

曹效鑫, 梁 鹏, 黄 霞. 2006. “三合一”微生物燃料电池的产电特性研究 [J]. 环境科学学报, 26(8): 1252 - 1257

Cao X X, Liang P, Huang X. 2006. A membrane electrode assembly typed microbial fuel cell for electricity generation [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 26(8): 1252 - 1257

[免审稿件] 责任编辑提示: 本刊欢迎广大读者针对免审稿件提出各种意见

“三合一”微生物燃料电池的产电特性研究

曹效鑫, 梁 鹏, 黄 霞*

清华大学, 环境科学与工程系环境模拟与污染控制国家重点实验室, 北京 100084

收稿日期: 2006-01-10 录用日期: 2006-05-16

摘要: 为了降低内阻, 尽可能提高微生物燃料电池的输出功率, 提出了一种将阳极、质子交换膜和阴极热压在一起的“三合一”膜电极形式的微生物燃料电池, 并考察了其在接种厌氧污泥条件下对乙酸自配水的产电特性. 该“三合一”电池在稳定运行条件下电池内阻约为 $10 \sim 30 \Omega$, 远低于现已报道的其它形式的微生物燃料电池的内阻. 目前该“三合一”型微生物燃料电池最大输出功率密度约 $300 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-2}$, 库仑效率约 50%. 试验结果表明, 在一个间歇运行周期中, 电池内阻增加是引起输出电压降低的最主要原因. 同时在不同的外阻条件下, 需要降低极化的重点不同.

关键词: 微生物燃料电池; 三合一膜电极; 内阻; 极化

文章编号: 0253-2468(2006)08-1252-06 中图分类号: X703 文献标识码: A

A membrane electrode assembly typed microbial fuel cell for electricity generation

CAO Xiaoxin, LIANG Peng, HUANG Xia*

Environmental Simulation and Pollution Control State Key Joint Laboratory, Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084

Received 10 January 2006; accepted 16 May 2006

Abstract: In this research, in order to reduce the internal resistance and promote the energy output, a membrane electrode assembly (MEA) typed microbial fuel cell (MFC) was proposed. Electricity generation of the MFC by anaerobic sludge incubation was investigated with fed acetic acid containing wastewater. The MEA typed MFC has a relatively low internal resistance about $10 \sim 30 \Omega$ during steady state. After a period of enrichment, the MFC generated electricity with a maximum power density of $300 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-2}$ and coulombic efficiency of 50%. It was found that the main cause of the drop of the voltage in a batch-feed cycle was the internal resistance increasing. Additionally, the pseudo-resistance composition and their dependency on different external resistance were discussed.

Keywords: microbial fuel cell, MEA, internal resistance, polarization

1 引言 (Introduction)

微生物燃料电池 (Microbial fuel cell, 简称 MFC) 是一种特殊的燃料电池, 其工作原理是以微生物为生物催化剂, 直接将燃料的化学能转化为电能. 2002 年, Bond 等 (2002) 在海底沉积物的研究中, 发现了一种存在于底泥中的特殊微生物 (*Geobacter*), 可以在不投加氧化还原介体的厌氧条

件下, 持续稳定地利用乙酸等基质产生电流. 发表在 Science 上的 Bond 的研究工作迅速得到关注. 随后 Logan 等人 (Liu *et al.*, 2004a; 2004b) 利用厌氧污泥接种, 也实现了污水生物产电. 这一发现具有重大的现实意义, 为有机污水的低成本处理提供了一条新的思路, 并可能改变整个污水处理技术的概念.

然而, 利用有机物的微生物燃料电池电能输出功率极其微弱, Rabaey 等人 (2003) 利用葡萄糖为阳

基金项目: 国家自然科学基金项目 (No. 20577027)

Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 20577027)

作者简介: 曹效鑫 (1983—), 男, 博士研究生, E-mail: caoxiaoxin@tsinghua.org.cn; * 通讯作者 (责任作者)

Biography: CAO Xiaoxin (1983—), male, PhD candidate, E-mail: caoxiaoxin@tsinghua.org.cn; * Corresponding author

极燃料,三价铁化合物为阴极燃料使功率密度达到了 $3600 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-2}$;但是对于利用氧气为阴极燃料的研究,尤其是利用实际污水作为阳极燃料时,电能输出功率一般仅为几十到几百 $\text{mW} \cdot \text{m}^{-2}$. 提高电池的输出功率对于实用化具有重大的意义.

提高微生物燃料电池的输出功率,需要关注以下几个方面.首先,对于一个如图 1 所示的电动势为 E 、外阻为 R_e 、内阻为 R_i 的电路而言,当内外阻相等时功率 P 输出最大为 $E^2/4R_i$,也就是说如果我们降低内阻,则可能提高整个电池的电能输出;第二,在阴极的氧气扩散可能是电能提高的制约因素,直接暴露型更有利于氧的传质 (Liu *et al*, 2004a);第三,为了加速产电微生物的富集,应该有较大面积的阳极供微生物附着生长.

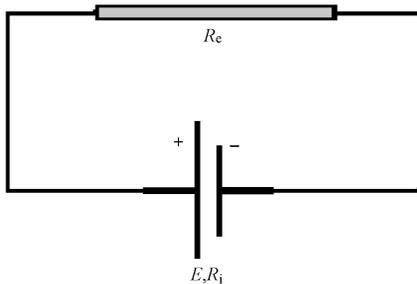


图 1 电路图

Fig 1 A simple electric circuit

一般认为电池内阻从结构上可分为阳、阴极的贡献和阴阳极之间电解质的贡献 3 部分. 为了降低电解质部分的贡献,一种思路是减小阴阳极之间的距离,把阳极、质子交换膜和阴极 3 者热压在一起成为“三合一”膜电极.

基于上述观点,本研究设计了一种阳极、质子交换膜、阴极“三合一”膜电极形式的微生物燃料电池,利用该电池进行产电试验和微生物的富集驯化,同时研究了在不同外阻情况下电池极化等效电阻的组成变化,为进一步降低极化、提高输出功率提供科学依据.

2 试验装置和方法 (Materials and methods)

2.1 微生物燃料电池系统的搭建

微生物燃料电池系统如图 2 所示,本燃料电池由对称安装的 2 套阴阳电极组成,共用阳极室,阳极面积为 $160 \times 2 \text{ cm}^2$,整个电池阳极比表面积为 $19 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$,阴极直接暴露在空气中. 电极材料均为碳纸,阴极铂担载量为 $0.5 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$. 外电路负载是一

个高精度电阻箱 (ZX21) ($0 \sim 100000 \Omega$),输出电压由信号采集系统 (DAQ2213) 自动记录存储.

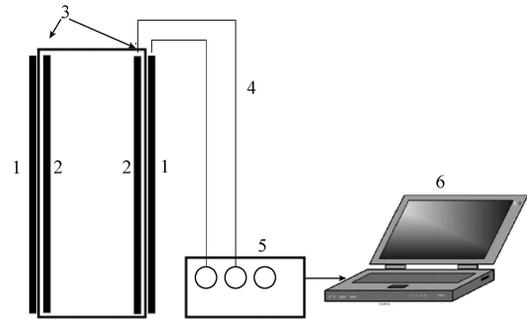


图 2 微生物燃料电池系统示意图 (1. 阴极, 2. 阳极 (阳极室), 3. 质子交换膜, 4. 导线, 5. 电阻箱, 6. 数据采集系统)

Fig 2 Schematic diagram of the microbial fuel cell (1. cathode, 2. anode (anode chamber), 3. proton exchange membrane, 4. wire, 5. resistance box, 6. data acquisition system)

2.2 实验条件

接种某城市污水厂厌氧消化污泥 3g 基质为乙酸自配水 (Lovley, 1988), COD 约 $1200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 1L 水中含有 1.64 g NaAc , $0.5 \text{ g NH}_4\text{Cl}$, 0.1 g KCl , $0.1 \text{ g MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $0.1 \text{ g CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和其它微量元素 10 mL , pH 调节为 7. 在基质投加之前,通过曝氮气去除溶解氧,在运行过程中,整个反应器保持密闭状态,维持阳极室的厌氧状态,溶解氧浓度小于 $0.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 当输出电压很低时,离心浓缩 ($10000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 5 min) 弃去上清液,再添加新的基质,以间歇方式运行. 在一个间歇运行周期内,除测定极化曲线外,负载外电阻保持不变.

2.3 分析项目与方法

水质指标测定: COD 按照《水和废水监测分析方法》规定方法测定.

电化学特性测定与计算: 输出电压 U 由采集系统记录,电流 I 由欧姆定律计算, $I = U/R_e$, R_e 是外电阻,由电阻箱示数直接读出,功率密度 $P = UI/A$,其中 A 是阳极面积.

一般来说极化曲线可以明显地分为 3 个阶段,分别为活化极化区、欧姆极化区和浓差极化区. 用一种等效电阻来表示这种极化的影响 $R_p = U/I$,即 3 个阶段极化曲线的斜率,其中 U 是电压或阴阳极电势损失, I 是电流强度,对应的名称分别是阳极等效电阻和阴极等效电阻. 其中在欧姆极化区电池对外输出功率最大,极化曲线拟和得到的电阻最小. 本文将极化曲线在欧姆极化区的数据拟和得到的等效电阻称为内阻,电池在外电阻等于该数值时

对外输出功率最大。

库仑效率 = q/q_{th} , 用以表征产电对于有机物去除的相对贡献. q 为收获的电量, 由电流对时间积分而得 $q = \int Idt$; q_{th} 为理论上最多可以收获的电量.

在一个周期运行前后分别测定 COD, 去除 1 mol COD 理论上要产生 4 mol 电子, 因此 q_{th} 的计算公式如下:

$$q_{th} = 96485 \times \frac{COD \cdot V \cdot 4}{32} \quad (1)$$

式中, COD 是试验前后基质 COD 的变化, V 是反应器容积.

3 试验结果 (Results)

3.1 混合菌种电池的产电特性

接种城市污水处理厂厌氧污泥, 在间歇运行下考察其产电特性, 结果如图 3 所示. 新基质投加以后, 输出电压迅速上升, 经过一段稳定产电期之后, 输出电压逐渐降低, 最终降至零, 一个间歇运行周期结束. 在周期结束时, 离心浓缩弃去上清液, 再添加新的基质, 产电过程又会重复上述现象. 通过不断地更换基质, 维持燃料电池的运行, 在同样的操作条件下, 最大输出电压逐渐增加, 持续时间延长. 如图 3 所示, 当运行 15 个周期后, 最大输出电压从 300 mV 增加到 410 mV, 在负载外阻为 35 Ω 时, 输出功率密度约 300 $mW \cdot m^{-2}$; COD 去除率约 60%, 库仑效率也从最初的 1% 提高到 15 个周期后的 50%.

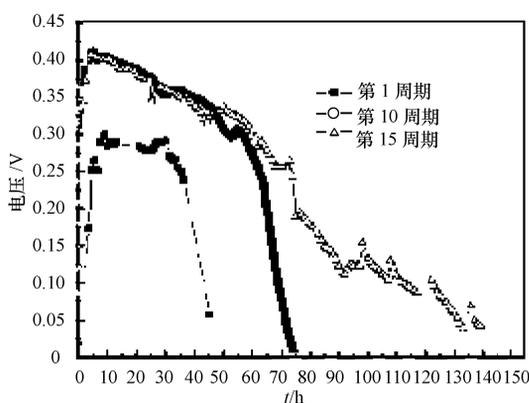


图 3 间歇条件下的电能输出曲线

Fig 3 Electricity generation under batch-feed condition

上述结果表明, 随着系统的驯化和运行, 系统产电能力增加, 说明在阳极上逐渐富集生长了产电微生物.

为考察正常电路连接的情况下一旦外电路断开不再对外供电, 富集在阳极上的产电微生物是否

还能保持活性, 在阴阳极之间重复断开电路 12 h 3 次, 重新连通电路后, 发现电能输出仍能迅速恢复至原有水平, 如图 4.

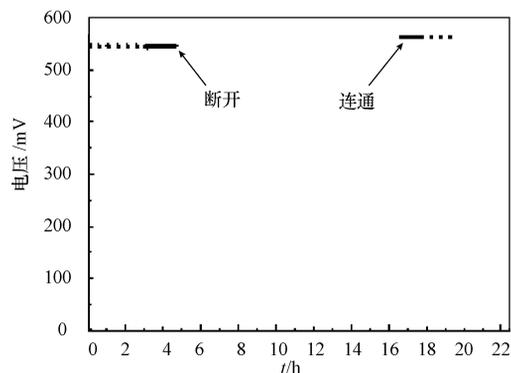


图 4 电池通断之后性能比较

Fig 4 Electricity generation when interrupted

综上所述, 微生物燃料电池可以持续放电, 在间歇运行方式下的多个放电周期中, 最大输出功率和周期持续时间逐渐增加, 在断路闲置 12h 后还能保持放电特性不变.

3.2 微生物燃料电池内阻的组成

在微生物燃料电池有充足基质并处于最大产电能力时改变外电阻大小, 从 1 Ω 上升到 200 Ω , 监测外电压的变化, 得到该微生物燃料电池的极化曲线, 如图 5 所示. 根据欧姆定律, 电池在最大输出功率时外阻等于内阻, 得出本研究提出的“三合一”微生物燃料电池在电能稳定输出时内阻大致为 30 Ω , 与其他研究者相比, 内阻较小. 目前已报道的使用质子交换膜或盐桥做阴阳极室分隔措施的其它形式的微生物燃料电池内阻一般在几百到几千欧姆甚至更高 (Liu, 2004b; Min, 2005).

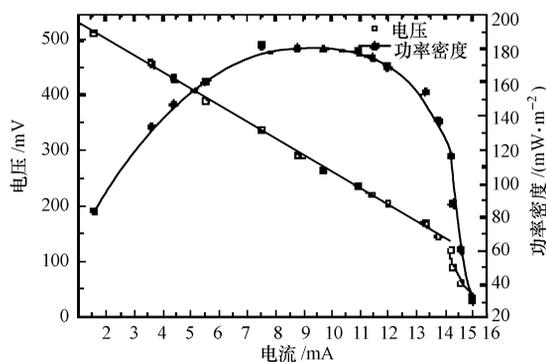


图 5 稳态情况下电池的极化曲线

Fig 5 polarization curve under steady state

一般认为电池输出电压的偏离平衡电势由 3 部

分组成:阳极极化 R_A 、阴极极化 R_C 和电池内部的欧姆损失 R . 在“三合一”电池中,由于质子膜的内阻很小,为 10^{-4} (杜邦质子膜技术参数),同时“三合一”电池的阴极和阳极是热压在一起的,电解质造成的欧姆损失可以忽略. 这样该微生物燃料电池的电势损失主要由阴阳极的极化引起.

大多数电池在对外供电时,负载电阻和电池内阻是不同的. 在不同的外阻情况下,究竟是哪部分极化主要影响了电池输出电压的变化,为此进行了试验,极化曲线测定结果如表 1 所示. 在外阻较小的情况下 ($2 \sim 10 \Omega$),总等效电阻为 100.6Ω ,其中阳极等效电阻为 95.9Ω ,阴极等效电阻为 4.7Ω ,95% 的总等效电阻是由阳极等效电阻造成的;而在较大的外阻情况下 ($60 \sim 200 \Omega$),总等效电阻为 31.5Ω ,其中阳极等效电阻为 9.2Ω ,阴极等效电阻为 22.3Ω ,总等效电阻主要由阴极等效电阻引起. 当外阻和电池内阻相当时,阴阳极等效电阻基本相同,为 15Ω .

表 1 不同外阻情况下等效电阻的组成

Table 1 R_p composition varies according to different external resistance

外阻 / Ω	等效电阻 / Ω	阳极等效电阻 / Ω	阴极等效电阻 / Ω
2 ~ 10	100.6	95.9	4.7
12 ~ 40	30.0	15.0	15.0
60 ~ 200	31.5	9.2	22.3

4 讨论 (Discussion)

4.1 输出电压降低的原因分析

由图 3 可见,在一个间歇运行周期内,放电曲线可以明显地分为 3 个阶段:上升期、稳定期和衰退期. 为了得到稳定的产电,保证电池具有一定的稳定输出的时间是非常重要的. 为此本研究对输出电压降低的原因进行了分析. 造成输出电压降低的原因可能有多种因素,基质浓度降低、微生物活性降低或者电池内部的改变都可能降低电池的输出电压.

首先考察了基质浓度的影响. 如表 2 所示,当初始基质 NaAc 浓度从 $20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 降低到 $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,在相同的外阻条件下,最大输出电压没有明显的降低,而在间歇运行时,基质去除率一般在 50% 左右,说明在本研究过程中输出电压降低的主要原因不是基质浓度的降低.

表 2 不同基质浓度下最大输出电压的变化

Table 2 Maximal voltage under different substrate concentration

基质浓度 / $(\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})$	最大输出电压 / mV
20	246
15	235
10	257
5	255

对于微生物活性对输出电压的影响,从电能输出曲线的重复试验可以看到,虽然在衰退期输出电压下降,但一旦添加新基质,输出电压就会迅速上升. 这说明微生物活性也不是引起电压降低的主要原因.

实验测定了一个运行周期中电池内阻的变化 (如图 6),发现当电池工作状态从稳定期向衰退期转变时,内阻急剧增加,从 13Ω 增加到 147Ω .

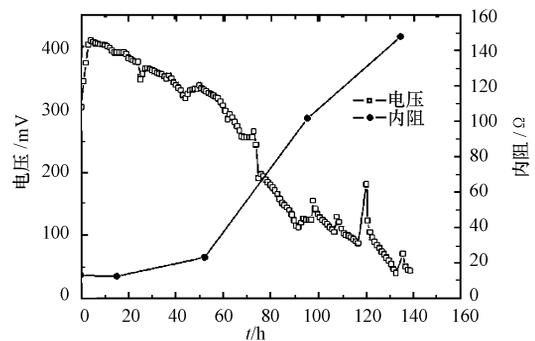


图 6 一个间歇周期内输出电压和内阻的变化

Fig 6 Changes of voltage and internal resistance during a batch cycle

为了校核内阻增加对输出电压降低的贡献,测定了稳定期和衰退期的开路电压,分别为 609 和 552 mV . 将微生物燃料电池对外供电简化为图 1,分配到外电阻的电压由欧姆定律 $U = E \times R_e / (R_e + R_i)$,根据测得的开路电压和内阻,计算得到分配到外电阻的理论电压,并和实际测得的电压比较,两者符合得很好. 计算得到的稳定期和衰退期的电压分别为 370 mV 和 63 mV ,实测电压分别为 378 mV 和 55 mV . 由此,可以推测在一个间歇周期内,电池内阻增加是引起电池输出电压降低的主要原因.

4.2 不同外阻条件下降低极化的重点

投加基质后,在微生物作用下,燃料电池两极便产生一定的电势差,在电路连通之前,这个电势差 E_0 反映了发生在阴阳极电极反应的热力学平衡电势,一旦外电路连通,电流产生,两极电势 E 就会

偏离平衡电势 (见图 7), 称之为超电势. 根据电化学的一般原理 (Bard A J, 2001):

$$E = E_0 - \eta_A - \eta_C - IR$$

根据前面的分析, 超电势 ($\eta_A + \eta_C + IR$) 主要由阳极损失 η_A 和阴极损失 η_C 引起. 而阴阳极的超电势一般又是由传质损失和活化损失造成的.

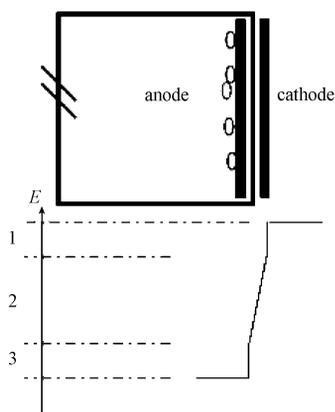
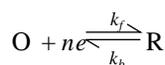


图 7 电池的超电势组成示意图 (1. 阴极损失, 2. 外电路电压, 3. 阳极损失)

Fig 7 Overpotential during electron transfer in MFC (1. Loss at cathode, 2. Voltage, 3. Loss at anode)

当外阻在较低范围内变动时, 外电路电流较高, 阴极氧气的传质在试验条件下不是限速步骤, 超电势主要是由于阳极的电子产生速度成为限速步骤, 在阳极表面的基质浓度小于液相主体的浓度, 微生物产生的最大电流也有一个上限. 此时的物质传递引起的电化学极化主要发生在阳极, 微生物燃料电池输出电压主要随阳极变化而变化, 表现在试验数据中是此时极化总等效电阻主要由阳极的等效电阻引起.

当外阻在较高范围内变动时, 与电流较大时不同的是, 交换电流决定的活化极化成为电流-电势的决定性因素. 在低电流和有效搅拌的情况下, 电极表面的基质浓度与液相主体的浓度不致于产生明显的区别, 物质传递不是电流的决定因素. 在给定的电流条件下, 超电势起驱动电极反应的活化能的作用.



$$I = I_f \sim I_b$$

当氧化态 O 和还原态 R 得失电子的电极反应处于平衡态时, 正反向交换电流 (I_f, I_b) 速度相等, 净电流 I 为零, 交换电流 (I_f, I_b) 可以看作是过界

面的电荷交换的一种“空载速度”, 交换电流越低, 动力学过程越缓慢. 如果引出的净电流 I 只是这种双向空载电流的一小部分, 那么只需要加一个很小的超电势就能得到, 否则就需要一个较大的超电势. 阴极氧气还原反应的交换电流远小于阳极交换电流, 因此在小电流条件下阴极成为限速步骤, 表现在试验数据中是此时阴极的等效电阻远高于阳极的等效电阻, 占总等效电阻的绝大部分.

当外电阻和电池内阻相当的条件, 活化极化和物质传递引起的极化影响相当, 所以表现在试验数据中阳极等效电阻和阴极等效电阻均为 15.

以上说明, 外电阻不同, 对于微生物燃料电池的改进需要针对的对象不同. 如果外阻较低 (和电池本身的内阻相比), 需要在阳极采取一定的措施以增大阳极电子的产生量, 比如利用高效的产电微生物; 如果外阻较高, 则需要在阴极采取改进措施, 比如改进催化剂. 同时在衡量微生物燃料电池的效能时, 需要注意输出电压和功率密度对应的外阻, 因为不同的外阻, 其电压和功率密度不同; 不同的微生物燃料电池内阻不同, 如果用相同外阻作为负载, 其输出功率也不同. 所以在衡量不同燃料电池的产电效能时, 最好在外阻等于内阻条件下比较其最大功率密度.

5 结论 (Conclusions)

1) 接种污泥并经过一段时间驯化后, 本研究提出的“三合一”型微生物燃料电池最大输出功率密度约 $300 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-2}$, 库仑效率约 50%.

2) “三合一”型的微生物燃料电池内阻小, 运行稳定期内阻为 $10 \sim 30 \Omega$.

3) 在间歇操作中, 一个运行周期内微生物燃料电池的内阻不断增加, 是造成输出电压降低的主要原因.

4) 在不同的外阻条件下, 需要降低极化的重点不同.

责任作者简介: 黄霞 (1963—), 女, 1988 年获日本东京工业大学工学博士学位, 现任清华大学环境科学与工程系教授, 环境模拟与污染控制国家重点联合实验室副主任. 主要从事水污染控制技术与理论的科研工作.

References:

- Bard A J, Faulkner L R. 1980. *Electrochemical methods: fundamentals and applications* [M]. Beijing: Chemical Industry Press (in

- Chinese)
- Bond D R, Holmes D E, Lovley D R. 2002. Electrode reducing microorganisms harvesting energy from marine sediments [J]. *Science*, 295: 483—485
- Bond D R, Lovley D R. 2003. Electricity production by *Geobacter sulfurreducens* attached to electrodes [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 69: 1548—1555
- Liu H, Logan B E. 2004a. Electricity generation using an air-cathode single chamber microbial fuel cell in the presence and absence of a proton exchange membrane [J]. *Environmental Science & Technology*, 38: 4040—4046
- Liu H, Ramnarayanan R, Logan B E. 2004b. Production of electricity during wastewater treatment using a single chamber microbial fuel cell [J]. *Environmental Science & Technology*, 38: 2281—2285
- Lovley D R, Phillips E J P. 1988. Novel mode of microbial energy metabolism: organic carbon oxidation coupled to dissimilatory reduction of iron or manganese [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 54: 1472—1480
- Min B, Cheng S, Logan B E. 2005. Electricity generation using membrane and salt bridge microbial fuel cells [J]. *Water Research*, 39: 1675—1686
- Rabaey K, Lissens G, Siciliano S D, *et al*. 2003. A microbial fuel cell capable of converting glucose to electricity at high rate and efficiency [J]. *Biotechnology Letters*, 25: 1531—1535
- Zhen H, Shelley M, Largus A. 2005. Electricity generation from artificial wastewater using an upflow microbial fuel cell [J]. *Environmental Science & Technology*, 39: 5262—5267
- 中文参考文献：**
- Bard A J, Faulkner L R. 1986. 电化学方法：原理及应用 [J]. 北京：化学工业出版社