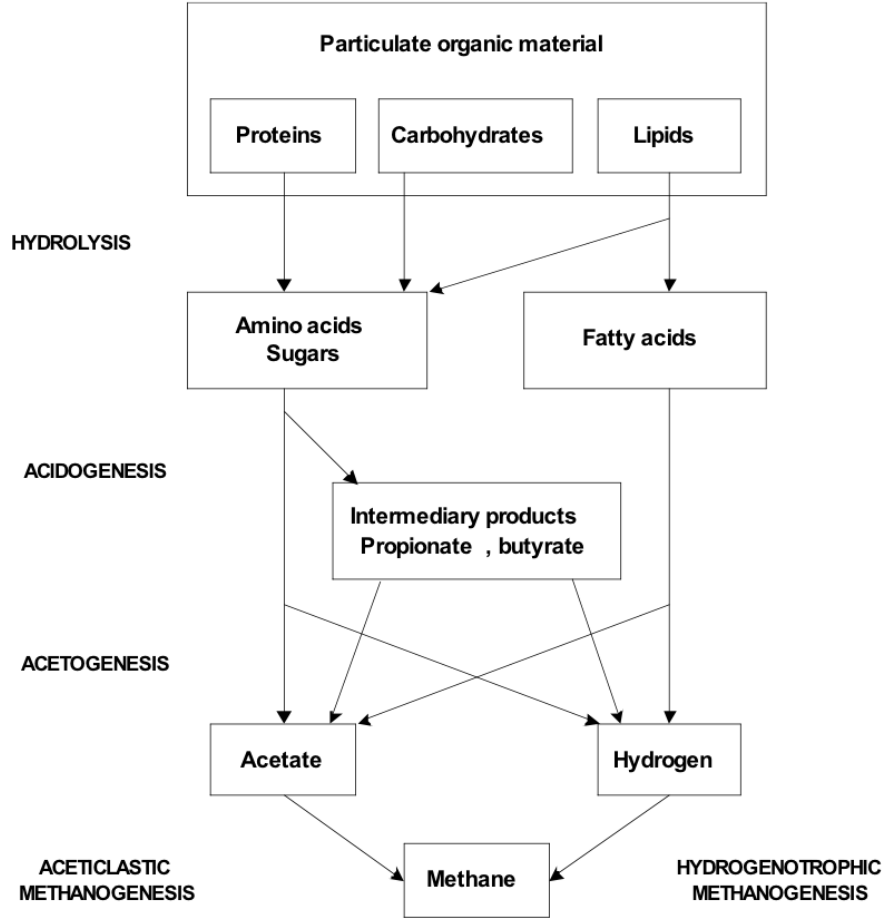
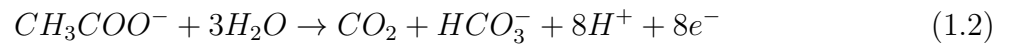
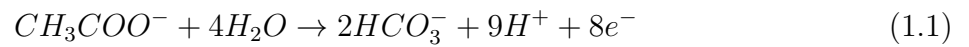


Figure 1.2: Dégradation anaérobie typique de matières organiques par des microorganismes

d'assurer l'équilibre des populations microorganiques.



1.1.4 Applications de la PCM

Étant donné son caractère unique, plusieurs nouvelles applications potentielles se présentent à la PCM. Entre autres, il est envisagé qu'un tel système puisse fournir de l'énergie à de l'équipement sous-marin, en consommant les matières organiques déposées sur le fond

marin. Puisque ces endroits sont éloignés et difficiles à atteindre, il peut être avantageux d'assurer localement la production d'énergie, prenant avantage de la richesse en combustible organique de l'environnement. Ce système est appelé pile à combustible microbienne à sédiments (PCMS).

La PCM peut également être opérée à polarité inverse, ce qui cause la génération d'hydrogène à l'anode, qui devient l'électrode positive. Ce procédé n'est toutefois pas spontané et nécessite l'application d'une tension électrique aux électrodes. Cette tension est toutefois inférieure à celle nécessaire pour l'électrolyse de l'eau et le système comporte un rendement supérieur aux alternatives modernes.

Une utilisation aussi prometteuse pour la PCM est dans le traitement des eaux usées. Le traitement des eaux comporte plusieurs étapes, du tamisage au traitement chimique. À un certain stade du processus, appelé traitement secondaire, il est nécessaire de retirer les matières organiques dissoutes. Traditionnellement, cette tâche est effectuée dans des bassins où des microorganismes, aérobiques ou anaérobiques, dégradent ces matières en dégageant du dioxyde de carbone ou du méthane. Comme les électrigènes impliquées dans la PCM ne requièrent pas d'oxygénation et sont plus efficaces que les méthanogènes, elles forment une alternative intéressante pour le traitement secondaire. Également la PCM ne nécessite que des concentrations faibles de matières organiques pour maintenir sa performance. C'est dans ce contexte que les recherches présentées dans ce mémoire ont été conduites.

1.2 Éléments de la problématique

Des recherches récentes visant l'amélioration de la conception, des matériaux et de la connaissance des différentes populations microbiologiques de la PCM ont mené à des augmentations significatives de la production de puissance électrique (Logan et Regan 2006; Lovley 2006; Rismani-Yazdi *et al.* 2008; Rozendal *et al.* 2008). Cependant, un axe de recherche qui a généralement été négligé est de s'attarder aux moyens de récolter l'électricité.

De manière générale, tout circuit électrique est opéré de manière optimale (pour une production de puissance électrique maximale) lorsque son impédance électrique interne correspond à l'impédance électrique à travers laquelle est récolté le courant. C'est également le cas d'une PCM puisque la puissance électrique est maximisée lorsque la résistance électrique externe reliée à la pile est égale à la résistance interne (Aelterman *et al.* 2008; Logan 2007; Woodward *et al.* 2009). Une méthode utilisée en laboratoire pour maximiser la puissance est

de connecter une PCM à une résistance externe constante, jugée similaire à sa résistance interne. Cependant, des variations dans les conditions d'opération et les processus de croissance et de décomposition des microorganismes dans le biofilm entraîne des modifications importantes de la résistance interne au fil du temps. Il en résulte inévitablement une discordance entre les résistances internes et externes, diminuant ainsi la puissance générée par le système.

Dans un laboratoire, le problème d'incompatibilité des résistances peut être résolu par un ajustement manuel de la résistance externe connectée à la PCM. Cette méthode nécessite une connaissance de la résistance interne, qui peut être estimée par des tests de polarisation (Aelterman *et al.* 2008). Cependant, la fréquence des tests de polarisation est généralement faible, puisqu'ils perturbent le système et engendrent une perte d'énergie importante. Ces tests peuvent être effectués sur une base hebdomadaire ou quotidienne, tandis que la résistance interne peut changer considérablement en quelques heures, voire quelques minutes, causant d'importantes pertes d'énergie. Récemment, Woodward *et al.* (2010) ont proposé une méthode pour le contrôle de la résistance externe, qui utilise un algorithme en ligne de perturbation et observation (P/O) pour optimiser la puissance en ligne. De plus, une approche fondée sur la logique de contrôle a été récemment proposée par Premier *et al.* (2011) pour ajuster la résistance externe. Ces deux nouvelles méthodes permettent une optimisation de la puissance électrique en temps réel. Cependant la mise en pratique de ces méthodes nécessite un dispositif de contrôle muni d'une résistance électrique contrôlable. Les charges électriques n'étant pas toujours contrôlables, il incombe de développer une stratégie de contrôle permettant le branchement d'une résistance externe constante.

Afin de contrôler des moteurs ou autres appareils électriques, la puissance moyenne est souvent contrôlée par une connexion et déconnexion intermittente entre la source et la résistance externe. Ce mode de fonctionnement est caractérisé par un rapport cyclique, défini comme la fraction du temps pendant laquelle la source d'alimentation est connectée à l'appareil par cycle de connexion. Le rapport cyclique peut donc être utilisé afin de faire correspondre les impédances de l'appareil et de la source. Une approche similaire est utilisée dans les systèmes de conversion optimale d'énergie pour la récolte efficace des énergies renouvelables (Esrām et Chapman 2007; Koutroulis et Kalaitzakis 2006) où un convertisseur est introduit entre la source d'alimentation et l'appareil. Dans ce cas, le rapport cyclique est utilisé pour ajuster la résistance externe et agencer les impédances. Le convertisseur, lorsque jumelé à une résistance externe constante, peut en fait être perçu comme une résistance équivalente variable en fonction du rapport cyclique.

L'approche du contrôle de la résistance équivalente par l'ajustement du rapport cyclique pourrait également être utilisée pour une PCM, mais elle nécessite pour le moment une étude approfondie, car la performance des microorganismes électrigènes soumis à une résistance électrique variable est inconnue. Cette étude présente le concept de fonctionnement d'une PCM selon une connexion intermittente de la résistance électrique (opération périodique) et décrit les résultats expérimentaux qui confirment l'efficacité de la méthode de contrôle proposée.

1.3 Objectifs de recherche

L'objectif premier de la technologie réside ultimement dans le traitement des eaux usées. Cependant, bien que la production d'électricité soit considérée davantage comme un sous-produit intéressant, une corrélation entre l'efficacité du traitement et la production optimale d'électricité a été démontrée. En effet, le métabolisme des électrigènes, responsable de l'oxydation des matières organiques, dépend de leur capacité à transférer des électrons.

Ainsi, les objectifs de cette recherche sont basés principalement sur la production énergétique et son optimisation. Les objectifs principaux de cette recherche sont les suivants :

- Évaluer la viabilité des opérations périodiques d'une PCM
- Développer une méthode d'identification de la résistance interne d'une pile à combustible microbienne en vue d'une optimisation du contrôle en opération périodique

Le deuxième objectif relève plus précisément de l'étude de la dynamique interne du système. Il est envisagé que l'obtention d'information en ligne sur l'état du système permette indirectement d'optimiser la puissance électrique d'une PCM.

1.4 Plan du mémoire

Le prochain chapitre, «Revue de littérature», introduit les concepts nécessaires à la compréhension du fonctionnement d'une PCM. Cette section décrit à la fois les réactions biochimiques et les récents progrès en matière de matériaux et de conception. Un bref retour sur les stratégies de contrôle suggérées et sur les notions d'identification de paramètres est également présenté dans cette section. Le chapitre 3 décrit la méthodologie utilisée lors des expériences, notamment par rapport aux matériaux utilisés et aux méthodes analytiques. Le chapitre 4 présente en détails la définition, l'implantation et les implications des opérations périodiques. Ce chapitre regroupe également les résultats d'expérience visant l'optimisation énergétique par ce mode de fonctionnement. Le chapitre 5 détaille les fondations d'une stratégie proposée d'identification de la résistance interne du système en se basant sur une analyse des cycles

de tensions électriques obtenues lors des opérations périodiques. Finalement, dans le dernier chapitre sont résumées les conclusions tirées de ces travaux de recherche. Des pistes pour de futurs travaux de recherche sont également présentées.

CHAPITRE 2

REVUE DE LITTÉRATURE

2.1 Histoire et développement de la pile à combustible microbienne

La découverte qu'une activité microbienne peut être à l'origine d'une génération d'énergie électrique est attribuée à Potter (1911) par ses recherches au début du 20^e siècle (Logan 2007). Dans ses recherches, il identifie la génération d'un courant électrique lors de la dégradation de matière organique, dans ce cas, la fermentation du glucose. Il a également démontré la possibilité de générer de l'électricité à l'aide la bactérie *E. coli*. Plus tard, Cohen (1931) a développé un montage constitué de piles microbiennes produisant au total 35 Volts et 2 milliampères. Allen et Bennetto (1993) ont poursuivi les recherches dans les années 1980 et 1990, produisant de l'électricité à partir d'une souche pure de *Proteus vulgaris* dégradant des glucides. Les années 1990 ont été marquées par un gain d'intérêt dans le domaine, principalement motivé par les besoins anticipés en sources d'énergie renouvelable He et Angement 2006. La lenteur qu'a prise le développement de cette technologie est principalement attribuable au fait que le système est complexe, et, encore à ce jour, incompris. Un autre défi qui a longtemps bloqué le progrès des PCM est le besoin de médiateurs.

À l'origine des PCM, les microorganismes utilisés pour la génération d'électricité requéraient des médiateurs externes synthétiques. Ces éléments consistaient à des conduits électriques entre les microorganismes et l'anode. Leur utilisation limitait considérablement l'application des PCM puisqu'ils s'avéraient généralement coûteux, toxiques et instables, Rinaldi *et al.* (2008). La découverte de bactéries capables de reproduire les effets des médiateurs synthétiques à l'aide de médiateurs naturels et de nanofils a grandement contribué au développement de la technologie (Kim *et al.* 1999).

Les recherches modernes se penchent surtout sur la configuration optimale, les conditions d'opérations, les souches de microorganismes à utiliser selon l'application et l'optimisation du métabolisme (Kim *et al.* 2008).

2.2 Modélisation du système

La PCM constitue un système biologique complexe aux dynamiques encore généralement incomprises, mais plusieurs efforts de modélisation ont vu le jour au cours des dernières

années,. D’abord, Zhang et Halme (1995) ont mis au point un modèle comprenant une seule population microbienne, transmettant leurs électrons à travers des médiateurs. L’évolution de la conception des matériaux de la PCM ont toutefois rendu ce modèle obsolète. Plusieurs années plus tard, Marcus *et al.* (2007) ont développé un modèle unidimensionnel, prenant compte des dynamiques d’un système sans médiateurs. Une faille toujours présente était le manque de considération d’une multitude de microorganismes présents dans le compartiment anodique, susceptible d’affecter les opérations normales d’une PCM. Un modèle plus complexe a été mis au point par Picioareanu *et al.* (2008). Celui-ci considère le réacteur en trois dimensions et prend compte des diverses réactions pouvant survenir dans le liquide anodique, dans le biofilm et à la surface de l’électrode. La recherche démontre la présence d’interactions entre différentes populations microbiennes et la nécessité de les inclure dans un modèle sérieux. Comme les simulations sont lourdes, dues en partie à la présence d’équations différentielles partielles, Pinto *et al.* (2010) ont travaillé sur un modèle simplifié, en prédisant de manière juste les opérations pour différentes conditions, tout en permettant son utilisation dans un contexte de contrôle et d’optimisation. Ce nouveau modèle s’avère juste pour des opérations en continu, mais comme il sera observé plus tard, il ne considère pas la capacitance du système et les dynamiques appropriées des opérations périodiques.

2.3 Stratégies de récolte d’énergie des pile à combustible microbiennes

Comme la technologie comporte encore de nombreux défis limitant son implémentation, très peu d’études ont soulevé la problématique de la récolte de l’énergie. Pourtant, la PCM est sensible aux perturbations diverses et le développement d’une stratégie de contrôle et d’optimisation est critique. Comme la récolte d’énergie est le défi au coeur de cette recherche, l’opération périodique se présentant comme une solution afin de pallier à la perte d’efficacité de la PCM, un historique des stratégies étudiées est présenté.

2.3.1 Contrôle par perturbation et observation

Une technique particulière qui a fait ses preuves dans l’optimisation en ligne de cellules photovoltaïques est la méthode de P/O, qui consiste à changer le paramètre d’opération, à la recherche des conditions optimales. Dans ce cas, le paramètre d’opération est la résistance externe, et l’optimum est atteint lorsque la puissance est optimisée. Le changement de la valeur de R_{ext} est fixé à ΔR , et le gradient de la puissance pointe la direction d’opération. L’utilisation de cette méthode cause une oscillation autour du point d’opération, avec une amplitude de ΔR . Une difficulté repose également dans le choix du ΔR . Si ce paramètre est trop petit, la convergence peut s’avérer trop lente dans le cas d’une perturbation. À l’inverse, si

ΔR est trop grand, l'oscillation autour du point d'opération sera plus importante. Woodward *et al.* (2010) comparent cette méthode à d'autres stratégies d'optimisation en ligne, comme le contrôle multi-unités, développé au sein du même groupe de recherche.

2.3.2 Contrôle multi-unités

Woodward *et al.* (2009) mettent au point le contrôle multi-unités, une méthode de *Maximum power point tracking* calculant le gradient à partir de la différence de sortie entre deux unités identiques, opérées selon un écart. Ainsi, deux PCM sont opérées selon deux résistances externes différentes, et la différence entre les puissances montre la direction à prendre pour optimiser les opérations. Le défi de cette méthode réside dans le fait qu'il est difficile d'affirmer que les deux unités sont identiques et cela implique la nécessité de caractériser leurs différences. Woodward *et al.* (2010) ont démontré que cette stratégie converge plus rapidement que la méthode de P/O lorsque les deux unités sont suffisamment semblables. Cependant, il est plus difficile de programmer la méthode lorsque les systèmes sont un tant soit peu différents.

2.3.3 Récolte d'énergie par l'entremise d'un condensateur

Donovan *et al.* (2008) se sont penchés sur l'utilisation d'un système électronique de récolte d'énergie impliquant un condensateur, disposant de sa charge de manière intermittente. Le montage utilisé était une PCMS. La prémisse commune des différentes études est la problématique de la faible tension électrique générée par le système et l'impossibilité de produire une puissance sur une base continue.

Premièrement Donovan *et al.* (2008) se sont penchés sur le développement et la vérification d'un système électronique de récupération de l'énergie de la PCMS, appelé *Power Management System (PMS)*. Le principe de fonctionnement central de cet appareil est l'utilisation d'un condensateur pour emmagasiner l'énergie de la PCMS. Une fois le condensateur suffisamment chargé, il peut transmettre son énergie à un appareil par le biais d'un convertisseur de courant continue DC-DC. La PCMS est branchée en continue au condensateur, qui lui est utilisé de manière intermittente. La fréquence de connexion et déconnexion du condensateur est de l'ordre de plusieurs minutes. Cette solution vient contrer les limitations en tension électrique de la PCMS, qui ne peut être disposée en série puisque toutes les cathodes baignent dans le même électrolyte, produisant un court circuit. Comme la tension du condensateur augmente lorsqu'il se charge il affiche une résistance électrique équivalente supérieure au système, qui voit également sa tension électrique augmenter. Cette tendance

se poursuit jusqu'à l'atteinte d'une tension électrique maximale, la tension en circuit ouvert.

L'étude ne mentionne pas les effets naturels de capacitance présents dans la PCM, qui sont susceptibles de contribuer à la stratégie de gestion intermittente de l'énergie. L'application de bornes de tension électrique et de la fréquences des cycles pour la récolte des charges du condensateur est influencée seulement par les besoins énergétiques, sans considération de l'état de la PCMS et des changements de conditions d'opération. Le système n'est pas donc optimisé pour maximiser la puissance, menant à des pertes inévitables en efficacité. Le manque de solution d'optimisation est identifié par les auteurs.

L'objectif de l'étude de Dewan *et al.* (2009) était la comparaison des modes de récolte d'énergie en continue et de manière intermittente, tel que décrit dans l'expérience de Donovan *et al.* (2008). La motivation étant toujours de fournir une puissance plus élevée à des appareils le requérant, la comparaison s'est établie sur la base des quantités moyenne et totale d'énergie produite pendant une journée. Le système de récolte d'énergie comprenait un condensateur de 10 Farads et les auteurs indiquent qu'une optimisation du système est possible par le choix de cette capacitance. Cependant, aucune relation ou algorithme n'est présenté.

Plus d'énergie a été récolté lors de l'utilisation du condensateur comme intermédiaire. Les chercheurs ont noté une augmentation de 111% de puissance lors des opérations de récolte par intermittence, soit de $152\mu W$ contre $72\mu W$ pour la récolte en continue. L'étude a évalué si cette production accrue d'énergie était propre à tout système électrochimique, en testant la méthode sur une source de courant continu. Aucune différence significative n'a été remarquée entre les modes d'opérations. Cela reste donc une propriété de la PCM, possiblement due à ses effets de capacitance interne. Encore une fois, aucune solution d'optimisation n'est suggérée. Il est spécifié que la taille du condensateur doit être choisi judicieusement afin d'assurer les cycles optimaux de récolte intermittente. Cependant, cette stratégie ne tient pas compte des propriétés variables du système. Dewan *et al.* (2010) s'intéressent à la maximisation de la puissance générée par une PCMS suivant le mode de fonctionnement par récolte intermittente à travers un condensateur. Le groupe a donc mis au point une technique de test de la performance d'une PCM selon ce mode d'opération et a mené une série d'expériences en faisant varier les valeurs de capacitances et de tension électrique de chargement/déchargement. La fréquence de recharge du condensateur est également un aspect important de la performance, mais est causée par les paramètres énoncés précédemment.

Les conditions d'opérations optimales sont présentées au cas par cas, et aucune tendance

générale n'est évaluée. Aucun lien n'est présenté entre les conditions obtenues et des paramètres connus du système. Pour les deux PCM utilisées, la capacitance optimale est de 3 Farads. Les auteurs ne présentent pas de théorie sur cette valeur. Les tensions de charge résultants en la plus grande puissance ont changé entre 300 et 500 mV, selon la PCM. Comme la série d'expérience n'est pas menée selon un plan factoriel, il est impossible de déceler des effets d'interactions entre les paramètres modifiés. Les résultats sont au cas par cas et aucune tendance générale n'est décelée. De plus, la récolte intermittente n'est pas utilisée sur une très longue période. Il est donc difficile d'affirmer que les résultats démontrés correspondent réellement à des performances en régime permanent.

En se basant sur les performances mesurées, l'étude présente quels appareils peuvent être utilisés pour correspondre aux conditions optimales de génération de puissance, mais ne présente pas une stratégie pour adapter une PCM à différents appareils. L'utilité de l'analyse repose donc uniquement sur le choix du jumelage efficace entre une PCM et une application.

Finalement, dans Donovan *et al.* (2011), le groupe décrit le fonctionnement de son système de gestion de la puissance. Cette explication comprend une présentation de l'efficacité des différentes parties ainsi que des exemples de fonctionnement. Dans la série d'expériences menées, le système par connexion intermittente produit 2,5W, contre 3,4W dans un cas de fonctionnement continu.

CHAPITRE 3

MÉTHODOLOGIE

3.1 Conception et fonctionnement

Une PCM sans membrane utilisant une cathode exposée à l'air a été assemblée avec des plaques en nylon. L'anode est constituée d'un feutre de carbone de 5 mm d'épaisseur, mesurant 10 cm x 5 cm (SGL Canada, Kitchener, ON, Canada) et la cathode est une électrode à diffusion gazeuse avec une charge en Pt de $0,5 \text{ mg cm}^{-2}$ (GDE LT 120EW, E-TEK Division, PEMEAS Fuel Cell Technologies, Somerset, NJ, États-Unis). Les électrodes sont séparées par un tissu en nylon d'une épaisseur d'environ 0,5 mm. Une boucle de recirculation externe a été connectée afin d'assurer le mélange du liquide anodique (Figure 3.1). La température de la chambre anodique a été maintenue à 25 °C. La PCM a été alimentée en continu avec une solution de base d'acétate de sodium et une solution contenant des traces de métaux. Un temps de rétention hydraulique de 5 h était maintenu.

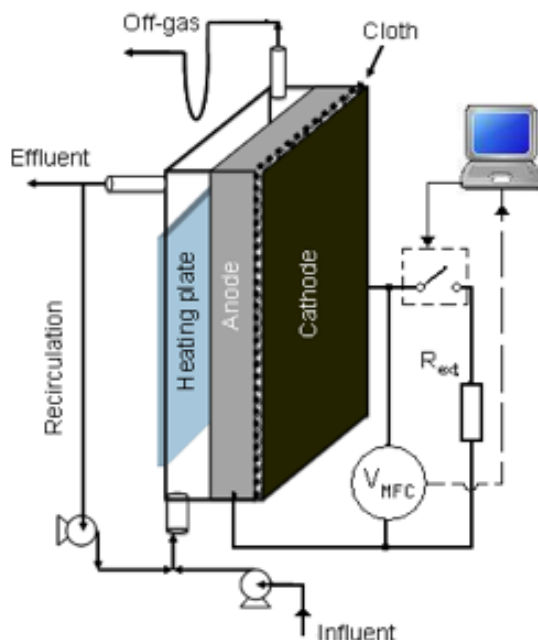


Figure 3.1: Diagramme du montage expérimental

La connexion intermittente d'une résistance externe (R_{ext}) aux bornes de la PCM a

été réalisée par l'ajout d'un transistor à effet de champ à grille métal-oxyde (MOSFET) à une résistance électrique externe (figure 3.1). Le transistor a été contrôlé par ordinateur, par l'entremise d'une carte d'acquisition de données LabJack U12 (LabJack Corp, Denver, CO, Etats-Unis). La carte d'acquisition de données a également été utilisée pour enregistrer la différence de potentiel aux bornes de la PCM. L'opération périodique de la PCM avec connexion intermittente d'une charge électrique peut être décrite par un rapport cyclique (RC) tel que :

$$RC = \frac{t_{cf}}{t_{co} + t_{cf}} \quad (3.1)$$

où t_{cf} est le temps à l'intérieur de chaque cycle pendant lequel la résistance externe est connecté et t_{co} est le temps de déconnexion. Le temps de cycle t_{cycle} peut être exprimé comme :

$$t_{cycle} = t_{co} + t_{cf} \quad (3.2)$$

Le fonctionnement d'une PCM avec un rapport cyclique variable a été appliqué par une commutation entre les états de circuit ouvert et circuit fermé, basées sur la mesure de tension électrique aux bornes de la pile à combustible microbienne (U_{PCM} dans la figure 3.1). L'algorithme suivant a été utilisé : R_{ext} était déconnecté lorsque U_{PCM} diminuait en dessous d'un seuil minimum de tension pré-défini (U_{min}), puis, R_{ext} était re-connecté lorsque U_{MFC} dépassait un seuil de tension maximale pré-défini (U_{max}).

3.2 Méthodes analytiques, inoculum et composition des médias

La concentration en acétate dans le liquide anodique a été analysée par un chromatographe Agilent 6890 gaz (Wilmington, DE, Etats-Unis) équipé d'un détecteur d'ionisation à flamme. Les détails de la méthode sont fournis par Tartakovsky *et al.* (2008). La PCM a été inoculée avec 5 ml de boues anaérobies avec une teneur en solides volatiles en suspension (SVS) d'environ 40-50 g L⁻¹ (Lassonde Inc, Rougemont, QC, Canada) et 20 ml d'effluent provenant d'une PCM fonctionnelle.

La solution de nutriments était composée (en g L⁻¹) : d'extrait de levure (0,8), NH_4Cl (18,7), KCl (148,1), K_2HPO_4 (64,0), KH_2PO_4 (40,7) et d'acétate de sodium. La concentration en acétate dans la solution de nutriments a été variée entre 10 et 40 g L⁻¹ en vue d'obtenir la charge organique souhaitée.

La PCM a été alimentée avec une solution composée de 1 ml d'une solution de base d'oligo-

éléments ajouté à 1 L d'eau déionisée. La composition de la solution de base est fournie dans Pinto *et al.* 2011. La conductivité de la solution anodique est de 16-18 mS cm⁻¹.

3.3 Mesures électrochimiques et caractérisation de la performance

Des tests de polarisation ont été réalisés afin d'estimer la résistance électrique interne totale (R_{int}) de la pile à combustible microbienne. Lors de chaque test, R_{ext} a d'abord été débranché pendant 30 min, permettant une mesure de la tension en circuit ouvert (U_{co}). Par la suite, la résistance extérieure a été reconnectée et diminuée par étape toutes les 10 minutes à partir de 1000 Ω jusqu'à 5-15 Ω pour obtenir de 7 à 10 mesures. La tension (U) a été mesurée à la fin de chaque période de 10 min. La lecture d'une valeur de tension stable a été assurée par la comparaison des valeurs de tension pendant les 3 dernières minutes de chaque période. Les valeurs de tension et de courant résultantes ont été utilisées pour construire les courbes de polarisation, c'est-à-dire le graphique de tension vs courant. La résistance électrique interne totale (ohmique et de solution) de la PCM a été estimée en calculant la pente de la région linéaire (Fan *et al.* 2008).

Lors du fonctionnement de la PCM avec une résistance externe connectée en continu, la puissance électrique générée (P_{out} , $mW L_a^{-1}$) a été calculée à partir de la tension électrique mesurée et la résistance ohmique connue de R_{ext} . Pendant le fonctionnement de la PCM en opération périodique, une puissance moyenne par cycle (PMC) a été calculée selon :

$$\bar{P} = \frac{1}{T} \int_0^T \frac{U_{PCM}^2}{R_{ext}} dt \quad (3.3)$$

où $U(t)$ est la tension de sortie mesurée pour un R_{ext} au temps t . La capacité interne totale apparente à la surface de l'électrode a été estimée par l'analyse de voltampérogrammes cycliques obtenus à des taux de balayage différents (Trasatti et Petrii 1991). La voltampérométrie cyclique a été effectuée en utilisant un analyseur électrochimique CHI 601A (CH Instruments, Austin, TX). Une configuration à deux électrodes a été utilisée (l'anode comme électrode à étudier et la cathode comme contre-électrode et électrode de référence). De plus, les mesures ont été répétées en inversant les rôles des électrode, i.e., avec la cathode comme électrode à étudier. Les voltampérogrammes ont été ciblés autour de la valeur de tension en circuit ouvert estimée et, comme décrit précédemment, à des taux de balayage variant entre 1 et 15 mV s⁻¹. Les mesures de courant à une tension correspondante à la U_{CO} de la PCM ont été tracées en fonction du taux de balayage et de la capacitance interne apparente a été estimée par la pente de la partie linéaire de cette courbe.

3.4 Identification de paramètres

L'identification des paramètres a été exécutée dans l'environnement **MATLAB**. L'identification est réalisée à partir de la minimisation d'une fonction objectif, qui caractérise le niveau de rapprochement entre le modèle candidat et les mesures. La fonction objectif utilisée était la somme des carrés des résiduels, définie par l'équation 3.4. Les vecteur y et $\hat{y}$ représentent les données mesurées et les données obtenues par le modèle respectivement. Les paramètres du modèle sont itérés jusqu'à ce que la fonction objectif soit minimisée. L'algorithme de minimisation utilisé est la méthode de Nelder et Mead (1965), à travers la fonction **fminsearch**.

$$\min_{\theta} \left(\sum (y_i - \hat{y}_i)^2 \right) \quad (3.4)$$

CHAPITRE 4

OPÉRATION PÉRIODIQUE PAR CONNEXION INTERMITTENTE D'UNE RÉSISTANCE EXTERNE

Tel que discuté en introduction, le mode d'opération d'une PCM selon lequel une résistance électrique variable est ajustée en vue de maximiser la puissance électrique comporte des complications possibles quant à son implémentation pratique. En fait, il n'est pas commun de récolter de l'énergie à travers une résistance électrique variable, les appareils électriques possédants généralement leur propre résistance ohmique fixe.

Le branchement d'une résistance électrique constante est donc préférable par rapport à la simplification du circuit électrique utilisé pour la récolte d'énergie. Cependant, comme la résistance électrique du système varie selon une multitude de facteurs, il est irréaliste d'envisager cette alternative comme méthode d'opération viable.

La problématique est donc liée au dilemme entre l'utilisation d'une résistance électrique variable ou constante, ces deux alternatives comprenant leurs avantages et inconvénients respectifs. Il s'agit alors d'évaluer la possibilité de profiter du meilleur des deux solutions, c'est-à-dire, d'utiliser une résistance externe fixe tout en donnant l'illusion au système d'une résistance externe variable et manipulée en vue d'atteindre un mode d'opération optimal. La dynamique du système soumis à des opérations périodiques porte à croire qu'il est en effet possible d'utiliser ce mode d'opération afin d'optimiser la puissance électrique tout en connectant une résistance électrique fixe.

Suite à des expériences sur l'optimisation et la caractérisation des PCM, une propriété intéressante mais peu exploitée a été découverte : la présence d'effets de capacitance significative à l'anode. Ces effets, qui sont étudiés davantage dans le chapitre 5, représentent une opportunité d'utiliser le contrôle par opération périodique comme alternative. La capacitance, qui est par définition l'accumulation de charges électriques, peut agir comme tampon entre le potentiel et la récolte d'électricité. La présence de cet effet tampon dans le système porte à croire que l'énergie non-récoltée lors du débranchement du système peut être recueillie une fois le système reconnecté. De plus, la fréquence de connexion et déconnexion du système résulte en une augmentation de la résistance externe moyenne telle que ressentie par un circuit électrique.

Ainsi, l'hypothèse suivante a été posée : il est possible de profiter de la capacité interne significative de la PCM afin de résoudre le problème d'incompatibilité des résistances par le biais d'une opération périodique, selon laquelle la résistance externe subit une connexion et une déconnexion périodique, suivant une fréquence optimale à déterminer.

4.1 Caractérisation et démonstration des opérations périodiques

Plusieurs paramètres peuvent être utilisés afin de caractériser les opérations périodiques. L'approche la plus simple est de définir deux paramètres représentant le temps durant lequel le système est en état de circuit ouvert (t_{co}) ou de circuit fermé (t_{cf}). Un autre paramètre qui peut être utilisé pour décrire l'opération périodique est le temps de cycle (t_{cycle}), défini comme étant $t_{co} + t_{cf}$. Également, comme il peut être intéressant de faire varier le temps de connexion en fonction du temps de déconnexion et vice versa, deux paramètres sous formes de ratios sont proposés. t_{ratio} est défini comme $\frac{t_{cf}}{t_{co}}$ et le rapport cyclique (RC) est $\frac{t_{cf}}{t_{cycle}}$.

La figure 4.1 illustre une PCM soumise à une opération périodique et connectée à une R_{ext} de $10\ \Omega$, la résistance interne estimée se situant entre 19 et $24\ \Omega$. Les temps de connexion t_{cf} et de déconnexion t_{co} ont été fixés à 5 s et 2 s respectivement. Le test a été réalisé sous des conditions d'acétate non limitant, i.e., pour un TCO de 4 g j^{-1} .

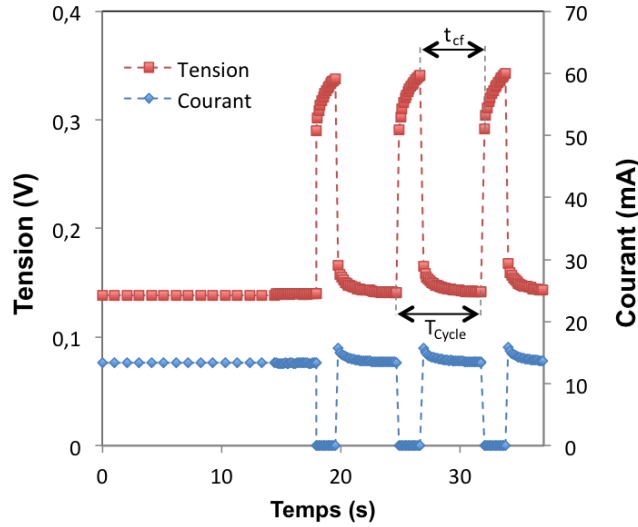


Figure 4.1: Démonstration d'une opération périodique sur une pile à combustible microbienne

Lorsque la PCM est dans son état de circuit fermé, la résistance externe R_{ext} est connectée

et le courant électrique passe par celle-ci. Si la tension électrique se stabilise généralement en quelques secondes, elle peut tout de même, dans les cas de divergence majeure entre les résistances interne et externe, poursuivre une diminution lente mais progressive, ce qui témoigne de l'impact qu'ont les conditions d'opération sur les réactions biochimiques du système.

Lorsque le circuit est ouvert, ce qui signifie que la résistance électrique est déconnectée, le courant chute instantanément à 0. La différence de potentiel électrique, quant à elle, augmente soudainement et décélère suivant une fonction exponentielle. Si le système reste dans un état de circuit ouvert pour plusieurs heures, la différence de potentiel observée atteint par définition la valeur de U_{co} . Une puissance moyenne (par cycle) est calculée en prenant compte du cycle complet, selon l'équation 3.3. La figure 4.1 montre la différence de potentiel de la PCM (U_{PCM}) mesurée entre les électrodes. Le courant à travers R_{ext} calculé avec la loi de Ohm (équation 4.1) :

$$I_{ext} = \frac{U_{ext}}{R_{ext}} \quad (4.1)$$

U_{ext} est la tension mesurée aux bornes de la résistance, qui, contrairement à la différence de potentiel obtenue entre les électrodes, chute à une valeur nulle lors de la déconnexion. Dans le test présenté dans la figure 4.1, une valeur de $\bar{P}$ de $1,73 \pm 0,03$ mW a été obtenue. Cette valeur est inférieure à la puissance de sortie en régime permanent pour une opération en continue, qui est de $2,1 \pm 0,1$ mW lorsque la PCM est connectée à une résistance externe de 20Ω , puisque les paramètres régissant l'opération périodique ne sont pas optimaux. Néanmoins, le test démontre qu'une opération périodique, par une connexion/déconnexion de la R_{ext} d'une PCM pourrait permettre une exploitation sans perte significative de puissance, même pour des valeurs de résistance externe bien inférieure à la résistance interne. L'optimisation de la puissance électrique par l'ajustement de paramètres d'opération périodique fait donc l'objet de la prochaine section.

4.2 Optimisation des paramètres d'opération périodique

Afin de vérifier l'hypothèse selon laquelle une opération périodique ne résulte pas en une perte significative d'énergie, une série d'expériences ont été menées en plusieurs étapes. En premier lieu, il était nécessaire d'identifier et de qualifier l'impact des différents paramètres régissant les opérations périodiques énumérés dans la section précédente. Par la suite, l'ordre de grandeur optimal des paramètres jugés significatifs a été exploré. Finalement, l'optimum a été quantifié et validé.

Il est à noter que les résultats des différentes expériences varient grandement puisque la puissance électrique de la PCM fluctue tout au long de sa vie. La PCM a été soumise à conditions initiales similaires entre différents essais pour seulement certains tests qui requéraient spécifiquement une comparaison.

4.2.1 Plans d'expériences et résultats

La première série de tests correspond à un plan d'expérience factoriel complet à deux modalités et trois paramètres. Les paramètres variés lors de cette expériences sont t_{cycle} , t_{ratio} et R_{ext} . Les tableaux 4.1 et 4.2 renferment les valeurs codées des paramètres et les résultats des essais. Dans chaque cas, les essais ont été randomisés afin de réduire les biais possibles. L'ordre d'exécution des tests est montré dans chaque tableau. Deux essais additionnels ont été conduits au centre du plan expérimental afin d'évaluer des effets potentiels de courbure et de mesurer l'erreur pure du système.

Les paramètres t_{cycle} et t_{ratio} ont été préférés aux paramètres t_{cf} et t_{co} puisque leur sens physique était plus probablement liée à la production d'énergie. Comme ordre de grandeur, il a été suggéré d'utiliser des essais entre 60 et 300 secondes pour des raisons pratiques, mais arbitraires. t_{ratio} a été varié entre 0,5 et 1,5, afin d'évaluer si une opération optimale nécessite un plus grand temps dans un état de circuit ouvert ou de circuit fermé. La résistance interne était estimée entre 18 et 22 Ω et la résistance externe a été conséquemment variée à l'intérieur de cette étendue. Les résultats ont été soumis à une analyse statistique afin de déterminer la direction à prendre dans un test de gradient. La première analyse effectuée sur les résultats

Tableau 4.1: Variables codées du premier plan expérimental

Variable codée	-1	0	1
t_{cycle} (secondes)	60	180	300
t_{ratio}	0,5	1	1,5
$R_{ext}(\Omega)$	18	20	22

est un test d'analyse de la variance (ANOVA) sur le modèle présenté en 4.2. (Voir tableau B.1 en annexe)

$$\bar{P} = \beta_0 + \beta_1 \times t_{cycle} + \beta_2 \times t_{ratio} + \beta_3 \times R_{ext} \quad (4.2)$$

Toutes les tables d'analyse de la variance sont regroupées dans l'annexe B. La SC représente la somme des carrés reliée aux effets alors que dl quantifie le degré de liberté de chaque valeur. Les valeurs p marquées d'un astérisque (*) représentent les effets jugés significatifs, pour un

Tableau 4.2: Essais et résultats premier plan expérimental

numéro d'essai	ordre d'exécution	t_{cycle}	t_{ratio}	R_{ext}	$\bar{P}$ (milliwatt)
1	8	-1	-1	-1	1,16
2	4	1	-1	-1	1,06
3	5	-1	1	-1	1,84
4	3	1	1	-1	1,69
5	11	-1	-1	1	1,24
6	2	1	-1	1	1,02
7	6	-1	1	1	1,78
8	1	1	1	1	1,66
9	9	0	0	0	1,51
10	7	0	0	0	1,52

intervalle de confiance de 95%. Comme le paramètre R_{ext} est jugé comme non significatif, il est retiré du modèle et une nouvelle analyse de la variance est produite, présentée dans le tableau B.2 en annexe. Il est reconnu dans la littérature que la valeur de la résistance externe influence grandement la production d'énergie d'une PCM. Cependant, l'effet n'est pas apparu comme significatif, probablement parce que le paramètre n'a pas été varié suffisamment. Il est quand même intéressant de noter que dans la majorité des essais avec une résistance externe plus faible, la puissance moyenne observée était supérieure. L'hypothèse que R_{ext} doit être inférieur à R_{int} lors d'opérations périodiques afin de maximiser $\bar{P}$ ne peut pas être vérifiée, mais est tout de même retenue pour les futures expériences. Les valeurs de R^2 et R_{ajust}^2 pour le modèle 4.2 sont de 0,979 et 0,969 respectivement. Le nouveau modèle est le suivant :

$$\bar{P} = \beta_0 + \beta_1 \times t_{cycle} + \beta_2 \times t_{ratio} \quad (4.3)$$

Le R^2 et le R_{ajust}^2 pour le nouveau modèle sont 0,979 et 0,972 respectivement. Comme l'analyse de la variance démontre que tous les effets du modèle sont significatifs, que le manque d'ajustement est négligeable et que le coefficient de détermination ajusté est supérieur, ce modèle préliminaire est accepté dans le contexte de la plage étudiée. Le modèle et les résultats des premières expériences sont présentés dans la figure 4.2.

Les résultats des analyses de ce plan révèlent qu'un t_{cycle} court et un t_{ratio} supérieur à 1 sont préférables pour l'optimisation de la puissance électrique. Le point optimal, produisant moins de 2 mW, est tout de même bien loin d'un point d'opération en continu, soit d'environ

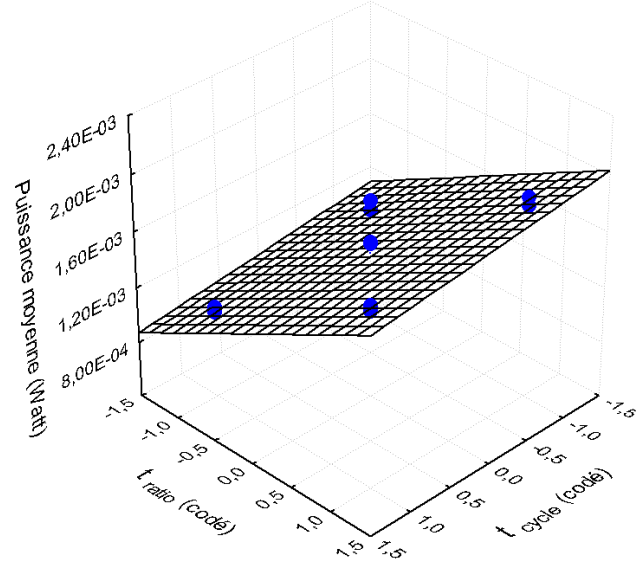


Figure 4.2: Modèle de la puissance électrique générée par une PCM suivant le plan d'expérience factoriel présenté dans le tableau 4.2

3 mW au moment de l'expérience. L'étendue observée n'est donc pas une région d'opération acceptable et une nouvelle expérience est requise.

Un autre plan d'expérience a donc été exécuté. Cette fois, le paramètre t_{ratio} a été gardé constant à une valeur de 9. Cette valeur est proposée puisqu'elle représente une opération périodique où t_{cf} est supérieur au t_{co} , tout en permettant un échantillonnage suffisant pour la mesure de la puissance générée. La sélection d'un t_{ratio} supérieur à 9 cause dans certains cas un t_{cf} trop court pour la mesure de plusieurs valeurs de tension électrique nécessaires dans le calcul de $\bar{P}$. Les paramètres variés sont présentés en variables codées dans le tableau 4.3. Les résultats de l'expérience sont contenus dans le tableau 4.4. Le plan suit cette fois la structure d'un plan central composite, puisque l'objectif principal est de quantifier un point d'opération optimal plutôt que de déterminer la direction des prochaines expériences. Ce plan est également idéal pour identifier les effets de courbure et les interactions.

Tableau 4.3: Variables codées du second plan expérimental

Variable codée	-1,41	-1	0	1	1,41
t_{cycle} (secondes)	2,76	4	7	10	11,24
$R_{ext}(\Omega)$	17,17	18	20	22	22,83

Tableau 4.4: Essais et résultats du second plan expérimental

numéro d'essai	ordre d'exécution	t_{cycle}	R_{ext}	$\bar{P}$ (milliwatt)
1	9	-1	-1	2,79
2	4	1	-1	2,71
3	2	-1	1	2,76
4	7	1	1	2,65
5	10	0	-1,41	2,84
6	6	0	1,41	2,73
7	1	-1,41	0	2,79
8	5	1,41	0	2,68
9	3	0	0	2,85
10	8	0	0	2,84
11	11	0	0	2,84
12	12	0	0	2,85

Le paramètre t_{cycle} , quant à lui, a été varié entre 3 et 12 secondes. C'est à l'intérieur de ces bornes qu'il est estimé être optimal. Le paramètre R_{ext} a également été varié afin d'identifier des interactions possible avec t_{cycle} . Le premier modèle suggéré est montré dans l'équation 4.4 et l'analyse de la variance est présentée dans le tableau B.3 en annexe.

$$\bar{P} = \beta_0 + \beta_1 \times t_{cycle} + \beta_2 \times R_{ext} + \beta_{12} \times t_{cycle} \times R_{ext} + \beta_{11} \times t_{cycle}^2 + \beta_{22} \times R_{ext}^2 \quad (4.4)$$

L'analyse de la variance démontre que les effets d'interaction sont négligeables. Un manque d'ajustement significatif est également observé. Les coefficients de détermination R^2 et le R_{ajust}^2 sont 0,968 et 0,941 respectivement. Un nouveau modèle est donc proposé (voir équation 4.5).

$$\bar{P} = \beta_0 + \beta_1 \times t_{cycle} + \beta_2 \times R_{ext} + \beta_{11} \times t_{cycle}^2 + \beta_{22} \times R_{ext}^2 \quad (4.5)$$

La nouvelle analyse de la variance indique que tous les paramètres sont une fois de plus statistiquement significatifs. Bien que le R_{ajust}^2 est légèrement amélioré (0,946), le manque d'ajustement est toujours significatif. Ce manque d'ajustement empêche une utilisation quantitative du modèle, mais certaines conclusions peuvent quand même être tirées des analyses. Premièrement, il est à noter que la production d'énergie dans les meilleurs essais, soit de $2,84 \pm 0,02$, approche la performance optimale d'une PCM en opération continue de $2,90 \pm 0,28$ mW.

Deuxièmement, une condition optimale semble avoir été identifiée pour un t_{cycle} d'environ 6 secondes et 19Ω . La surface de réponse montrée en figure 4.3 expose clairement cet optimum. Cependant, comme les opérations périodiques sont envisagées comme solution à une discordance des résistances externes et internes, d'autres expériences utilisant des R_{ext} plus faibles sont menées.

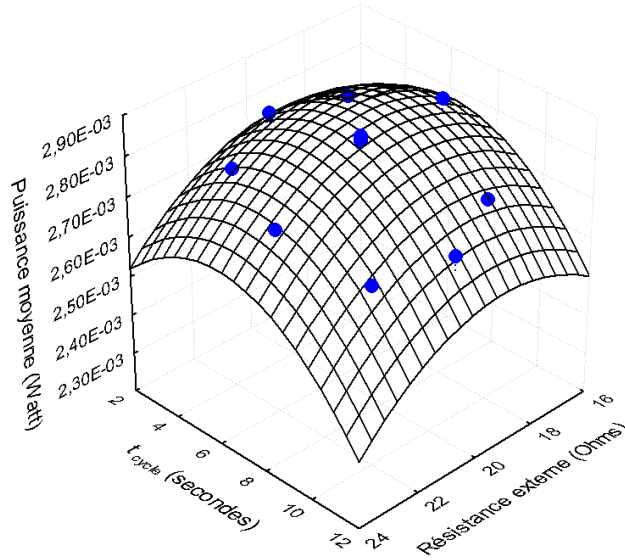


Figure 4.3: Modèle de la puissance générée par une PCM suivant le plan d'expérience factoriel présenté dans le tableau 4.4

4.2.2 Courbes de rapports cycliques

La PCM a donc été soumise à une série de RC lorsque connectée à une résistance externe fixe et inférieure à la résistance interne. Les figures 4.4a et 4.4b montrent l'impact du RC sur la puissance moyenne pour des résistances externes de 10 et 5 Ω respectivement. Les puissances moyennes sont calculées à 5 minutes d'intervalle entre chacun des tests.

Les essais résultants en la plus grand puissance sont indiqués par un astérisque (*) dans le tableau 4.6. Dans le cas des expériences avec une R_{ext} de 10 Ω , la puissance maximale a été générée pour les essais où la PCM était branchée en continu. En comparaison, les essais optimaux correspondant à une R_{ext} de 5 Ω présentent des RC près de 1, mais toujours en opération périodique. Les mesures n'étaient prises qu'avec environ 5 minutes d'intervalle, ce qui empêche les opérations périodiques d'affecter le système assez longtemps pour atteindre un nouveau régime permanent. Ainsi, une nouvelle série de tests comprenant des mesures

Tableau 4.5: Série d'expériences pour analyser l'influence des rapports cycliques sur la génération de puissance, mesurée à des intervalle de 5 minutes entre chaque test

numéro d'essai	$R_{ext}(\Omega)$	t_{cf} (secondes)
1	10	5
2	10	3
3	5	5
4	5	3

Tableau 4.6: Rapports cycliques et résultats des expériences présentées dans le tableau 4.5

essai 1		essai 2		essai 3		essai 4	
RC	P (mW)	RC	P (mW)	RC	P (mW)	RC	P (mW)
0,10	0,33	0,10	0,37	0,05	0,14	0,05	0,14
0,15	0,46	0,14	0,59	0,07	0,23	0,07	0,20
0,25	0,74	0,26	0,81	0,13	0,33	0,13	0,34
0,34	0,94	0,34	1,02	0,17	0,42	0,17	0,44
0,51	1,30	0,51	1,39	0,25	0,60	0,26	0,61
0,67	1,58	0,68	1,67	0,34	0,74	0,34	0,76
1	1,89*	1	1,93*	0,51	1,01	0,51	1,04
				0,67	1,23	0,67	1,28
				0,84	1,44*	0,89	1,53*
				1	1,39	1	1,45

après 1 heure et après 12 heures a été menée. Comme la puissance ne semble pas varier de manière significative avec t_{cf} , cette valeur a été fixée à 3 secondes pour les prochains tests, ce qui correspond généralement à une production accrue d'énergie. Un sommaire des tests est présenté dans le tableau 4.7 alors que les résultats sont dans le tableau 4.8. Les courbes de RC résultants sont montrées dans la figure 4.5.

Un optimum évident a été observé pour des valeurs de RC situés entre 0,75 et 0,95. La $\bar{P}$ a été maximisée à une $t_{cf} = 3$ s et $t_{co} = 0,6$ s. Une valeur de $2,0 \pm 0,1$ mW pour la $\bar{P}$ a été obtenue pour ce point d'opération, ce qui est assez proche du $2,1 \pm 0,1$ mW mesuré lors d'une opération continue et un branchement à une résistance optimale de 20Ω . La courbe du rapport cyclique a été également analysée pour $R_{ext} = 5 \Omega$. Une tendance similaire a été observée, bien que la puissance soit plus faible (figure 4.5b). Les deux essais avec R_{ext} de 10Ω et un intervalle de 12 heures démontre la faible variabilité du système selon ces tests. Selon la théorie sur l'optimisation d'appareils électriques par des opérations périodiques, le rapport cyclique optimal devrait se rapprocher du ratio entre la résistance externe et la résis-

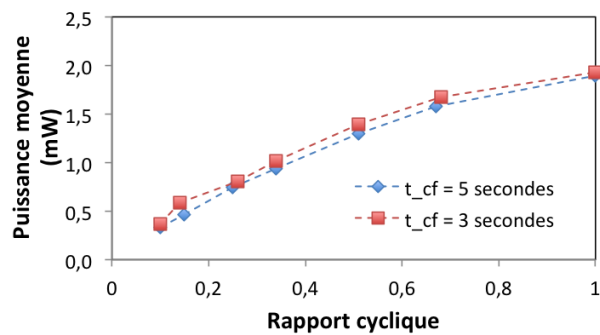
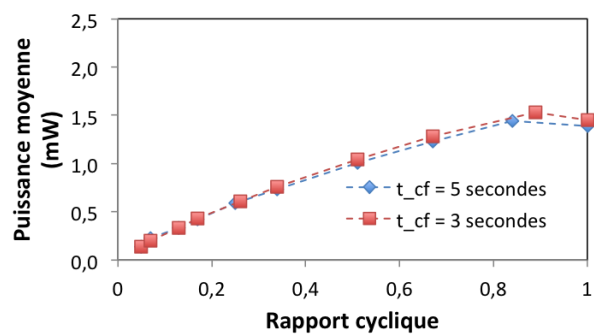
(a) Essais avec $R_{ext} = 10\Omega$ (b) Essais avec $R_{ext} = 5\Omega$

Figure 4.4: Courbes de rapports cycliques selon un intervalle de 5 minutes

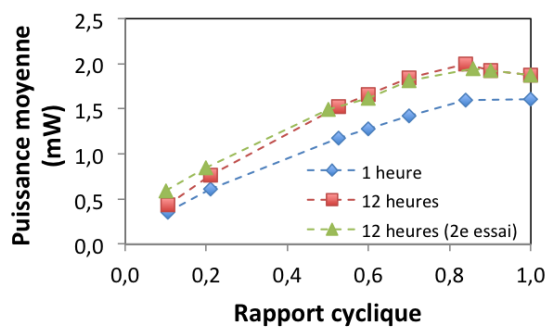
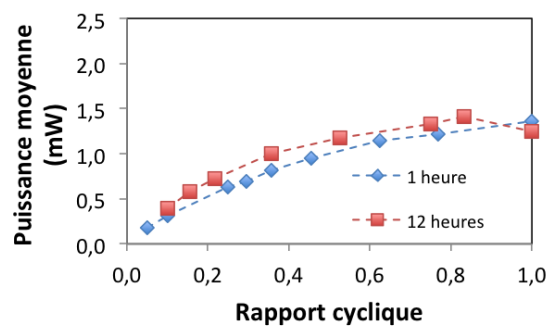
(a) Essais avec $R_{ext} = 10\Omega$ (b) Essais avec $R_{ext} = 5\Omega$

Figure 4.5: Courbes de rapports cycliques selon un intervalle de 1 et 12 heures

Tableau 4.7: Plan expérimental pour les courbes de rapports cycliques avec un temps d'attente d'une heure et plus

numéro d'essai	$R_{ext}(\Omega)$	temps avant la mesure de $\bar{P}$ (h)
1	10	1
2	10	12
3	10	12
4	5	1
5	5	12

Tableau 4.8: Rapports cycliques et résultats des expériences présentées dans le tableau 4.7

essai 1		essai 2		essai 3		essai 4		essai 5	
RC	$\bar{P}$ (mW)	RC	$\bar{P}$ (mW)	RC	$\bar{P}$ (mW)	RC	$\bar{P}$ (mW)	RC	$\bar{P}$ (mW)
0,11	0,36	0,11	0,44	0,10	0,59	0,05	0,18	0,10	0,39
0,21	0,61	0,21	0,76	0,20	0,84	0,10	0,31	0,16	0,58
0,53	1,17	0,53	1,52	0,50	1,50	0,25	0,64	0,22	0,72
0,60	1,28	0,60	1,66	0,60	1,62	0,29	0,69	0,36	1,00
0,70	1,42	0,70	1,84	0,70	1,81	0,36	0,81	0,53	1,18
0,84	1,60	0,84	2,00	0,86	1,95*	0,45	0,95	0,75	1,33
1,00	1,61*	0,90	1,93*	0,90	1,92	0,63	1,15	0,83	1,42*
		1,00	1,87	1,00	1,87	0,77	1,22	1,00	1,24
						1,00	1,36*		

tance interne, soit 0,5 pour $R_{ext}=10\Omega$ et 0,25 pour $R_{ext}=5\Omega$. Or, une déviation de ces valeurs théoriques est possiblement causée par la durée relativement longue des cycles, qui peut avoir une incidence sur des mécanismes chimiques ou biologiques de la PCM.

À cause de limitations matérielles, il n'a pas été possible de tester des valeurs de RC supérieures à 0,95, ce qui pourrait être nécessaire pour la maximisation de $\bar{P}$ avec $R_{ext} = 5 \Omega$. Avec un RC de cet ordre, t_{co} prends une valeur inférieure à 0,1 s et l'échantillon de tension est insuffisant pour une estimation précise de $\bar{P}$. Normalement, dans l'optimisation de la puissance d'un appareil électrique, le t_{cf} correspondants au RC optimal est de l'ordre de millièrne ou centième de seconde. Comme l'appareil d'acquisition de données ne permet pas d'explorer cette région d'opération, un changement de matériel s'impose afin d'assurer un optimum et de mieux étudier la PCM. Un RC de cet ordre, par contre, ne permettrait pas une identification des propriétés internes, vue l'excitation trop rapide du système (plus de détails sur l'identification dans le prochain chapitre). Une fois les paramètres d'opération périodique optimaux déterminés, la prochaine étape est les corrélés avec la valeur connue de

R_{ext} et la valeur estimée de R_{int} afin de développer une stratégie de contrôle.

4.3 Contrôle par bornes de tension

Une autre approche de l'optimisation de l'opération périodique a été réalisée en faisant varier des seuils maximum et minimum de tension électrique plutôt que les valeurs de t_{cf} , t_{co} ou RC. Selon cette approche, lorsque la différence de potentiel entre les électrodes de la PCM atteint une valeur minimale (U_{min}), le circuit s'ouvre automatiquement, et lorsque cette même mesure atteint un seuil maximal (U_{max}), le circuit se ferme. On peut donc fixer un seuil de tension minimale afin de limiter la longueur de t_{cf} . Lorsque le système est déconnecté, la tension augmente jusqu'à approcher la valeur de U_{co} . Un seuil de tension électrique maximale (U_{max}) est donc utilisé pour mettre fin à cette partie du cycle. Ce mode d'opération représente un avantage pratique, soit l'assurance d'une génération de puissance concordant à une tension minimale, ce qui répond aux besoins d'appareils requérant une tension électrique minimale afin d'effectuer un travail utile. L'utilisation de ce nouveau mode de contrôle requiert d'abord une étude permettant de cibler les seuils de tension électriques qui optimisent la puissance de la PCM. Des plans d'expériences sont donc présentés à ces fins dans la section suivante.

4.3.1 Optimisation des bornes de tension

Deux expériences factorielles à trois modalités ont été conduites pour l'optimisation des valeurs de seuils de tension, U_{min} et U_{max} , avec comme objectif la maximisation de $\bar{P}$. La première expérience a été réalisée en utilisant une R_{ext} de 10 Ω et a compté 3 essais centraux additionnels afin de mesurer l'erreur pure du système et de quantifier le manque d'ajustement. La variation des paramètres est présentée dans le tableau 4.9.

Tableau 4.9: Variables codées du premier plan expérimental pour le contrôle des bornes de tension avec une R_{ext} de 10 Ω

Variable codée	-1	0	1
U_{max} (V)	0,32	0,35	0,38
U_{min} (V)	0,130	0,132	0,134

Trois modèles sont suggérés afin de modéliser le système. Il sont montrés par les équations 4.6, 4.7 et 4.8.

$$\bar{P} = \beta_0 + \beta_1 \times U_{max} + \beta_2 \times U_{min} + \beta_{11} \times U_{max}^2 + \beta_{22} \times U_{min}^2 \quad (4.6)$$

Tableau 4.10: Essais et résultats du plan d'expérience pour le contrôle des bornes de tension avec une R_{ext} de $10\ \Omega$

numéro d'essai	ordre d'exécution	U_{max}	U_{min}	$\bar{P}$ (mW)
1	11	-1	-1	1,61
2	3	0	-1	1,49
3	9	1	-1	1,46
4	5	-1	0	1,59
5	1	0	0	1,33
6	10	1	0	1,27
7	4	-1	1	1,62
8	7	0	1	1,41
9	2	1	1	1,13
10	6	0	0	1,44
11	8	0	0	1,48

$$\bar{P} = \beta_0 + \beta_1 \times U_{max} + \beta_2 \times U_{min} + \beta_{11} \times U_{max}^2 + \beta_{22} \times U_{min}^2 + \beta_{12} \times U_{max} \times U_{min} \quad (4.7)$$

$$\begin{aligned} \bar{P} = & \beta_0 + \beta_1 \times U_{max} + \beta_2 \times U_{min} + \beta_{11} \times U_{max}^2 + \beta_{22} \times U_{min}^2 + \beta_{12} \times U_{max} \times U_{min} \\ & + \beta_{112} \times U_{max}^2 \times U_{min} + \beta_{122} \times U_{max} \times U_{min}^2 + \beta_{1122} \times U_{max}^2 \times U_{min}^2 \end{aligned} \quad (4.8)$$

Une analyse de la variance démontre que le modèle 4.7 est le plus acceptable. L'ANOVA pour ce modèle est présenté dans le tableau B.6 en annexe. Une comparaison de différents indicateurs statistiques entre les modèles est dressée dans le tableau 4.11. Le modèle 4.7 possède le R_{ajust}^2 le plus élevé des trois et son nombre de paramètres permet la caractérisation du manque d'ajustement, qui se montre fortement non-significatif.

Tableau 4.11: Comparaison d'indicateurs statistiques entre différents modèles

Modèle	R^2	R_{ajust}^2	somme des carrés (SC) (manque d'ajustement)	valeur p
Équation 4.6	0,81	0,69	$2,94 \times 10^{-8}$	0,52
Équation 4.7	0,93	0,87	$2,20 \times 10^{-9}$	0,94
Équation 4.8	0,94	0,72		

L'analyse de la variance démontre pourtant qu'aucun effet n'est significatif dans le calcul de la puissance générée. Cela est probablement dû à l'étendue faible de la variation des

paramètres. Comme les opérations périodiques contrôlées par bornes de tension sont particulièrement sensibles aux choix de U_{min} et U_{max} , il peut être difficile d'élargir cette étendue. La surface de réponse du système affichée dans la figure 4.6 ne présente pas d'optimum évident. Cependant, le point d'opération maximal, soit de $1,62 \pm 0,46$ mW pour un U_{max} de 0,32 V et un U_{min} de 0,134 V correspond aux cycles les plus courts. Cette conclusion s'accorde avec les analyses conduites dans la section précédente, suggérant que $\bar{P}$ est optimisé selon cette condition. La direction à prendre pour un test de gradient est évidente, mais l'imprécision dans l'acquisition de données ne permet pas une opération dans cette région.

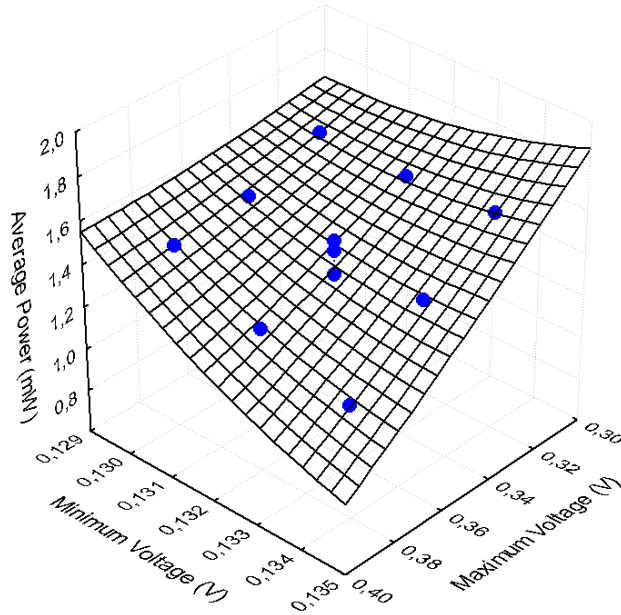


Figure 4.6: Modèle de la puissance électrique générée par une PCM suivant le plan d'expérience factoriel présenté dans le tableau 4.10

Une seconde expérience a été réalisée avec une R_{ext} de 5Ω . Comme le changement de la résistance externe cause une chute de tension électrique, les seuils U_{max} et U_{min} ont légèrement été ajustés à la baisse afin de garder des temps de cycles raisonnables. Les valeurs des variables codées sont présentées dans le tableau 4.12. Les essais et résultats sont présentés en tableau 4.13. Dans ce cas, 3 essais additionnels ont été menés en un point central.

Les modèles décrits par les équations 4.6, 4.7 et 4.8 sont encore proposés afin de modéliser le système. Une fois de plus, le modèle le plus acceptable est celui de l'équation 4.7. Une analyse de la variance et une comparaison d'indicateurs statistiques sont présentés dans les tableaux B.6 et 4.14 respectivement. Dans cette expérience, les conditions d'opérations

Tableau 4.12: Variables codées du second plan expérimental pour le contrôle des bornes de tension avec une R_{ext} de $5\ \Omega$

Variable codée	-1	0	1
U_{max} (V)	0,320	0,345	0,370
U_{min} (V)	0,0850	0,1025	0,1200

Tableau 4.13: Essais et résultats du plan d'expérience pour le contrôle des bornes de tension avec une R_{ext} de $5\ \Omega$

numéro d'essai	ordre d'exécution	U_{max}	U_{min}	$\bar{P}$ (mW)
1	9	-1	-1	1,37
2	5	0	-1	1,28
3	4	1	-1	1,22
4	12	-1	0	1,37
5	11	0	0	1,20
6	1	1	0	1,00
7	6	-1	1	1,83
8	2	0	1	1,29
9	3	1	1	1,09
10	10	0	0	1,17
11	7	0	0	1,06
12	8	0	0	1,27

optimales correspondent encore à un U_{max} bas et un U_{min} haut, ce qui minimise la durée des cycles $1,78 \pm 0,37$ mW pour un U_{max} de 0,32 V et un U_{min} de 0,12 V). La puissance mesurée est supérieure à celle observée lors de l'expérience avec une R_{ext} de $10\ \Omega$, mais cela est causé par une variation temporelle du procédé. La surface de réponse de ce modèle est montrée dans la figure 4.7 La prochaine étape est de tester l'approche du contrôle par bornes de tension face à une perturbation de la résistance interne de la PCM.

4.3.2 Validation de la méthode

La robustesse de l'approche proposée a été testée sur une PCM qui a d'abord été opérée avec un TCO de $4\ \text{g l}^{-1}\ \text{j}^{-1}$ d'acétate suivie d'une transition à $1\ \text{g j}^{-1}$ pour atteindre une concentration limitante de la source de carbone. Ce test a été répété plusieurs fois, en utilisant chaque fois une méthode différente pour contrôler R_{ext} . Lors du premier test, R_{ext} a été maintenu à $20\ \Omega$. Ce choix de R_{ext} assurait un maximum de puissance générée pour des conditions d'acétate non limitant. Cependant une baisse significative de $\bar{P}$ a été observée dès que la concentration d'acétate dans le liquide anodique a diminué (Figure 4.8). De plus, un

Tableau 4.14: Comparaison d'indicateurs statistiques entre différents modèles

Modèle	R^2	R^2_{ajust}	SC (manque d'ajustement)	valeur p
Équation 4.6	0,75	0,61	$1,02 \times 10^{-7}$	0,175
Équation 4.7	0,92	0,86	$1,50 \times 10^{-8}$	0,631
Équation 4.8	0,94	0,72		

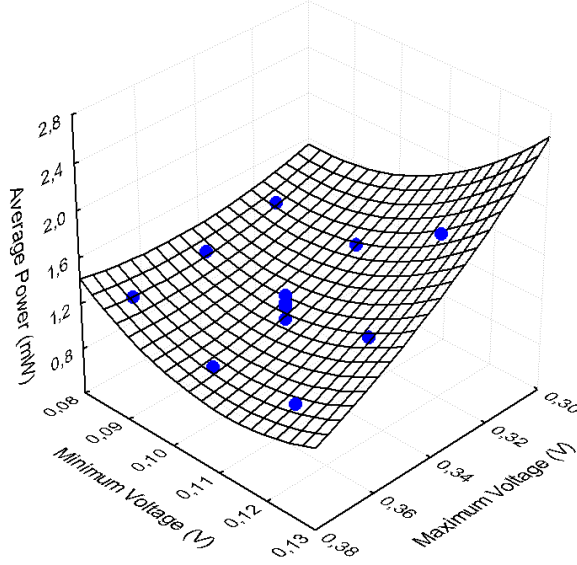


Figure 4.7: Modèle de la puissance électrique générée par une PCM suivant le plan d'expérience factoriel présenté dans le tableau 4.13

changement de R_{ext} à 10Ω pendant la phase d'acétate limitante conduit à une production d'électricité encore plus basse (à la fin de l'expérience dans la figure 4.8).

Pendant le second test, la même perturbation sur l'acétate a été utilisée tandis que la résistance extérieure était contrôlée par l'algorithme de P/O décrit dans par Woodward *et al.* (2010). L'optimisation en temps réel de R_{ext} résulte en une plus grande puissance lors de la phase de TCO faible (Figure 4.8). Le R_{ext} optimal déterminé par l'algorithme P/O était d'environ 20Ω sous la condition d'acétate non limitante, et il a augmenté à $50-70 \Omega$ pendant la phase d'acétate limitante (figure 4.9). Également, il est à noter que l'algorithme de P/O doit constamment ajuster R_{ext} afin de suivre des changements éventuels R_{int} , et ce, environ une fois par minute.

Lors du troisième test, la PCM a été opérée avec un R_{ext} fixe de 10Ω , connecté par

intermittence. Les valeurs seuil de tension ont été fixés à 0,12 V et 0,32 V pour U_{min} et U_{max} , respectivement. Le profil de $\bar{P}$ résultant est montré dans la figure 4.8. Il peut être conclu qu'un contrôle par connexion intermittence de la résistance électrique basé sur des seuils de tension peut maximiser la puissance générée, à la fois sous conditions d'acétate limitante et non-limitante, et ce, sans modifier la valeur de la résistance extérieure. Les valeurs de rapports cycliques correspondantes sont présentées dans la figure 4.9. Il peut être vu que pour une faible concentration d'acétate, les valeurs de RC ont augmenté, i.e., R_{ext} a été connecté pendant un temps plus court lors de chaque cycle. En considérant que pour une utilisation pratique de la puissance générée par une PCM, la tension électrique doit éventuellement être convertie à au moins 5 V, en utilisant par exemple, un convertisseur de tension, il est à noter que cette approche permettrait d'améliorer la performance d'une telle conversion. Bien que les convertisseurs de tension peuvent fonctionner à des tensions d'entrée faibles, le rendement de conversion diminue si la tension d'entrée tombe en dessous de 100 mV. Conséquemment, une adaptation du rapport cyclique basée sur des seuils de tension pourrait améliorer l'efficacité globale du système.

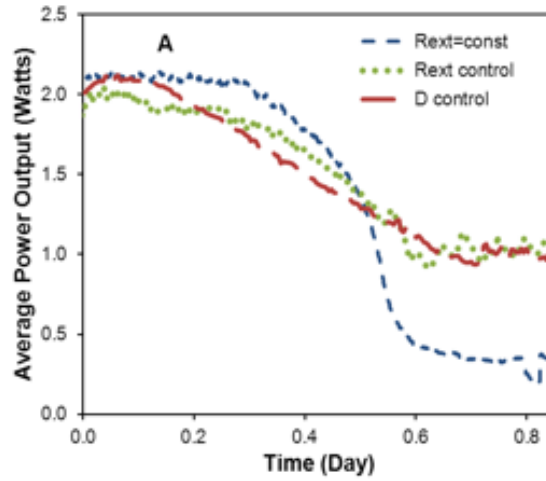


Figure 4.8: Puissance générée par la PCM soumise à une baisse de TCO selon différents stratégies de contrôle

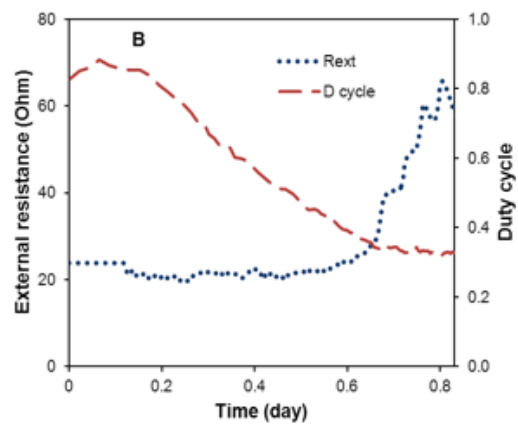


Figure 4.9: Estimation de la R_{ext} par l'algorithme de perturbation/observation et évolution du RC selon un contrôle par bornes de tension suite à une baisse de TCO

CHAPITRE 5

IDENTIFICATION DE LA RÉSISTANCE INTERNE ET DE LA CAPACITANCE PAR UN MODÈLE DE CIRCUIT ÉQUIVALENT

Jusqu'à présent, la dynamique des cycles de connexion et déconnexion de la PCM en fonction de sa résistance électrique n'a pas été observée ou caractérisée. Cependant, les profils de potentiel électrique entre les électrodes fournissent de l'information sur les réactions biochimiques et électrochimiques qui se produisent au sein du réacteur, à la surface des électrodes. Une étude plus approfondie de cette dynamique pourrait permettre d'identifier certaines propriétés physiques relatives à l'état du système et pourrait ultimement permettre un meilleur choix de RC lors d'un contrôle par opération périodique. Ainsi, cette section porte sur les paramètres physiques détectables grâce aux opérations périodiques et leur identification en ligne.

5.1 Propriétés électriques internes

La PCM possède certaines propriétés électriques connues et parfois déjà identifiées. Comme tout circuit, elle contient une résistance interne (R_{int}), quantifiable en Ohms. La mesure de cette valeur est présentement un défi pour tout chercheur visant l'optimisation d'un tel système puisqu'elle a une incidence directe avec le choix optimal d'une R_{ext} pour l'optimisation de la puissance. Traditionnellement, la R_{int} est obtenue par l'observation de courbes de polarisation. Ces tests permettent également de quantifier la U_{co} , une autre propriété électrique importante qui caractérise la dynamique de la PCM.

Tel que démontré lors de l'opération périodique en figure 4.1, la différence de potentiel de la PCM passe graduellement d'un niveau en régime permanent jusqu'à la valeur de U_{co} , suivant une dynamique de forme exponentielle. Cette dynamique relativement lente peut s'expliquer par des effets significatifs de capacitance à l'anode. En effet, comme la capacitance agit en quelque sorte comme un tampon à l'intérieur d'un circuit électrique, un certain délai est observé avant l'atteinte de U_{co} . Puisque l'anode est constituée de matériel particulièrement poreux, le feutre de carbone, des effets de double couche électrochimique sont plus que probables. Les effets de double couche représentent la caractéristique fondamentale des supercondensateurs, qui permettent l'atteinte d'une capacitance de l'ordre de plusieurs Farads (un condensateur traditionnel produisant généralement quelques microfarads). Différentes

techniques permettent la mesure de la capacitance d'un circuit, notamment la spectroscopie diélectrique et la voltampérométrie cyclique. Cependant, la justesse des mesures utilisant ces méthodes demeure discutable dans le cas d'une PCM puisqu'elles ont un caractère destructif.

Les différentes techniques utilisées pour la mesures des propriétés physiques des PCM sont expliquée dans les sections suivantes.

5.1.1 Mesure de la résistance interne (R_{int}) et de la différence de potentiel en circuit ouvert (U_{co}) par les tests de polarisation

Plusieurs tests de polarisation ont été réalisés afin d'estimer la résistance interne de la PCM, alimentée avec un TCO «normal» de 4 g j^{-1} (correspondant à une concentration influente de 1000 mg L^{-1}) et à un TCO «faible» de 1 g j^{-1} (250 mg L^{-1} d'influent). Les concentrations d'acétate correspondantes dans la chambre anodique étaient respectivement de 170 à 200 mg L^{-1} et 20 - 40 mg L^{-1} .

Lors d'opérations avec un TCO normal, les estimations de la résistance interne variaient de 19 à 24Ω (figure 5.1). Ces estimations sont en accord avec celles obtenues avec le contrôle par ordinateur, soit de 18 à 25Ω , utilisant l'algorithme de perturbation/observation qui maximise la puissance de la PCM par la correction de la résistance externe (Pinto *et al.* 2011; Woodward *et al.* 2009). L'opération de la PCM avec un TCO faible résulte en une augmentation de la résistance interne de 38 à 41Ω , tel que démontré par l'analyse des courbes de polarisation en figure 5.1. Aussi, la limitation en acétate cause une baisse de puissance générée, soit de $2,1 \pm 0,1 \text{ mW}$ à $0,8 \pm 0,1 \text{ mW}$. Globalement, les tests de polarisation démontrent une dépendance forte de R_{int} par rapport à la concentration de la source de carbone dans la chambre anodique. Une dépendance similaire a été observée dans une PCM alimentée par des eaux usées synthétiques (Pinto *et al.* 2011).

5.1.2 Mesure de la capacitance par les tests de voltampérométrie cyclique

L'estimation de la capacitance apparente de la PCM a été réalisée en utilisant la technique de voltampérométrie cyclique. Tout d'abord, la PCM est soumise à une tension électrique correspondante à une valeur de U_{co} . Ensuite, suivant un taux de balayage en Volt par seconde, la tension électrique est modifiée à intermittence entre des bornes inférieure et supérieure. Les courant positif et négatif, mesurés lorsque la tension électrique reprend la valeur de U_{co} , sont notés par rapport au taux de balayage utilisé. Après quatre alternances entre les bornes

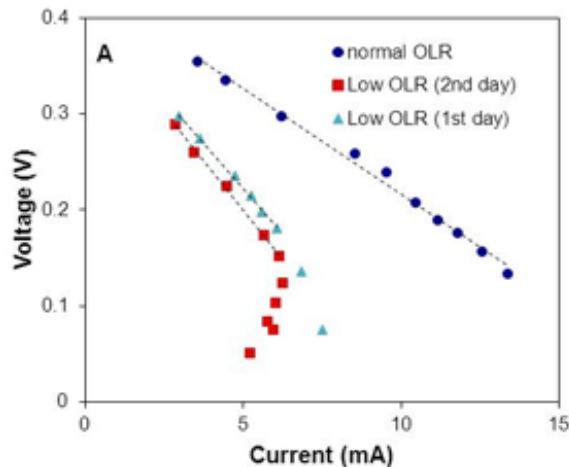


Figure 5.1: Résultats des tests de polarisation

de tension, le voltampérogramme ne change plus de manière significative. Une moyenne entre les courants positifs et négatifs obtenus est alors calculé. Un exemple démontrant deux voltampérogrammes, pour des taux de balayage de 1 et de 20 mV s^{-1} , est présentée dans la figure 5.2). Les moyennes sont alors compilées, et la région linéaire de la relation et présentée figure 5.3. La valeur absolue de la pente correspond à la capacitance apparente du système. Les voltampérogrammes sont obtenues en double, tels qu'indiqué par les symboles (+) et (-) dans la figure 5.3 : d'une part en considérant l'anode comme électrode de travail et la cathode comme électrode de référence (+); et vice versa (-).

Les voltampérogrammes cycliques ont été analysés pour des TCO de 4 et de 1 g j^{-1} , et les estimations de la capacitance apparente correspondent à $0,20 \pm 0,08 \text{ F}$ et à $0,20 \pm 0,09 \text{ F}$ respectivement. Bien que les estimations de la capacitance apparente obtenue par voltampérométrie cyclique comportent certaines limites connues et sont susceptibles d'être biaisées (Trasatti et A. 1991), elles ont tout de même révélé une capacité interne significative. Cette capacité pourrait être attribuée à la grande surface de contact de l'anode en feutre de carbone (Chen *et al.* 2011). La présence de cette capacité n'est pas recensée dans la littérature, et pourtant, elle dépasse largement celle de condensateurs traditionnels. L'exploitation de cette capacitance peut s'avérer critique dans le développement de la technologie.

La PCM étant caractérisée par certaines propriétés électriques mesurables, il est possible alors de proposer une stratégie d'identification en ligne de ces paramètres. La première étape pour l'identification de ces propriétés est de dresser un modèle du système. Bien que de nombreux modèles axés sur la consommation de substrat et de production énergétique (méthane

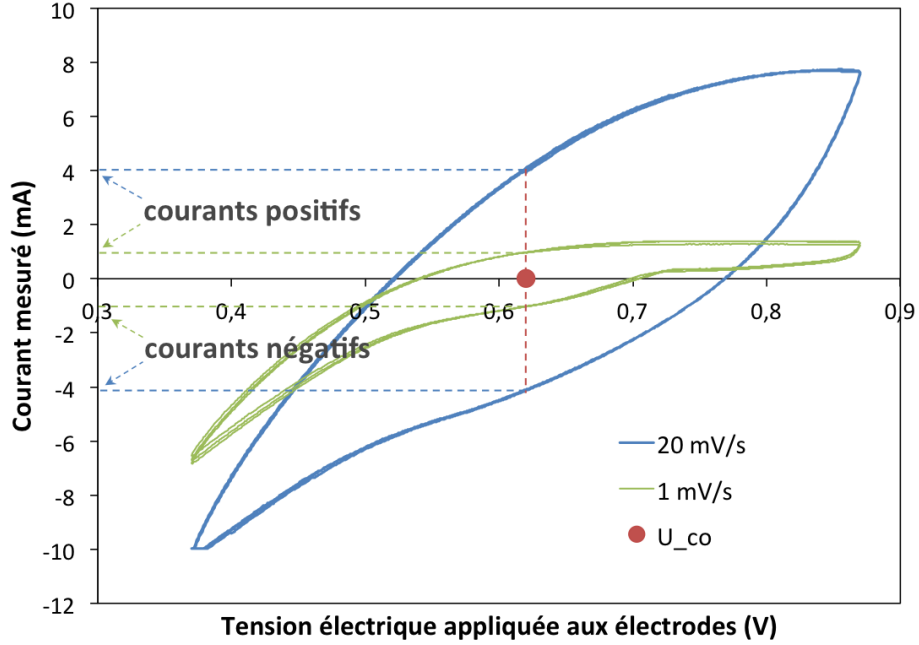


Figure 5.2: Résultat d'un test de volampérométrie cyclique effectué avec un taux de balayage de 1 et 20 mV s^{-1}

et électricité) aient été proposés, aucun modèle ne tient compte des dynamiques causées par la capacitance significative du système. Un modèle de circuit équivalent comprenant une résistance interne, une différence de potentiel en circuit ouvert et une capacitance est donc suggéré afin de suivre la dynamique particulière observée lors d'opérations périodiques.

5.2 Modèle de circuit équivalent

Le modèle par circuit équivalent présenté en figure 5.4 est suggéré pour l'identification des paramètres électriques de la PCM. Ce modèle est parfois utilisé pour la modélisation de piles (Gao *et al.* 2002 et Durr *et al.* 2006). Ce circuit contient deux résistances électriques, dont une connectée en parallèle avec un condensateur. La source de tension électrique interne correspond à la tension obtenue en régime permanent en circuit ouvert, U_{co} .

Afin de résoudre mathématiquement ce système et d'obtenir une expression pour la différence de potentiel entre les électrodes, une équation doit d'abord être obtenue pour la dynamique de la tension électrique à travers le condensateur, qui représente la fonction continue du circuit. L'équation différentielle qui régit la tension aux bornes du condensateur est présentée en 5.12 et sa solution analytique est présentée dans l'équation 5.2. Afin de simplifier

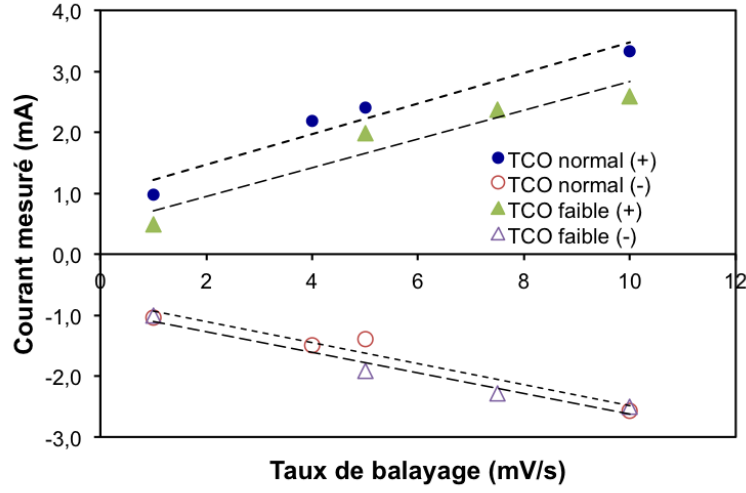


Figure 5.3: Analyses des tests de volampérométrie cyclique

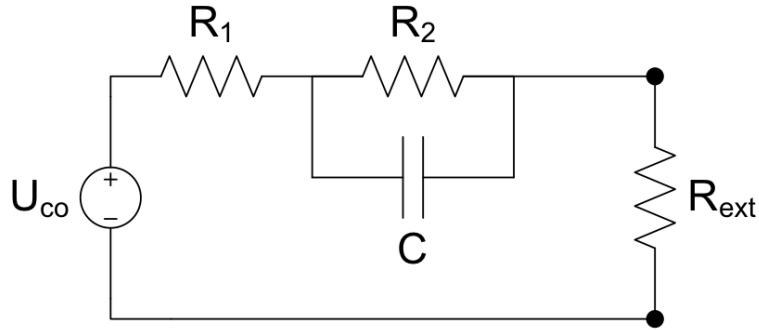


Figure 5.4: Circuit équivalent utilisé pour la modélisation de la PCM

l'expression, la forme finale comprend deux paramètres, U_{final} et τ . U_{final} est la valeur de tension électrique aux bornes du condensateur en régime permanent alors que τ représente un temps caractéristique du système, en secondes.

$$\frac{dU_c}{dt} = \frac{U_{co}}{C(R_1 + R_{ext})} - U_c \frac{R_1 + R_2 + R_{ext}}{R_2 C(R_1 + R_{ext})} \quad (5.1)$$

$$U_c = U_{final} + (U_c|_{t_0} - U_{final}) e^{-\frac{t-t_0}{\tau}} \quad (5.2)$$

Les paramètres U_{final} et τ sont définis comme suit :

$$U_{final} = U_{co} \frac{R_2}{R_1 + R_2 + R_{ext}}$$

$$\tau = \frac{R_2 C (R_1 + R_{ext})}{R_1 + R_2 + R_{ext}}$$

Finalement, l'équation 5.3 décrit la différence de potentiel aux bornes de la résistance externe. Comme la tension aux bornes du condensateur est une fonction continue, c'est U_{PCM} qui affichera des saut de tension lors des branchements et débranchements du système. Ces sauts sont causés par le passage instantané d'une résistance constante à une résistance infinie, résultant de l'ouverture du circuit.

$$U_{PCM} = (U_{co} - U_c) \frac{R_{ext}}{R_1 + R_{ext}} \quad (5.3)$$

Les dérivations mathématiques sont basées sur les lois de Kirchhoff et sont présentées en annexe A.

Une simulation du circuit équivalent est présentée en figure 5.5. La ressemblance entre la forme de cette simulation et les résultats expérimentaux semble à priori justifier le choix du modèle. Une analyse sur l'identification des paramètres est présentée dans les prochaines sections. Pour cette simulation, les choix de paramètres sont $R_1 = 10\Omega$, $R_2 = 10\Omega$, $C = 0,2F$ et $U_{co} = 0,6V$.

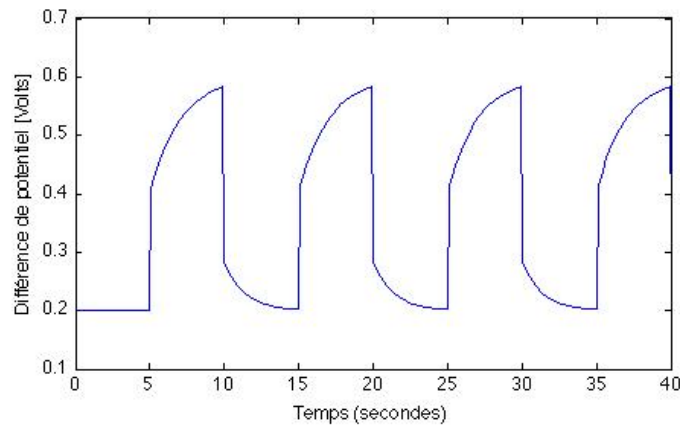


Figure 5.5: Simulation du circuit équivalent selon l'équation 5.3

5.3 Identification des paramètres du système

Afin de réaliser des essais d'identification des paramètres du système, celui-ci doit être soumis à des excitations. La nature de ces excitations est critique pour l'identification juste et précise des différents paramètres. La première étape dans l'excitation du système a été de soumettre le système à des opérations périodiques constantes, caractérisées par un t_{cycle} et un RC constants. Différents essais indépendants ont donc été conduits selon ces conditions. Une fois les mesures compilées, elles ont été soumises à une routine d'identification hors ligne, basée sur l'algorithme d'optimisation de Nelder Mead.

5.3.1 Excitation avec un rapport cyclique constant

La première série d'expérience visant l'identification des paramètres a été menée avec des conditions d'acétate non limitant, i.e., pour un TCO normal de 4 g j^{-1} . Le tableau 5.1 montre les paramètres d'opération périodique utilisés pour l'excitation du système et la valeur des paramètres identifiés. Les t_{co} et t_{cf} ont été variés selon un plan factoriel à trois modalités avec des valeurs de 2, 5 et 8 secondes. Les valeurs observées dans le tableau 5.1 montrent

Tableau 5.1: Essais et résultats de la première série d'identifications du système

numéro d'essai	ordre d'exécution	t_{cf}	t_{co}	$R_1(\Omega)$	$R_2(\Omega)$	$R_{int}(\Omega)$	$C(F)$	$U_{co}(V)$
1	2	2	2	11,6	5,2	16,7	0,15	0,37
2	3	5	2	11,9	5,2	17,1	0,18	0,37
3	8	8	2	12,5	5,0	17,5	0,25	0,37
4	10	2	5	13,0	6,0	19,0	0,32	0,41
5	6	5	5	13,0	5,7	18,7	0,36	0,40
6	5	8	5	13,1	5,8	18,9	0,44	0,40
7	4	2	8	14,1	9,0	23,2	0,63	0,42
8	9	5	8	13,7	6,2	20,0	0,55	0,41
9	7	8	8	13,7	6,1	19,8	0,56	0,41
10	11	5	5	13,0	5,7	18,7	0,36	0,40
11	1	5	5	13,1	5,8	18,9	0,38	0,39

que les estimations présentent un ordre de grandeur raisonnable, par rapport aux données obtenues expérimentalement. Afin d'évaluer les impacts de t_{co} et de t_{cf} sur l'estimation des paramètres, un diagramme de Pareto a été tracé pour chacun d'entre eux (Figures B.1, B.2, B.3 et B.4 en annexe). Sur chaque diagramme, une borne indique la limite qui juge l'impact significatif selon un intervalle de confiance de 95%. La magnitude des effets est quantifiée par une distribution de Student, également indiquée sur chaque diagramme.

Sur chaque diagramme, le t_{co} se montre fortement significatif. Il peut-être conclu que la qualité de l'excitation avec un RC constant dépend surtout du choix du temps de déconnexion du circuit. Il sera important d'analyser davantage cet effet dans une perspective d'identification en ligne. Dans le cas du paramètre R_2 , l'effet t_{cf} semble également fortement significatif. Cependant, une analyse de la variance sur ce paramètre a démontré un manque d'ajustement tout aussi significatif. Par conséquent, il est difficile de tirer des conclusions de la figure B.2.

Une observation des résultats présentés dans le tableau 5.1 dévoile une nouvelle piste de réflexion au sujet du paramètre U_{co} . Les valeurs obtenues pour U_{co} ne semblent pas réalistes puisqu'elles correspondent généralement à des valeurs très proches ou inférieures aux différences de potentiel mesurées après seulement quelques secondes de déconnexion. La figure 5.6, qui représente quelques cycles tirés de l'essai 7, illustre cette anomalie. L'identification des paramètres dans l'essai 1 (voir figure 5.7) suggère un U_{co} d'environ 0,373 volt, alors que la figure 5.6 montre que la différence de potentiel dépasse le seuil du 0,4 volt en moins de 5 secondes.

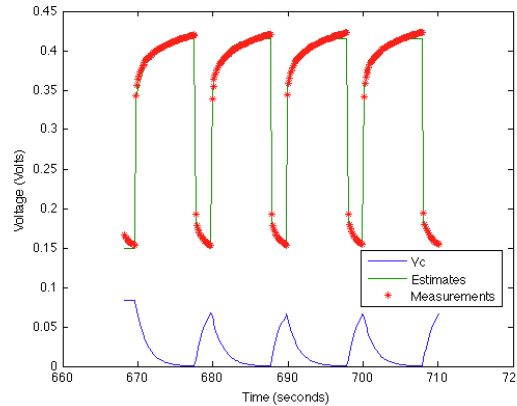


Figure 5.6: Mesures et simulation de l'essai 7 du tableau 5.1

Si le paramètre U_{co} est effectivement mal estimé, il cause potentiellement un biais parmi les autres paramètres. Il a d'ailleurs été observé qu'une sous-estimation de U_{co} causait généralement une sous-estimation de la résistance interne. Une solution est d'en fixer la valeur. Cependant, cela impose une certaine connaissance du système et contrevient donc aux objectifs d'identification. Une alternative proposée est donc l'extrapolation de la valeur de U_{co} , basée sur la différence de potentiel maximale mesurée et le temps de déconnexion. De cette façon, la différence de potentiel estimée serait davantage en accord avec les mesures sur lesquelles elle se base, ce qui permettrait une certaine interprétation physique.

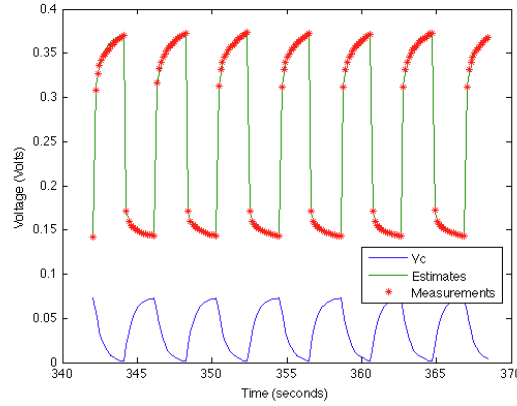


Figure 5.7: Mesures et simulation de l'essai 1 du tableau 5.1

Afin de vérifier l'ampleur de ces anomalies, quelques expériences avec des t_{co} plus longs ont été tentées. Deux tests sont présentés en figure 5.8. Le premier essai a été effectué avec une t_{co} de 120 secondes et un t_{cf} de 180 secondes, alors que le deuxième test employait un t_{co} et un t_{cf} de 30 secondes chaque. Les deux identifications ont démontré un certain manque d'ajustement avec le modèle de circuit équivalent.

La valeur de U_{co} mesurée représente en fait une différence de potentiel en circuit ouvert présentant une série d'effets ajoutés, incluant les effets liés à la capacitance et aux activités des électrolytes. Comme le modèle de circuit équivalent proposé ne tient uniquement compte des propriétés électriques et de la capacitance ponctuelle du système, les essais plus longs, plus susceptibles d'affecter les réactions biochimiques, présentent des manques d'ajustements plus significatifs. Il est difficile de séparer les effets, mais il est raisonnable d'envisager que les effets causés par la capacitance, plus rapides, sont de l'ordre de quelques secondes. Il incombe alors de pointer la nuance entre la différence de potentiel en circuit ouvert, jusqu'à présent étiqueté comme U_{co} , et le paramètre U_{co} correspondant au circuit équivalent.

Comme il peut être difficile de distinguer les effets causés par la dynamique du modèle de circuit équivalent et d'en calculer une extrapolation, la solution proposée afin de minimiser la diffusion possible du biais est d'utiliser plusieurs RC différents lors d'une même routine d'identification. La présence de cycles rapides et de cycles lents garantit une excitation maximale qui favorisera l'identification des paramètres en évitant, entre autres, une sous-estimation de U_{co} .

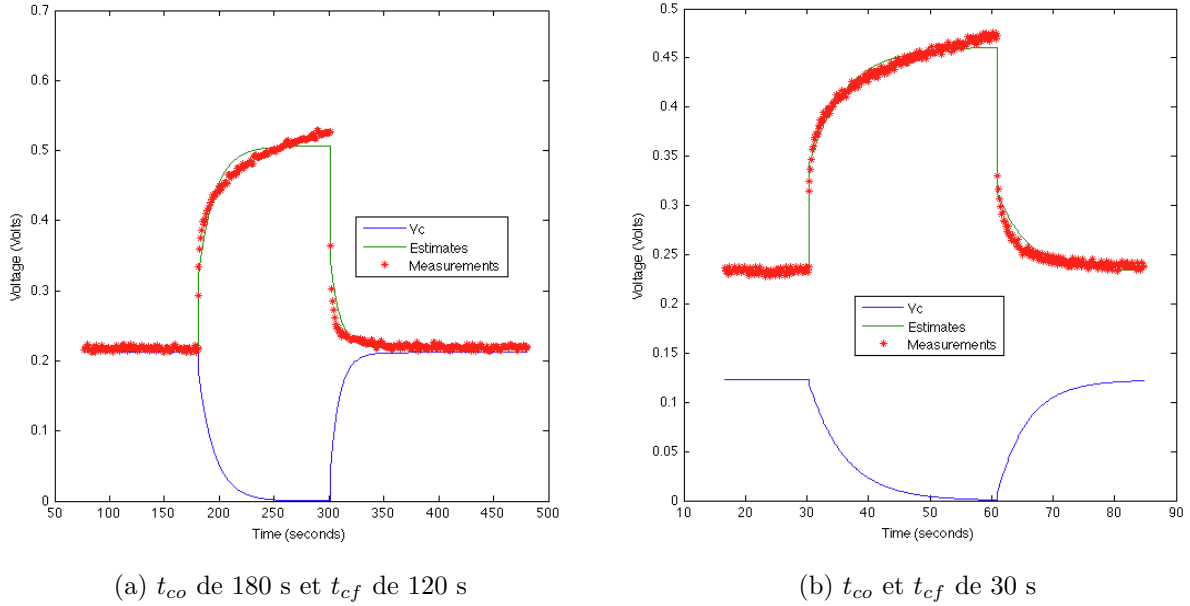


Figure 5.8: Excitation du système avec des cycles long

5.3.2 Excitation avec plusieurs rapports cycliques

Afin de mesurer la précision des paramètres obtenues par une excitation du système selon plusieurs RC, une expérience a d'abord été menée pour un TCO normal. L'expérience complète est affichée dans le graphique 5.9. Bien que la transition entre deux RC présente une dynamique particulière, le modèle de circuit équivalent n'a pas présenté de manque d'ajustement significatif dans ces régions.

Les résultats des excitations sont contenus dans le tableau 5.2. La richesse des excitations a également permis une identification plus précise, considérant chaque RC et ne sous-estimant pas U_{co} .

Un second essai a été réalisé suivant l'alimentation de la PCM avec un TCO faible de 1 g j^{-1} . Les excitations ont été appliquées suite à l'atteinte d'un régime permanent (Figure 5.10). Pour l'essai, les paramètres identifiés sont : $R_1=15,9 \text{ } \Omega$, $R_2=19,0 \text{ } \Omega$, $C=0,65 \text{ F}$ et $U_{co}=0,36 \text{ V}$. Il est intéressant de noter que le paramètre R_1 est resté sensiblement inchangé entre les essais à TCO normal et faible, alors que R_2 a plus que doublé. Davantage d'expériences sont requises afin de mieux cerner le changement des paramètres d'un état d'acétate non-limitant à limitant.

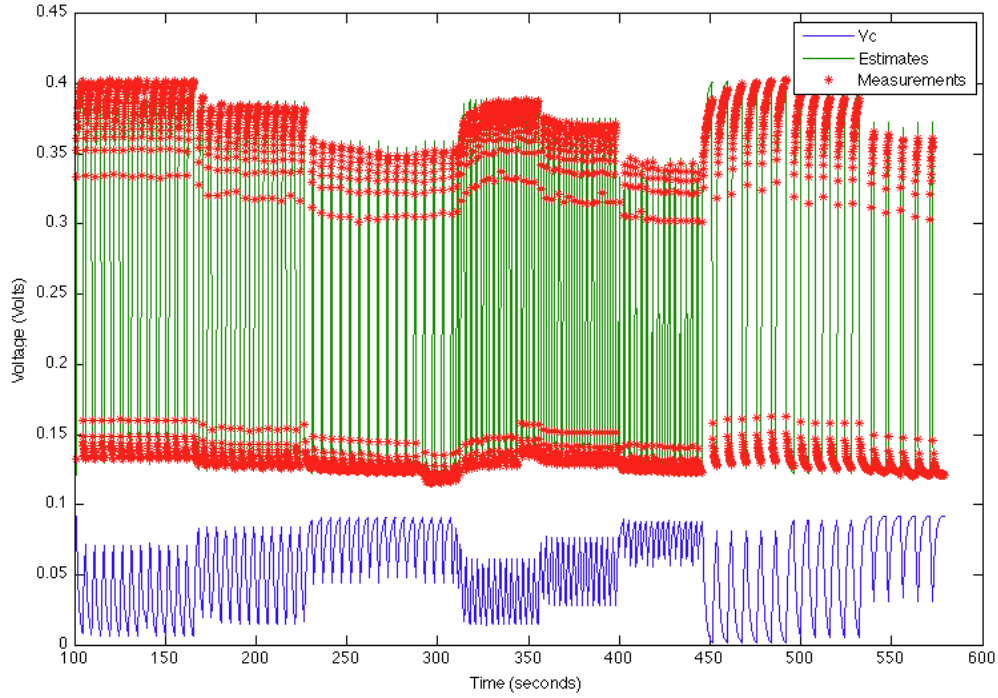


Figure 5.9: Excitation avec plusieurs RC pour une PCM alimentée selon un TCO normal

5.4 Validation du modèle

La démarche d'identification permet d'estimer la résistance interne, la capacitance et la U_{co} de la PCM. Cependant, la vérification de la justesse de ces estimations nécessite une comparaison entre les mesures des propriétés électriques. Les mesures et les estimations ont été obtenues selon deux états de la PCM : un TCO normal de 4 g j^{-1} , et un TCO faible de 1 g j^{-1} . Il est reconnu que la résistance interne et la U_{co} sont affectés par cette perturbation et il est espéré que l'identification de paramètres permette cette même observation. Les valeurs des paramètres mesurés et identifiés sont consolidés dans le tableau 5.3.

Les résistance internes sont du même ordre de grandeur et suivent la tendance attendue, soit une augmentation significative dans le cas d'une diminution du TCO. Il peut donc être avancé que l'utilisation du modèle par circuit équivalent est acceptable dans ce contexte. Une stratégie d'identification et d'optimisation en ligne peut être tentée en utilisant ce modèle pour sonder l'état de la PCM et ainsi choisir un RC approprié pour la maximisation de la puissance.

Tableau 5.2: Identification indépendante de chaque excitation présente dans la figure 5.9

t_{cycle}	RC	$R_1(\Omega)$	$R_2(\Omega)$	$R_{int}(\Omega)$	$C(F)$	$U_{co}(V)$
5	0,30	15,4	6,0	21,5	0,18	0,40
5	0,50	14,7	6,0	20,7	0,10	0,38
5	0,80	13,4	6,2	19,6	0,08	0,36
3	0,30	15,3	5,8	21,1	0,09	0,38
3	0,50	13,5	6,0	19,4	0,13	0,37
3	0,80	13,2	6,1	19,3	0,06	0,36
8	0,30	16,0	6,3	22,3	0,25	0,40
8	0,50	15,4	6,2	21,6	0,17	0,40
8	0,80	18,1	6,1	24,2	0,39	0,42
Moyenne		15,0	6,1	21,1	0,16	0,38
Identification utilisant toute l'étendue		16,3	7,9	24,1	0,25	0,40

Tableau 5.3: Comparaison entre les valeurs des paramètres mesurés et estimés (les imprécisions seront recalculées et ajoutées)

TCO (g j^{-1})	4 (normal)		1 (faible)	
paramètre	mesuré	estimé	mesuré	estimé
$R_{int}(\Omega)$	$22,1 \pm 0,7$	24,2	$39,3 \pm 2,0$	34,8
C (Farad)	$0,20 \pm 0,08$	0,25	$0,20 \pm 0,09$	0,65
U_{co} (V)	$0,62 \pm 0,00$	0,40	$0,55 \pm 0,00$	0,36

Les valeurs de capacitances sont du même ordre de grandeur mais varient beaucoup. Comme la méthode de voltampérométrie cyclique perturbe possiblement le système, sa population bactérienne et conséquemment les effets de doubles couches, les valeurs estimées sont considérées comme aussi justes que les mesures. De plus, comme la voltampérométrie cyclique a été effectuée dans une étendue dépassant les conditions normales d'opération, en terme de tension électriques, sa justesse dans ce contexte est mise en doute.

Les U_{co} mesurées et estimées suivent la tendance anticipée : le paramètre diminue avec le TCO. Tel que discuté précédemment, ce paramètre ne correspond pas à la valeur mesurée puisqu'il ne tient pas compte des réactions biochimiques et autres effets ayant un impact sur la PCM, autre que des opérations périodiques relativement rapides. Le modèle est validé par la comparaison entre les propriétés électriques mesurées et les estimations des paramètres du circuit équivalent.

Comme les estimations pour les paramètres de résistance interne et de capacitance sont

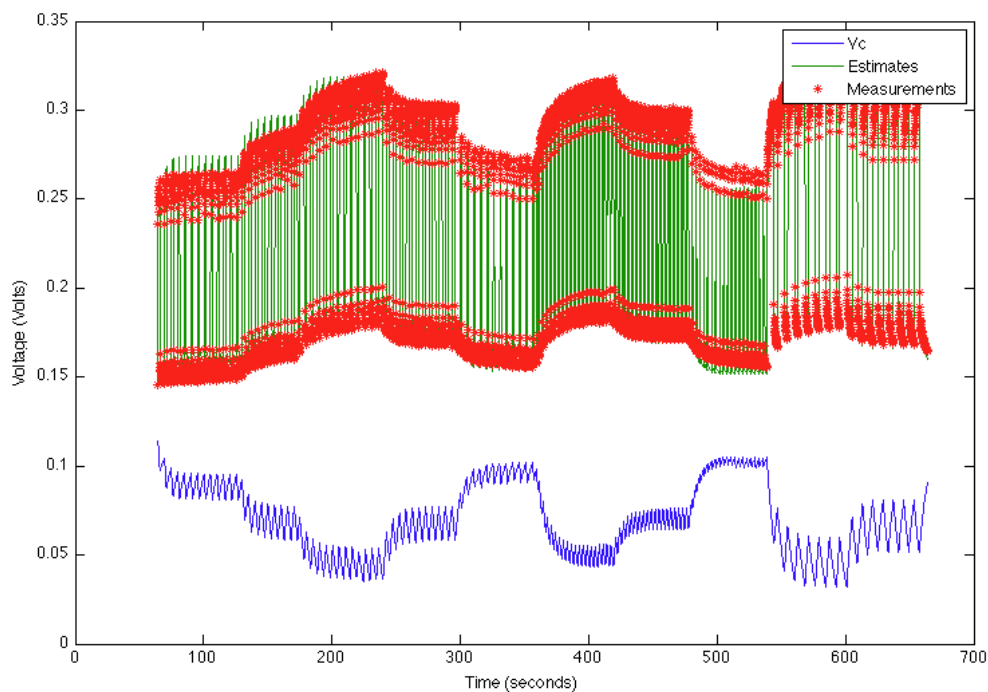


Figure 5.10: Excitation avec plusieurs RC pour une PCM alimentée selon un TCO faible

raisonnables, l'excitation proposée est jugée acceptable pour l'identification. Une analyse d'identifiabilité est requise afin de caractériser et d'optimiser cette excitation, soit par une quantification de la sensibilité des paramètres ou par le développement de la matrice de Fisher. Cependant, pour le moment, l'excitation soumise au système dans les expériences montrées dans les figures 5.9 et 5.10 est satisfaisante. Il est donc suggéré, pour le moment, d'utiliser une excitation sous la forme d'une expérience factorielle, en variant les t_{cf} et RC selon des bornes prédéfinies lors de l'identification en ligne. Le nombre de différentes configurations factorielles reste à déterminer.

5.5 Modèle hybride

Tel qu'il a été discuté précédemment, bien que le modèle du circuit équivalent soit unique dans sa qualité d'anticiper la dynamique d'une PCM soumise à des opérations périodique, il ne permet pas de suivre certains changements en rapport à la concentration de biomasse dans le réacteur. Dans l'optique de développer une meilleure compréhension du système, un modèle hybride combinant les effets biochimiques et électriques a été développé.

Le modèle hybride est issu de deux modèles. Tout d'abord, il contient le modèle présenté

dans ce chapitre (équations 5.2 et 5.3), basé sur un circuit équivalent comprenant une résistance interne, une capacitance et une différence de potentiel en circuit ouvert. Un modèle proposé par Pinto *et al.* (2010), composé de 4 équations différentielles décrivant l'évolution de la concentration de substrat dans le réacteur (5.4), la concentration des électrigènes (5.5), la concentration des méthanogènes (5.6) et la concentration d'un médiateur oxydant (5.7). Ce dernier représente une composante biologique responsable du passage d'un état d'oxydation à un état de réduction des électrigènes. La concentration totale de médiateur est la somme de ses parties réduites et oxydées (voir l'équation 5.8). Le tableau 5.4 explique les différents paramètres.

Les équations différentielles régissant le modèle de Pinto *et al.* (2010).

$$\frac{dS}{dt} = -q_e X_e - q_m X_m + D(S_0 - S) \quad (5.4)$$

$$\frac{dX_e}{dt} = (\mu_e - K_{d,e}) X_e - \alpha D X_e \quad (5.5)$$

$$\frac{dX_m}{dt} = (\mu_m - K_{d,m}) X_m - \alpha D X_m \quad (5.6)$$

$$\frac{dM_{ox}}{dt} = -Y q_e + \gamma \frac{I_{PCM}}{mF} \frac{1}{V X_e} \quad (5.7)$$

$$M_{total} = M_{ox} + M_{red} \quad (5.8)$$

Le courant qui traverse la résistance externe est caractérisée par l'équation 5.9, et la tension électrique générée est obtenue par la loi d'Ohm (équation 5.10).

$$I_{PCM} = \frac{(U_{co} - \eta_{conc})}{(R_{ext} + R_{int})} \frac{M_{red}}{\epsilon + M_{red}} \quad (5.9)$$

$$U_{ext} = I_{PCM} R_{ext} \quad (5.10)$$

Pour obtenir le modèle hybride, les modifications nécessaires sont le changement de l'expression pour le calcul de l'intensité du courant (équation 5.11) et l'ajout d'une équation différentielle qui suit l'état de la différence de potentiel aux bornes du condensateur (équation 5.12).

$$I_{PCM} = \frac{(U_{co} - \eta_{conc} - U_c)}{(R_{ext} + R_1)} \frac{M_{red}}{\epsilon + M_{red}} \quad (5.11)$$

Tableau 5.4: Liste des paramètres présents dans les équations du modèle de la PCM

paramètre	description
S	Concentration de substrat dans le réacteur
S_0	Concentration de substrat dans l'influent
D	Taux de dilution
q_e	Taux de réaction des électrigènes
q_m	Taux de réaction des méthanogènes
X_e	Concentration des électrigènes méthanogènes
X_m	Concentration des méthanogènes
μ_e	Taux de croissance des électrigènes
μ_m	Taux de croissance des méthanogènes
$K_{d,e}$	Taux de décomposition des électrigènes
$K_{d,m}$	Taux de décomposition des méthanogènes
α	Paramètre de rétention de biomasse
γ	Masse molaire du médiateur
I_{PCM}	Courant généré par la PCM
F	Constante de Faraday
V	Volume du réacteur

$$\frac{dU_c}{dt} = \frac{I_{PCM} - \frac{U_c}{R_2}}{C} \quad (5.12)$$

Une simulation des deux modèles selon une opération standard a démontré leur équivalence dans ce contexte. Lorsque les modèles sont soumis à des opérations périodiques, seule la différence de potentiel du modèle l'hybride affiche une dynamique exponentielle, telle qu'elle est observée en laboratoire (voir les simulations en figure 5.11 et 5.12).

Bien que ce nouveau modèle soit plus complet, aucune corrélation n'est disponible entre la concentration de la biomasse et les paramètres du nouveau circuit, soient R_1 , R_2 et C . Dans le cas du modèle de Pinto *et al.* (2010), la résistance interne est calculée à partir du paramètre x_a et de certaines bornes physiques, identifiée lors d'expériences. Il incombe alors de mener de nouveaux tests afin de permettre une simulation authentique du nouveau modèle.

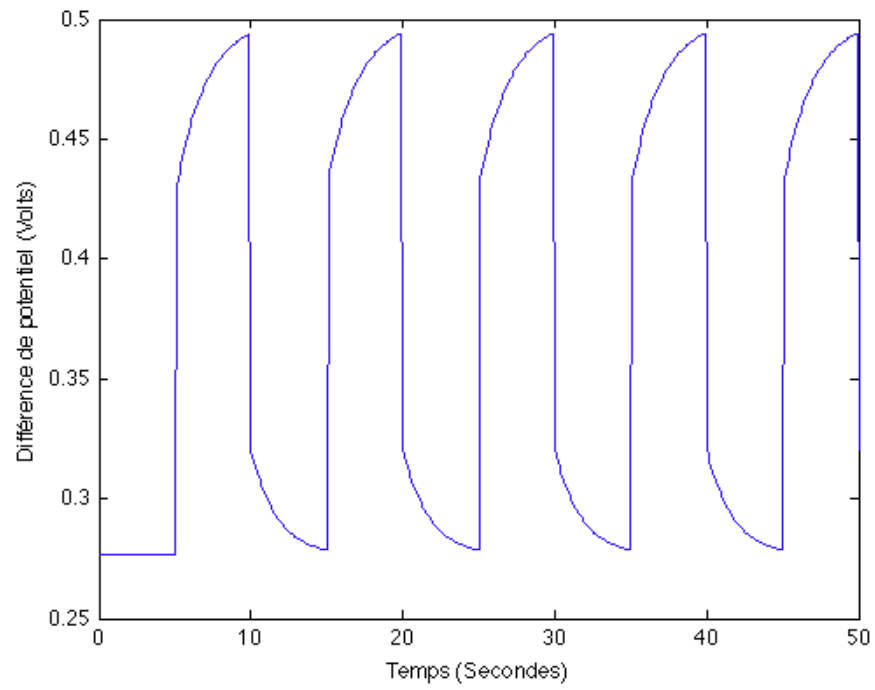


Figure 5.11: Simulation du modèle hybride en opération périodique

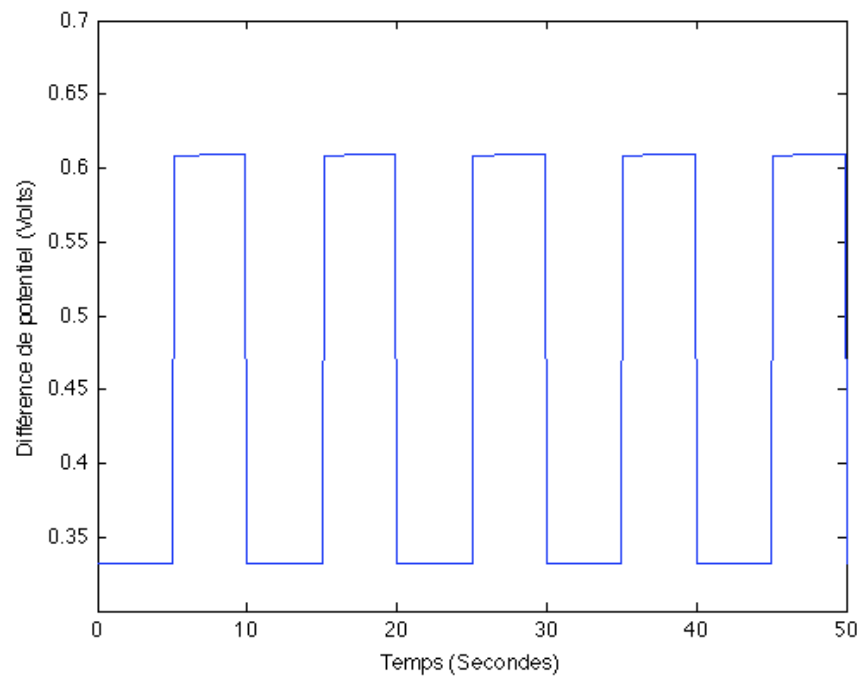


Figure 5.12: Simulation du modèle de Pinto *et al.* (2010) en opération périodique

CHAPITRE 6

CONCLUSION

6.1 Synthèse des travaux

Cette étude démontre que l'opération périodique d'une pile à combustible microbienne se présente comme une alternative viable pour l'optimisation de la récolte d'électricité et pour l'identification de propriétés internes en vue de l'implantation d'une stratégie de contrôle. Sous opération périodique, i.e., la connexion et déconnexion intermittente de la résistance externe au système, le système perçoit la résistance externe comme étant supérieure à sa valeur réelle. Le problème d'incompatibilité des résistances interne et externe, qui cause normalement une perte d'efficacité du système de par la théorie de la puissance maximum, peut conséquemment être pallié par l'ajustement de paramètres tels que le rapport cyclique et le temps de cycle (t_{cf}). Cette exploitation particulière est permise par la présence d'une capacitance, estimée de l'ordre de décifarads, probablement causée par des phénomènes de double couche électrique.

Bien que les propriétés de la PCM varient grandement tout au long de sa vie utile, quelques expériences ont démontré que cette stratégie peut effectivement rivaliser avec un mode d'opération en continu : Une puissance de $2,84 \pm 0,02$ mW a été générée en opération périodique alors que $2,90 \pm 0,28$ mW représentait un optimum en opération continue. Des courbes présentant l'énergie moyenne récoltée par rapport à divers RC ont été obtenues afin de localiser l'opération optimale, ayant fixé t_{cf} et R_{ext} . Des conditions d'opération optimales ont été identifiées, mais ont demandé jusqu'à une douzaine d'heures avant d'atteindre le régime permanent, ce qui témoigne des effets qu'une opération périodique a sur l'activité bactérienne. Dans cette série d'expérience, le t_{cf} ne s'est pas montré significatif et la puissance générée a été optimisée pour un RC près de 0,9. En second lieu, une stratégie d'opération périodique basée sur des bornes de tension a été étudiée. Les expériences menées afin de déterminer les conditions optimales d'opération ont concordé avec les analyses précédentes, en indiquant l'utilisation de cycles relativement courts. Par ailleurs, le caractère adaptatif de cette méthode a motivé sa mise à l'épreuve contre la meilleure alternative connue, l'algorithme de perturbation/observation, et sa performance s'est avérée comparable.

Un circuit équivalent a été suggéré afin de modéliser les dynamiques observées lorsque

le système est soumis à des opérations périodiques, jusqu'alors non considérées par les modèles conventionnels. Ce circuit comprenant une capacitance, tel qu'observé lors d'opération périodique, a affiché une forme adéquate et a donc été utilisé pour poursuivre les recherches en identification. Afin d'assurer une certaine précision dans l'identification des propriétés électriques, l'excitation du système a été maximisée en soumettant la PCM à une série d'opérations périodiques distinctes suivant un plan factoriel avec les paramètres t_{cf} et RC.

L'ajustement du modèle s'est montré acceptable lorsque les temps de déconnexion restaient de l'ordre de quelques secondes. Cependant, une anomalie a été observée, la valeur estimée pour U_{co} étant nettement inférieure à celle mesurée. De plus, l'ajustement du modèle souffrait lors d'essais plus longs. Ces éléments ont mené à l'hypothèse que des dynamiques non comprises dans le circuit équivalent soient à l'origine du changement de forme du système et du manque d'ajustement du modèle. Ces dynamiques additionnelles, probablement dues aux activités des microorganismes, ne se manifestaient pas pour des essais plus courts. Quand à la résistance interne et à la capacitance, leurs ordres de grandeur respectifs concordaient avec les mesures. Finalement, un modèle hybride, considérant aussi bien les changements biologiques que les dynamiques des opérations périodiques causées par la capacitance de la PCM.

L'approche proposée, l'opération périodique, restreint non seulement le problème de la différence des résistances, mais prend aussi compte des changements dans les caractéristiques électrochimiques de la PCM dus aux variations des conditions d'exploitation. Ce mode d'opération encore inexploité pourrait ouvrir la voie vers une viabilité industrielle de la technologie. Évidemment, certaines failles ainsi que plusieurs améliorations potentielles ont été identifiées tout au long de la recherche, et sont présentées ci-dessous.

6.2 Limitations et améliorations futures

La limitation principale rencontrée lors des expériences sur l'optimisation des paramètres d'opération périodique est liée à l'instrumentation utilisée. La carte d'acquisition de données ainsi que le logiciel utilisé pour la collecte de données n'ont pas permis l'exploration précise de certaines régions d'opérations. Une piste de recherche est donc de réaliser de nouvelles séries d'expériences avec un t_{cycle} de l'ordre de moins d'une seconde et d'obtenir de nouvelles courbes de RC. C'est dans cette étendue que les systèmes électriques sont généralement optimisés; il est donc bien possible qu'il en soit de même avec la PCM. Cependant, ce mode d'opération ne permettrait probablement pas l'identification de paramètres avec le circuit équivalent étant donné l'excitation inadéquate, le temps caractéristique du système étant

généralement de l'ordre de quelques secondes.

Au cours de cette recherche, aucune relation entre R_{ext} , R_{int} et les paramètres t_{cf} et RC optimaux, n'a été suggérée. Pourtant, plusieurs expériences ont démontré la présence d'un optimum de la génération d'énergie en ajustant t_{cf} et RC, pour un couple de R_{ext} et R_{int} connue. Il est donc très probable qu'une telle relation existe et puisse guider vers un choix plus judicieux des paramètres d'opération périodique, connaissant R_{ext} et ayant identifié R_{int} . Une piste potentielle pour l'identification d'une telle relation se trouve dans les expériences de contrôle par borne de tension, ou le RC a naturellement été ajusté, optimisant également $\bar{P}$.

La stratégie de contrôle par bornes de tensions, quant à elle, demeure fragile malgré le fait qu'elle se soit montrée efficace. Une bonne connaissance des tensions maximales et minimales lors d'opérations périodiques est nécessaire pour l'optimisation des bornes, et les tendances à moyen terme peuvent sans doute briser cet équilibre. Le développement de cette méthode pourrait également, comme discuté précédemment, contribuer à élargir les connaissances sur la relation entre le RC et la puissance.

Concernant l'identification des propriétés internes, il incombe de réaliser une étude sur l'identifiabilité des paramètres afin d'évaluer leur précision et la nature des excitations requises pour l'optimiser. Une telle analyse devrait inclure la caractérisation de différents types d'excitation par le calcul de leur matrice d'information de Fisher. En parallèle, les conditions d'opérations périodiques optimales devraient être comparées avec les conditions optimales d'identifiabilité. Un juste milieu, s'il existe, devrait permettre de mener des opérations périodiques qui accomplissent à la fois une identification précise et une production maximale de puissance. Une identification récursive serait alors envisageable.

Si cet équilibre est irréaliste, un algorithme alternant entre l'identification en ligne et l'optimisation de $\bar{P}$ doit être développé. Par exemple, l'algorithme pourrait fonctionner pendant 10 minutes selon les paramètres d'opération périodiques maximisant la production d'énergie, puis, pendant une minute pour maximiser l'identification de paramètres et ajuster les paramètres d'opérations périodiques appliqués lors de la phase subséquente. Cette stratégie devra s'adapter face à des perturbations dans la concentration des influents.

Finalement, le modèle hybride comprenant les aspects biologiques et électriques de la PCM représente une opportunité de recherche sur les opérations périodiques. Cependant, davantage d'expériences suivant ce type d'opération doivent être menées afin de valider sa

forme. Également, le modèle repose sur des limites physiques des propriétés électriques, qui dépendent de la concentration des électrigènes dans le réacteur. Ces limites pourraient être identifiées en appliquant l'algorithme d'identification du circuit équivalent sur une PCM en démarrage.

RÉFÉRENCES

- AELTERMAN, P., VERSICHELE, M., MARZORATI, M., BOON, N. et VERSTRAETE, W. (2008). Loading rate and external resistance control the electricity generation of microbial fuel cells with different three-dimensional anodes. *Biores. Technol.*, 99, 8895–8902.
- ALLEN, R. et BENNETTO, H. (1993). Microbial fuel cells : Electricity production from carbohydrates. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 39-40, 27–40.
- CHEN, S., HE, G., CARMONA-MARTINEZ, A. A., AGARWAL, S., GREINER, A., HOU, H. et SCHRODER, U. (2011). Electrospun carbon fiber mat with layered architecture for anode in microbial fuel cells. *Electrochem. Communications*, 13, 1026–1029.
- COHEN, B. (1931). The bacterial culture as an electrical half-cell. *Journal of Bacteriology*, 21, 18–19.
- DEWAN, A., BEYENAL, H. et LEWANDOWSKI, Z. (2009). Intermittent energy harvesting improves the performance of microbial fuel cells. *Environmental Science and Technology*, 43, 4600–4605.
- DEWAN, A., DONOVAN, C., DEUKHYOUN, H. et BEYENAL, H. (2010). Evaluating the performance of microbial fuel cells powering electronic devices. *Journal of Power Sources*, 195, 90–96.
- DONOVAN, C., DEWAN, A., DEUKHYOUN, H. et BEYENAL, H. (2008). Batteryless, wireless sensor powered by a sediment microbial fuel cell. *Environmental Science and Technology*, 42, 8591–8596.
- DONOVAN, C., DEWAN, A., DEUKHYOUN, H. et BEYENAL, H. (2011). Power management system for a 2.5 w remote sensor powered by a sediment microbial fuel cell. *Journal of Power Sources*, 196, 1171–1177.
- DURR, M., CRUDEN, A., GLAIR, S. et MCDONALD, J. R. (2006). Dynamic model of a lead acid battery for use in a domestic fuel cell system. *Journal of Power Sources*, 16, 1400–1411.
- ESRAM, T. et CHAPMAN, P. L. (2007). Comparison of photovoltaic array maximum power point tracking techniques. *IEEE Transactions on energy conversion*, 22, 439–449.
- FAN, Y., SHARBROUGH, E. et LIU, H. (2008). Quantification of the internal resistance distribution of microbial fuel cells. *Environmental Science and Technology*, 42, 8101–8107.
- GAO, L., LIU, S. et DOUGAL, R. A. (2002). Dynamic lithium-ion battery model for system simulation. *IEEE Transactions on Components and Packaging Technologies*, 25, 495–505.

- GUJER, W. et ZEHNDER, A. J. B. (1983). Conversion processes in anaerobic-digestion. *Water Science and Technology*, 15, 127–167.
- HE, Z. et ANGEMENT, L. T. (2006). Application of bacterial biocathodes in microbial fuel cells. *Electroanalysis*, 18, 2009–2015.
- KIM, B., PARK, D., SHIN, P., CHANG, I. et KIM, H. (1999). Mediator-less biofuel cell. u.s. patent 5976719.
- KIM, I., CHAE, K., CHOI, M. et VERSTRAETE, W. (2008). Microbial fuel cells : recent advances, bacterial communities and application beyond electricity generation. *Environmental Engineering Research*, 13, 51.
- KOUTROULIS, E. et KALAITZAKIS, K. (2006). Design of a maximum power tracking system for wind-energy-conversion applications. *IEEE Transactions on industrial electronics*, 53, 486–494.
- LOGAN, B. E. (2007). *Microbial Fuel Cells*. John Wiley and Sons, Inc., Hoboken.
- LOGAN, B. E., HAMELERS, B., ROZENDAL, R., SCHRODER, U., KELLER, J., FRE-GUIA, S., AELTERMAN, P., VERSTRAETE, W. et RABAEY, K. (2006). Microbial fuel cells : Methodology and technology. *Environmental Science and Technology*, 40, 5181–5192.
- LOGAN, B. E. et REGAN, J. M. (2006). Electricity-producing bacterial communities in microbial fuel cells. *Trends in Microbiology*, 14, 512–518.
- LOVLEY, D. R. (2006). Bug juice : harvesting electricity with microorganisms. *Nature Reviews Microbiology*, 4, 497–508.
- MARCUS, A., TORRES, C. et RITTMANN, B. (2007). Conduction-based modeling of the biofilm anode of a microbial fuel cell. *Biotechnology and Bioengineering*, 98, 1171–1182.
- NELDER, J. A. et MEAD, R. (1965). A simplex method for function minimization. *Computer Journal*, 7, 308–313.
- PICIOREANU, C., KATURI, K., HEAD, I., VAN LOOSDRECHT, M. et SCOTT, K. (2008). Mathematical model for microbial fuel cells with anodic biofilms and anaerobic digestion. *Water Science and Technology*, 57, 965–971.
- PINTO, R., SRINIVASAN, B., MANUEL, M.-F. et TARTAKOVSKY, B. (2010). A two-population bio-electrochemical model of a microbial fuel cell. *Bioresource Technology*, 101, 5256–5265.
- PINTO, R. P., SRINIVASAN, B., GUIOT, S. R. et TARTAKOVSKY, B. (2011). The effect of real-time external resistance optimization on microbial fuel cell performance. *Water Res.*, 45, 1571–1578.

- POTTER, M. (1911). Electrical effects accompanying the decomposition of organic compounds. *Proceedings of the Royal Society of London. Series B*, 84, 260–276.
- PREMIER, G. C., KIM, J. R., MICHIE, I., DINSDALE, R. M. et GUWY, A. J. (2011). Automatic control of load increases power and efficiency in a microbial fuel cell. *Power Sources*, 196, 2013–2019.
- RINALDI, A., MECHERI, B., GARAVAGLIA, V., LICOCCHIA, S., DI NARDO, P. et TRAVERSA, E. (2008). Engineering materials and biology to boost performance of microbial fuel cells : A critical review. *Energy and Environmental Science*, 1, 417–429.
- RISMANI-YAZDI, H., CARVER, S. M., CHRISTY, A. D. et TUOVINEN, I. H. (2008). Bug juice : harvesting electricity with microorganisms. *Cathodic limitations in microbial fuel cells : An overview*, 180, 683–694.
- RITTMANN, B. et MCCARTY, P. (2001). *Environmental Biotechnology : Principles and Applications*. McGraw-Hill, Boston.
- ROZENDAL, R. A., HAMELERS, H. V. M., RABAEY, K., KELLER, J. et BUISMAN, C. J. N. (2008). Bug juice : harvesting electricity with microorganisms. *Towards practical implementation of bioelectrochemical wastewater treatment. Trends in Biotechnol.*, 26, 450–459.
- TARTAKOVSKY, B., MANUEL, M. F., NEBURCHILOV, V., WANG, H. et GUIOT, S. R. (2008). Biocatalyzed hydrogen production in a continuous flow microbial fuel cell with a gas phase cathode. *Journal of Power Sources*, 182, 291–297.
- TRASATTI, S. et A., P. O. (1991). Real surface area measurements in electrochemistry. *Pure and Applied Chemistry*, 63, 711–734.
- WOODWARD, L., PERRIER, M. et SRINIVASAN, B. (2009). Maximizing power production in a stack of microbial fuel cells using multiunit optimization method. *Biotechnology Progress*, 25, 676–682.
- WOODWARD, L., PERRIER, M., SRINIVASAN, B., PINTO, R. et TARTAKOVSKY, B. (2010). Comparison of real-time methods for maximizing power output in microbial fuel cells. *American Institute of Chemical Engineers (AIChE) Journal*, 56, 2742–2750.
- ZHANG, X.-C. et HALME, A. (1995). Modelling of a microbial fuel cell process. *Biotechnology Letters*, 17, 809–814.

ANNEXE A

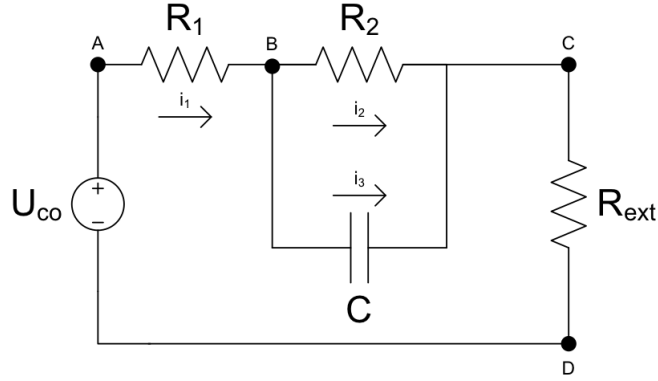
DÉRIVATION MATHÉMATIQUE DU MODÈLE DE CIRCUIT
ÉQUIVALENT

Figure A.1: Circuit équivalent utilisé pour la modélisation de la PCM

Lois des mailles de Kirchhoff

$$U_{AB} + U_{BC} + U_{CD} + U_{DA} = 0$$

Loi des noeuds de Kirchhoff, autour du noeud «B»

$$i_1 - i_2 - i_3 = 0$$

Définition de chaque tension électrique

$$U_{AB} = -i_1 \times R_1$$

$$U_{BC} = -i_2 \times R_2$$

$$U_{CD} = -i_1 \times R_{ext}$$

$$U_{DA} = U_{co}$$

Courant à travers le condensateur

$$i_3 = C \frac{dU_{BC}}{dt}$$

Application des lois de Kirchhoff et des définitions

$$\begin{aligned}
 U_{co} &= i_1 R_1 + i_2 R_2 + i_1 R_{ext} \\
 U_{co} &= i_1 (R_1 + R_{ext}) + i_2 R_2 \\
 U_{co} &= (i_2 + i_3) (R_1 + R_{ext}) + i_2 R_2 \\
 U_{co} &= i_2 (R_1 + R_2 + R_{ext}) + i_3 (R_1 + R_{ext}) \\
 U_{co} &= \frac{U_{BC}}{R_2} (R_1 + R_2 + R_{ext}) + C \frac{dU_{BC}}{dt} (R_1 + R_{ext}) \\
 \frac{dU_{BC}}{dt} &= \frac{U_{co}}{C(R_1 + R_{ext})} - U_{BC} \frac{R_1 + R_2 + R_{ext}}{R_2 C(R_1 + R_{ext})}
 \end{aligned}$$

Intégration de l'équation différentielle

$$\begin{aligned}
 \int_{U|_{t_0}}^U \left(\frac{U_{co}}{C(R_1 + R_{ext})} - U_{BC} \frac{R_1 + R_2 + R_{ext}}{R_2 C(R_1 + R_{ext})} \right)^{-1} dU_{BC} &= \int_{t_0}^t dt \\
 \left[- \frac{\ln \left(\frac{U_{co}}{C(R_1 + R_{ext})} - U_{BC} \frac{R_1 + R_2 + R_{ext}}{R_2 C(R_1 + R_{ext})} \right)}{\frac{R_1 + R_2 + R_{ext}}{R_2 C(R_1 + R_{ext})}} \right]_{U|_{t_0}}^U &= [t]_{t_0}^t \\
 U_{BC} &= U_{co} \frac{R_2}{R_1 + R_2 + R_{ext}} + \left(U|_{t_0} - U_{co} \frac{R_2}{R_1 + R_2 + R_{ext}} \right) e^{\frac{R_1 + R_2 + R_{ext}}{R_2 C(R_1 + R_{ext})} (t_0 - t)}
 \end{aligned}$$

Forme finale représentant la tension électrique aux bornes du condensateur

$$\begin{aligned}
 U_c &= U_{final} + (U_c|_{t_0} - U_{final}) e^{-\frac{t-t_0}{\tau}} \\
 U_{final} &= U_{co} \frac{R_2}{R_1 + R_2 + R_{ext}} \\
 \tau &= \frac{R_2 C(R_1 + R_{ext})}{R_1 + R_2 + R_{ext}}
 \end{aligned}$$

La dynamique de la tension au condensateur étant maintenant connu, on peut calculer la tension aux bornes de la résistance externe (U_{CD}).

$$\begin{aligned}
 U_{co} &= U_{AB} + U_{BC} + U_{CD} \\
 U_{co} &= i_1 R_1 + U_{BC} + U_{CD} \\
 U_{co} &= U_{CD} \frac{R_1}{R_{ext}} + U_{BC} + U_{CD} \\
 U_{CD} &= (U_{co} - U_{BC}) \frac{R_{ext}}{R_1 + R_{ext}}
 \end{aligned}$$

La forme finale pour la différence de potentiel aux bornes de (R_{ext}) est la suivante :

$$U_{PCM} = (U_{co} - U_c) \frac{R_{ext}}{R_1 + R_{ext}}$$

ANNEXE B

ANALYSE STATISTIQUE DES EXPÉRIENCES

Cette annexe présente les tables d'analyse de la variance des différents modèles proposés dans les chapitres 4 et 5. La SC représente la somme des carrés reliée aux effets alors que dl quantifie le degré de liberté de chaque valeur. Les valeurs p marquées d'un astérisque (*) représentent les effets jugés significatif, pour un interval de confiance de 95%.

Tableau B.1: Analyse de la variance sur le modèle défini par l'équation 4.2

effet	SC	dl	F	valeur p
$\beta_1(t_{cycle})$	$4,35 \times 10^{-8}$	1	436,422	0,030*
$\beta_2(t_{ratio})$	$7,78 \times 10^{-7}$	1	7804,034	0,007*
$\beta_3(R_{ext})$	$4,60 \times 10^{-10}$	1	4,616	0,277
Manque d'ajustement	$1,74 \times 10^{-8}$	5	35,011	0,128
Erreur pure	$9,97 \times 10^{-11}$	1		
Total	$8,39 \times 10^{-7}$	9		

Tableau B.2: Analyse de la variance sur le modèle défini par l'équation 4.3

effet	SC	dl	F	valeur p
$\beta_1(t_{cycle})$	$4,35 \times 10^{-8}$	1	436,422	0,030*
$\beta_2(t_{ratio})$	$7,78 \times 10^{-7}$	1	7804,034	0,007*
Manque d'ajustement	$1,79 \times 10^{-8}$	6	29,945	0,139
Erreur pure	$9,97 \times 10^{-11}$	1		
Total	$8,39 \times 10^{-7}$	9		

Tableau B.3: Analyse de la variance sur le modèle défini par l'équation 4.4

effet	SC	dl	F	valeur p
$\beta_1(t_{cycle})$	$1,50 \times 10^{-8}$	1	518,6020	<0,001*
$\beta_{11}(t_{cycle}^2)$	$2,58 \times 10^{-8}$	1	890,0526	<0,001*
$\beta_2(R_{ext})$	$8,50 \times 10^{-9}$	1	293,6021	<0,001*
$\beta_{22}(R_{ext}^2)$	$8,13 \times 10^{-9}$	1	280,7552	<0,001*
$\beta_{12}(t_{cycle} \times R_{ext})$	$1,11 \times 10^{-10}$	1	3,8359	0,145
Manque d'ajustement	$1,68 \times 10^{-9}$	3	19,3366	0,018*
Erreur pure	$8,68 \times 10^{-11}$	3		
Total	$5,48 \times 10^{-8}$	11		

Tableau B.4: Analyse de la variance sur le modèle défini par l'équation 4.5

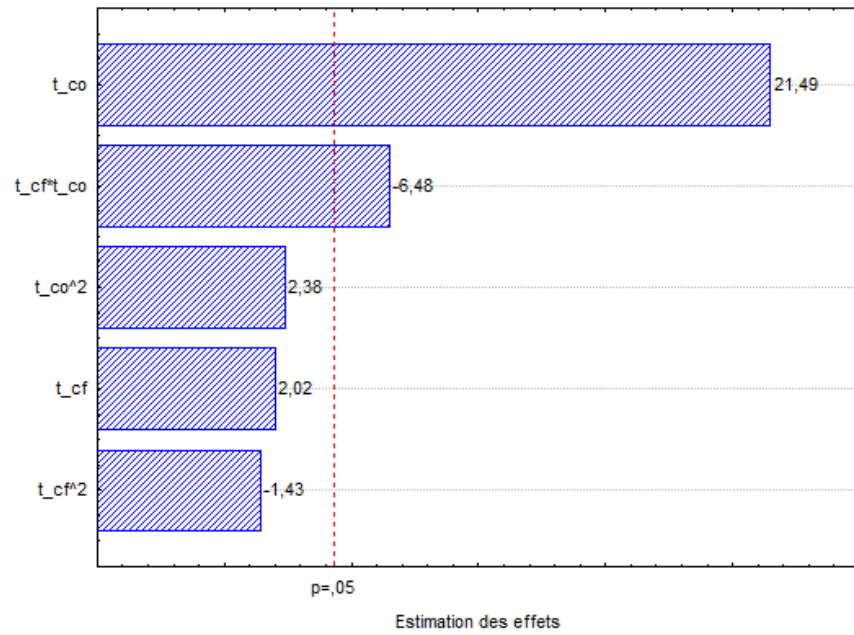
effet	SC	dl	F	valeur p
$\beta_1(t_{cycle})$	$1,50 \times 10^{-8}$	1	518,6020	<0,001*
$\beta_{11}(t_{cycle}^2)$	$2,58 \times 10^{-8}$	1	890,0526	<0,001*
$\beta_2(R_{ext})$	$8,50 \times 10^{-9}$	1	293,6021	<0,001*
$\beta_{22}(R_{ext}^2)$	$8,13 \times 10^{-9}$	1	280,7552	<0,001*
Manque d'ajustement	$1,79 \times 10^{-9}$	3	15,4614	0,024*
Erreur pure	$8,68 \times 10^{-11}$	3		
Total	$5,48 \times 10^{-8}$	11		

Tableau B.5: Analyse de la variance sur le modèle défini par l'équation 4.7

effet	SC	dl	F	valeur p
$\beta_1(V_{max})$	$5,03 \times 10^{-8}$	1	7,8528	0,107
$\beta_{11}(V_{max})$	$1,77 \times 10^{-10}$	1	0,0277	0,883
$\beta_2(V_{min})$	$2,67 \times 10^{-8}$	1	4,1703	0,178
$\beta_{22}(V_{min}^2)$	$2,19 \times 10^{-9}$	1	0,3415	0,618
$\beta_{12}(V_{max} \times V_{min})$	$2,72 \times 10^{-8}$	1	4,238480	0,176
Manque d'ajustement	$2,20 \times 10^{-9}$	3	0,1142	0,944
Erreur pure	$1,28 \times 10^{-8}$	2		
Total	$2,25 \times 10^{-7}$	10		

Tableau B.6: Analyse de la variance sur le modèle défini par l'équation 4.7

effet	SC	dl	F	valeur p
$\beta_1(V_{max})$	$4,48 \times 10^{-8}$	1	5,8809	0,094
$\beta_{11}(V_{max})$	$7,69 \times 10^{-9}$	1	1,0109	0,389
$\beta_2(V_{min})$	$1,62 \times 10^{-8}$	1	2,1264	0,241
$\beta_{22}(V_{min}^2)$	$6,08 \times 10^{-8}$	1	7,9875	0,066
$\beta_{12}(V_{max} \times V_{min})$	$8,65 \times 10^{-8}$	1	11,3705	0,043*
Manque d'ajustement	$1,50 \times 10^{-8}$	3	0,6568	0,631
Erreur pure	$2,28 \times 10^{-8}$	3		
Total	$5,00 \times 10^{-7}$	11		

Figure B.1: Diagramme de Pareto pour le paramètre R_1 lors de l'excitation du système selon plusieurs RC

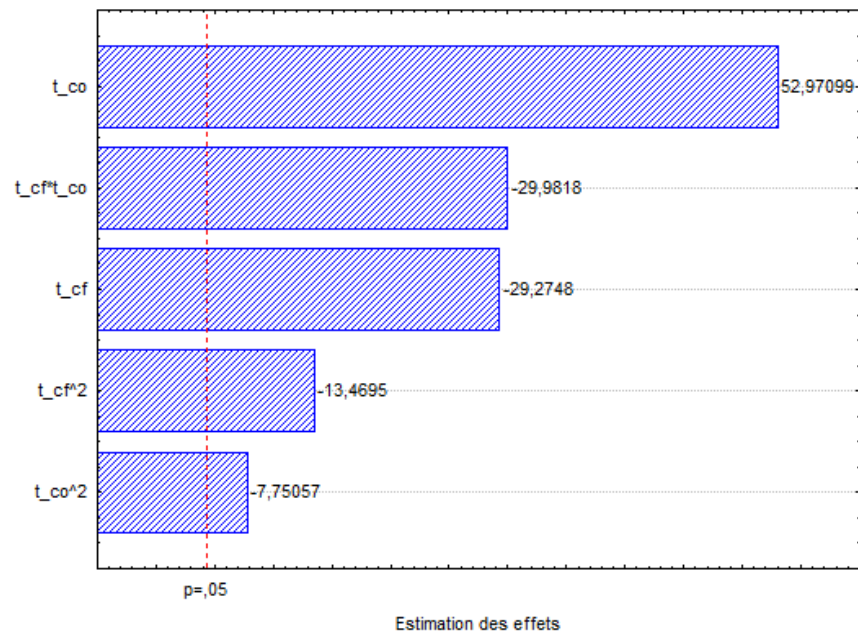


Figure B.2: Diagramme de Pareto pour le paramètre R_2 lors de l'excitation du système selon plusieurs RC

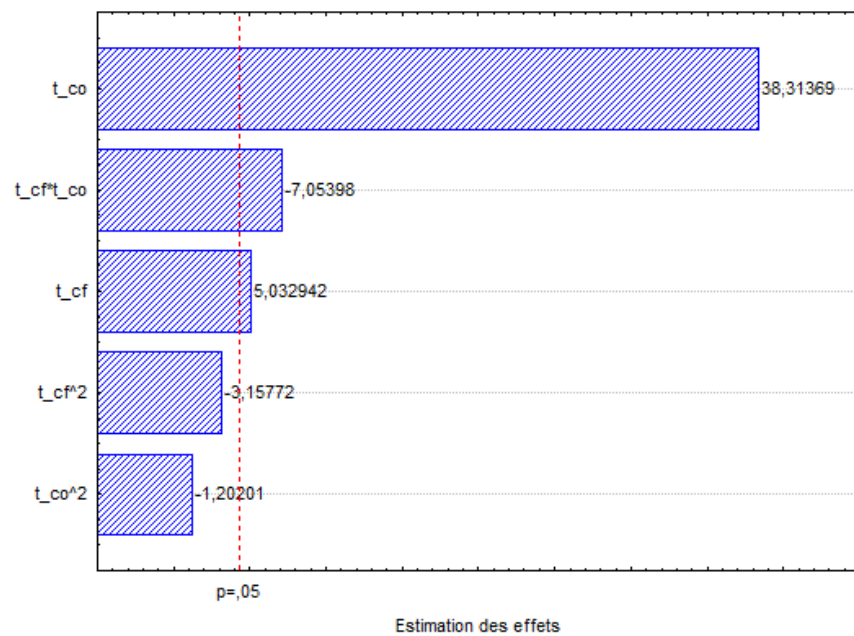


Figure B.3: Diagramme de Pareto pour le paramètre C lors de l'excitation du système selon plusieurs RC

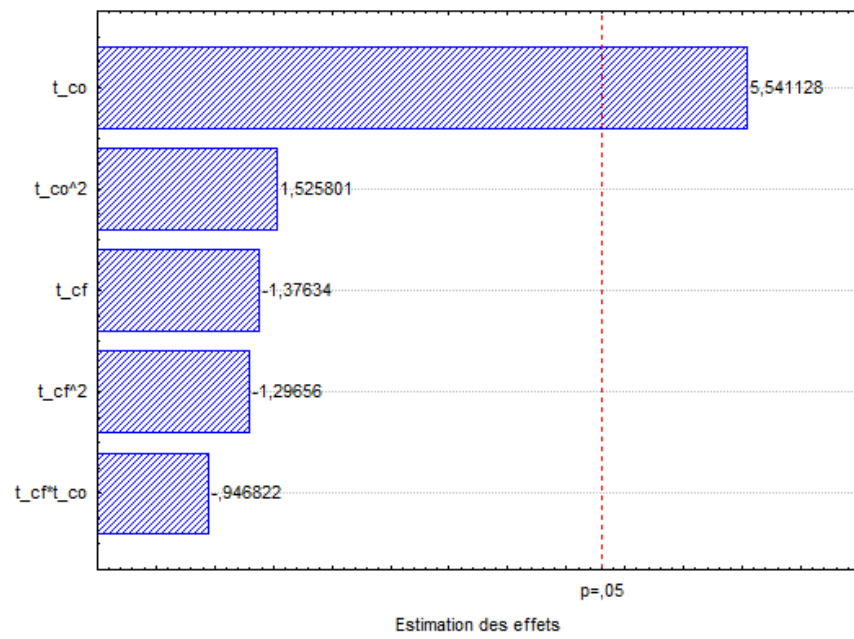


Figure B.4: Diagramme de Pareto pour le paramètre U_{co} lors de l'excitation du système selon plusieurs RC