

电极构型对空气阴极生物燃料电池发电性能的影响

尤世界, 赵庆良*, 姜珺秋

(哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 哈尔滨 150090)

摘要:在空气阴极生物燃料电池(ACMFC)中,从阴极扩散进入阳极的氧气能够被兼性微生物作为电子受体还原,进而导致电子损失严重.本研究利用葡萄糖作底物,对2种不同电极构型的空气阴极生物燃料电池ACMFC1和ACMFC2的功率输出和电子回收进行了比较研究.结果表明,ACMFC1的内阻为 302.14Ω ,阳极电位为 -323mV ,最大功率密度为 $3\,070\text{mW}/\text{m}^3$; ACMFC2的内阻为 107.79Ω ,阳极电位为 -442mV ,最大功率密度达到 $9\,800\text{mW}/\text{m}^3$.在间歇条件下,ACMFC2可以连续运行220h,电子回收率为30.1%;而ACMFC1只能运行不到50h,电子回收率为9.78%.因此,合理的设计空气阴极生物燃料电池电极构型可以减小内阻,增大电池电动势进而增大功率输出,提高电子回收率.

关键词:空气阴极生物燃料电池(ACMFC);电极构型;功率密度;电子回收率

中图分类号:X505 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2006)11-2159-05

Electrode Configuration as a Factor Affecting Electricity Generation in Air-Cathode Microbial Fuel Cell

YOU Shi-jie, ZHAO Qing-liang, JIANG Jun-qi

(School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract:In air-cathode microbial fuel cell (ACMFC), oxygen diffused into the reactor from cathode without PEM can be reduced as electron acceptor via aerobic respiration by facultative microorganisms, resulting in either a decreasing of power generation or electron loss. In this study, ACMFC1 and ACMFC2 with different electrode configuration were compared to examine power density and electron recovery from glucose. The results showed that ACMFC1 generated a maximum power density of $3\,070\text{mW}/\text{m}^3$ with internal resistance of 302.14Ω and anode potential of -323mV ; while maximum power density of $9\,800\text{mW}/\text{m}^3$ for ACMFC2 was obtained with internal resistance of 107.79Ω and anode potential of -442mV . ACMFC2 could sustain generating electricity for nearly 220 h (ERE of 30.1%), comparing with ACMFC1 of less than 50 h (ERE of 9.78%) under batch operation. Therefore, an improved design for electrode configuration of ACMFC can be performed to generate higher power with low internal resistance, meanwhile, achieve increasing electron recovery simultaneously.

Key words:air-cathode microbial fuel cell (ACMFC); electrode configuration; power density; electron recovery efficiency

利用生物燃料电池从有机废水中回收电能来实现废水处理的可持续性发展已经引起人们的重视.它不仅可以用单一的碳水化合物发电,还能氧化复杂的有机物从而获得电流,比如海底的沉积污泥^[1]、生活污水^[2]以及厌氧污泥^[3]等.在生物燃料电池中,能够完成电子转移的微生物包括 *Shewanella putrefaciens*^[4], *Rhodospirillum rubrum*^[5], *Clostridium butyricum*^[6] 和 *Aeromonas hydrophila*^[7]等,这些微生物能够以有机物作为电子供体,以电极材料作为电子受体完成自身的能量代谢以维持其生长和繁殖.到目前为止,这些微生物对电子的转移机理尚不清楚.

和其它形式的生物燃料电池相比,空气阴极生物燃料电池具有更大的功率输出,更重要的是它省去了昂贵的质子交换膜,降低了造价,因此体现出巨大的优势,具有很大的应用和研发潜力.但是,到目前为止,电极构型如何影响空气阴极生物燃料电池

功率输出尚不清楚;此外,由于省去了质子交换膜,从阴极扩散进入阳极区的氧气能够作为电子受体被兼性微生物和好氧微生物还原,进而导致电子损失严重,这大大限制了其应用.Logan等人发现,可以通过向系统内投加一些还原性的化学物质消耗氧气来维持阳极的厌氧条件^[8],但是额外地投加这些物质不仅会增加运行费用,而且会增加系统的复杂性.实际上,可以通过对空气阴极生物燃料电池的电极构型进行合理设计,实现功率输出和电子回收的提高.

本研究考察了生物燃料电池电极构型对电能输出的影响,从而为空气阴极生物燃料电池的合理设计提供依据.

收稿日期:2005-10-27;修订日期:2005-11-29

作者简介:尤世界(1980~),男,博士研究生,主要研究方向为生物燃料电池废水发电技术.

* 通讯联系人

1 材料与方法

2 个空气阴极生物燃料电池分别为 ACMFC1 和 ACMFC2. 将 ACMFC1 的阳极和阴极分别置于有机玻璃制成的圆柱形反应器(长 6cm, 直径 3.5cm, 有效容积 60mL)两端, 上端的中部设有取样口, 两端分别设有进水和出水口. 阳极使用碳纸(有效面积 12.56cm^2 , E-TEK)制成, 阴极由含有金属 Pt 催化剂的碳布制成. ACMFC2 长 2cm, 横截面积 40cm^2 , 有效容积为 80 mL. 阳极为碳纸(有效面积 40cm^2 , E-TEK), 阴极为涂有 Pt 催化剂的碳布电极材料(有效面积 12.56cm^2), 见图 1.

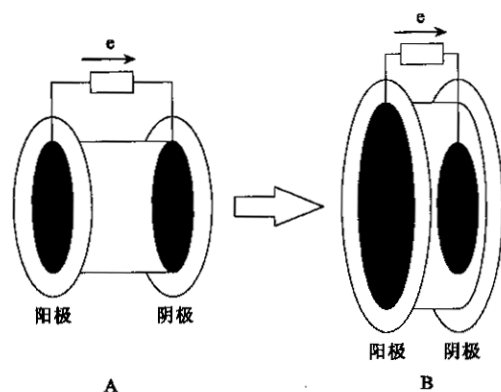


图 1 2 种设计模式的空气阴极生物燃料电池
Fig.1 Schematic of two designed ACMFC configurations

阳极和阴极之间用铜导线连接, 电路中设有变阻箱($0\sim 1\,000\Omega$). 实验过程产生的电压通过数字万用表(Agilent HP 34970, US)测定, 数据按照设定的时间间隔自动记录到计算机中, 并用毫安计($0\sim 5\text{mA}$)进行校正.

功率密度 P (mW/m^3)按照下式计算:

$$P = \frac{UI}{V} = \frac{U^2}{RV} \quad (1)$$

式中, U 为电压(V), I 为电流(mA), R 为电阻(Ω), V 为反应器容积(m^3).

定义贡献于转化电量的有机物为 EOD (electrochemical oxygen demand), 将得到的电压除以电阻, 以一定的时间间隔在总时间区间内进行积分, 然后根据法拉第定律进行转化:

$$\text{EOD} = \frac{\int U(t) dt}{R} \frac{M}{bFV} = \frac{\sum_{i=1}^n U_i t_i}{R} \frac{M}{bFV} \quad (2)$$

式中, M 为有机物分子量(以氧气计算, $32\text{g}/\text{mol}$), b 为氧化 1mol 有机物转移的电子数(以氧气计算,

4e^- mol/mol), F 为法拉第常数($96\,485\text{C}/\text{mol}$), V 为反应器容积(mL).

电子回收率(ERE)是 EOD 占 COD 去除总量(COD_r)的百分比, 即:

$$\text{ERE} = \frac{\text{EOD}}{\text{COD}_r} \times 100\% \quad (3)$$

式中 COD 按照标准方法进行测定^[9].

电池的内阻和电动势按照全电路欧姆定律进行线性回归得到:

$$U = \epsilon - Ir \quad (4)$$

式中, U 为电路中的电压(V), I 为电流(A), r 为电池内阻(Ω), ϵ 为电池电动势(V).

燃料电池阳极和阴极的氧化还原电位通过参考电极(Ag/AgCl , 对标准氢电极的电位为 195mV)分别测定得到.

生活污水和种污泥分别取自哈尔滨某污水处理厂的初次沉淀池和二次沉淀池. 将取回的污泥在厌氧条件下保存, 向内投加营养溶液进行培养驯化 6 个月. 试验使用的营养基质组成为: 葡萄糖($650\text{mg}/\text{L}$)、 NaHCO_3 ($3.13\text{g}/\text{L}$)、 NH_4Cl ($0.31\text{g}/\text{L}$)、 $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($0.75\text{g}/\text{L}$)、 KCl ($0.13\text{g}/\text{L}$)、 NaH_2PO_4 ($4.22\text{g}/\text{L}$)、 Na_2HPO_4 ($2.75\text{g}/\text{L}$)、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ($0.56\text{g}/\text{L}$)、 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ($0.2\text{g}/\text{L}$)、 CaCl_2 ($15\text{mg}/\text{L}$)、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($1\text{mg}/\text{L}$)、 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($20\text{mg}/\text{L}$). 此外投加微生物生长所需的金属元素和微量元素^[10]. 污泥的接种和底物更换操作均在厌氧箱内(25°C)进行.

2 结果与讨论

2.1 燃料电池启动

将生活污水(COD 为 $314.67\sim 327.75\text{mg}/\text{L}$, pH 为 $7.0\sim 7.5$)与乙酸钠($1.0\text{mmol}/\text{L}$)的混合物和培养好的厌氧污泥($\text{MLSS} = 4\,000\text{mg}/\text{L}$)投加到反应器中, 间歇运行. 经过 5 次更换生活污水和活性污泥, ACMFC1 产生了 0.301V 的电压; ACMFC2 产生了 0.364V 的电压, 如图 2 所示.

可以看出, ACMFC2 比 ACMFC1 在同样的条件下产生了更高的电压输出, 主要是因为 ACMFC2 的阳极面积(40cm^2)大于 ACMFC1 (13cm^2), 能够为微生物的生长提供更大的表面, 加强了电子的转移, 从而降低了阳极的电位, 增大了电池的电压输出, 这和 Rabaey 等人得到的结果相吻合^[11].

2.2 功率输出分析

合理设计空气阴极生物燃料电池的电极可以降

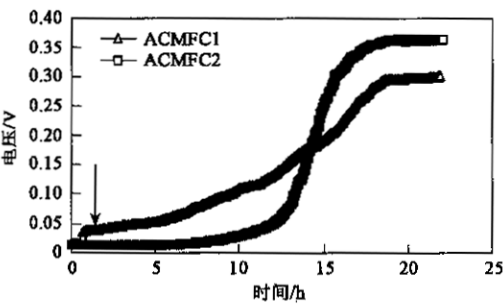


图2 燃料电池启动期电压输出(箭头表示底物更换)
Fig.2 Voltage generation during startup period (Arrowhead indicates substrate replacement)

低电池内阻,提高电池电动势,进而强化功率输出(如图3和图4所示).从图3可以看出,当使用葡萄糖(650 mg/L)作为底物发电时,ACMFC1的最大功率输出为3 070 mW/m³(电流密度为13 mA/dm³);ACMFC2的最大功率密度达到了9 800 mW/m³(电流密度为35 mA/dm³),是ACMFC1的3倍左右.

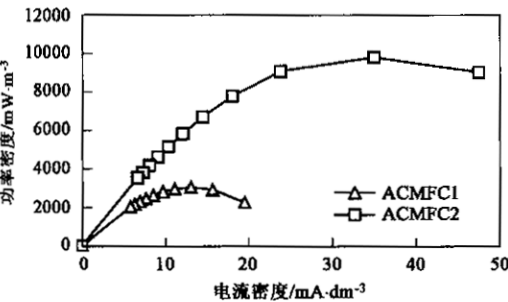


图3 功率密度随电流密度的变化
Fig.3 Power density as a function of current density

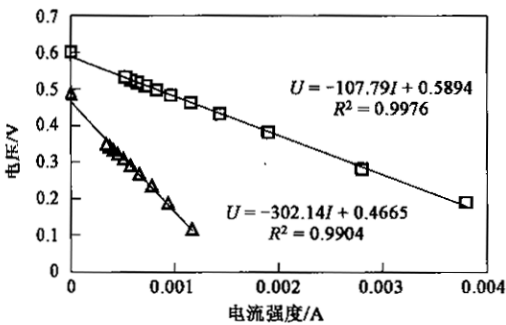


图4 电压和电流强度的线性回归曲线
Fig.4 Linear regression between voltage and current

为了分析产生这个结果的原因,对2个电池的电动势和内阻进行了分析,如图4所示.可以看出,ACMFC1的内阻为307.72Ω,ACMFC2的内阻更

小,为107.79Ω.这是导致ACMFC2的功率密度大于ACMFC1的直接原因.因此,可以通过设计减小电池2个电极之间的距离,同时增大反应器的横截面积来降低内阻.原因是:

$$r = \rho \frac{l}{A} \tag{5}$$

式中, r 为电池内阻(Ω), ρ 为电阻率(Ωm), l 为两极距离(cm), A 为横截面积(cm^2).ACMFC2的 l/A 值为 0.37cm^{-1} ,小于ACMFC1(0.05cm^{-1}),因此具有更小的内阻.

此外,不同电极构型产生的电动势也对功率密度的输出有一定的影响.图5给出了2个系统阳极和阴极电极电位随电流密度的变化曲线.从图5可以看出,ACMFC1的开路电势为0.488V(阳极电势为-323mV;阴极电势为165mV);ACMFC2的开路电势为0.599V(阳极电势为-442mV;阴极电势为160mV).当电流密度从0开始逐渐增加时,ACMFC2的阳极电位始终低于ACMFC1,比如在外电阻为1 000Ω时(电流为0.5mA),二者的阳极电位分别为-430mV和-284mV.可以看出,对于2个系统,随着电流密度的增加,阴极电势的变化差别不大,这主要是因为2个系统使用的阴极面积、材料以及催化剂含量都相同.相比之下,ACMFC2的阳极

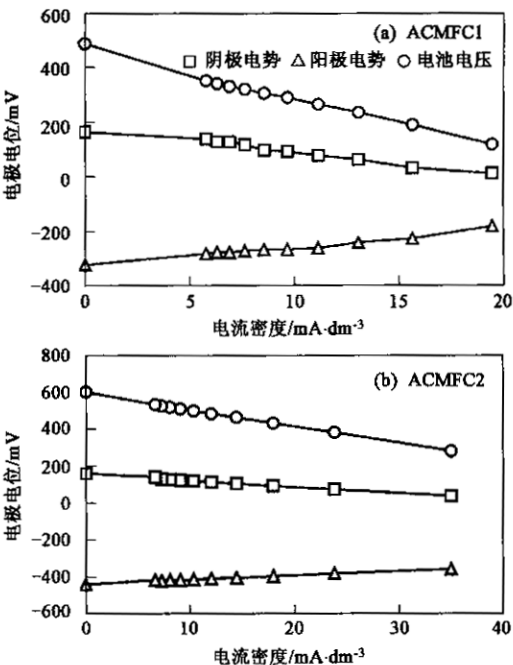


图5 电池阳极和阴极对Ag/AgCl(对标准氢电极195mV)的工作电极电位
Fig.5 Working potential of anode and cathode vs Ag/AgCl of 195mV vs standard hydrogen electrode, SHE

电势更低,主要是因为 ACMFC2 的阳极面积大于 ACMFC1 的阳极面积,从而为转移电子微生物的生长提供了充足的面积,这和 Rabaey 等人得到的结论是一致的^[11]. 因此,高功率输出除了和内阻有关,还和电池的电动势有关. 电动势的不同主要是由于阳极电势的不同,和阴极无关. 据报道,在生物燃料电池中,功率输出和电池电动势的平方成正比,和电池内阻成反比,最大功率在内阻等于外阻时得到^[12],上述结果也证明了这个结论. 经过计算,得到 ACMFC1 的最大功率密度为 $3\,017\text{ mW/m}^3$, ACMFC2 的最大功率密度为 $10\,105\text{ mW/m}^3$. 因此,可以通过降低内阻或者提高电动势来增加电池的最大功率输出.

根据 Nerst 方程^[13]有:

$$E = 1.2288 + 0.01481 \lg p - 0.05915 \text{pH} \quad (6)$$

式中, p 为空气中的氧气分压百分比(21%), pH 为 7.0, 代入式(6)中得到 $E = 800\text{ mV}$. 这个结果比 ACMFC1 和 ACMFC2 的 200 mV 高得多. 因此,采取一定的措施来提高阴极电位使之达到理论值是提高空气阴极生物燃料电池功率输出的关键途径之一.

2.3 电子回收分析

对 ACMFC1 和 ACMFC2 的电子回收进行比较研究,结果表明,在间歇运行条件下,ACMFC1 的运行时间仅不到 50h,电子回收为 9.78%;而 ACMFC2 可以连续运行 220h 以上,电子回收率为 30.1% (均以电压输出小于 0.05 V 作为反应终点),如图 6 所示. 这个结果要比 Liu 等人报道的结果^[13]高出 10%~20%.

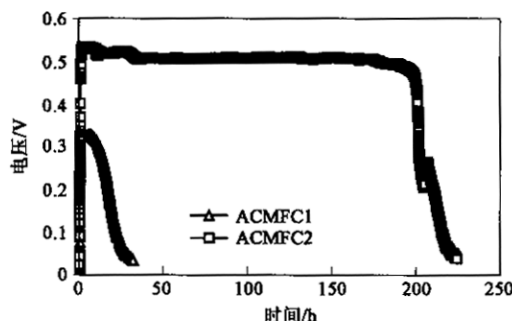


图 6 电压输出和电子回收

Fig. 6 Voltage production and electron recovery

空气阴极生物燃料电池内的电子损失主要是由于氧气从阴极扩散导致兼性微生物的好氧呼吸引起. 氧气在阴极的透过速率可以用下式进行估计:

$$W = -DA \frac{dc}{dx} \approx -DA \frac{\Delta c}{\delta_c} \quad (7)$$

式中, W 为氧气的透过速率(mg/h), D 为扩散系数(cm^2/s), A 为阴极的横截面积(cm^2), Δc 为氧气的浓度差(mg/L), δ_c 为阴极材料的厚度. 基于公式, Liu 等人预测,当阴极面积为 7 cm^2 时,氧气的透过速率为 0.187 mg/h ^[13]. 如果假设本研究中的 D , Δc , δ_c 和 Liu 等人的一致,则氧气透过速率为:

$$\frac{W}{W_r} = \frac{A}{A_r} \quad (8)$$

将本文的 $A = 13$, $A_r = 7$ 和 $W_r = 0.187\text{ mg/L}$ 代入公式,得到 $W = 0.336\text{ mg/L}$. 虽然 ACMFC1 和 ACMFC2 的氧气透过速率是相同的,但是实验中却观察到了不同的电子回收率. 经过分析,认为这主要是由于使用的 2 个电池系统的阳极阴极面积比(anode-cathode-area ratio, ACAR)不同所致. 根据对 2 个系统的电子回收率进行计算,发现 ACMFC2 和 ACMFC1 的电子回收率之比为 $30.1\% / 9.78\% \approx 3$; 而与之对应的 ACAR 比为 $(40/13) / (13/13) \approx 3$. 这 2 个结果具有很好的相关性,同时也表明,影响氧气扩散速率和电子回收的主要因素不是阴极面积,而是阳极和阴极面积的相对比值,即 ACAR,这可能和阳极表面生长微生物的性质和数量有直接关系,有关二者的关系定量化研究还需进一步深入.

3 结论

(1) ACMFC2 的最大功率达到 $9\,800\text{ mW/m}^3$ 是 ACMFC1 ($3\,070\text{ mW/m}^3$) 的 3 倍左右. 这是由于 2 个系统的电极构型不同,使 ACMFC2 比 ACMFC1 具有更低的内阻,这是导致功率输出增大的一个原因.

(2) ACMFC2 比 ACMFC1 具有更大的阳极面积,因此具有更低的阳极电位,进而增大了电池的电动势,这是导致功率增大的另一个原因.

(3) ACMFC2 能够在间歇条件下运行近 220h,电子回收率达到 30.1%;相比之下,ACMFC1 只能运行不到 50h,电子回收率为 9.78%. 主要是因为 ACMFC2 的阳极阴极面积比大于 ACMFC1 的缘故.

参考文献:

- [1] Bond D R, Holmes D E, Tender L M, *et al.* Electrode reducing microorganisms that harvest energy from marine sediments[J]. *Science*, 2002, **295**: 483~485.
- [2] Liu H, Ramnarayanan R, Logan B E. Production of electricity during wastewater treatment using a single chamber microbial fuel cell[J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2003, **38**: 2281~2285.

- [3] Rabaey K, Boon N, Siciliano S D. Biofuel cells select for microbial consortia that self-mediate electron transfer[J]. Appl. Environ. Microbiol., 2004, **70**: 5373~5382.
- [4] Kim H J, Park H S, Hyun M S, *et al.* A mediator-less microbial fuel cell using a metal reducing bacterium, *Shewanella putrefaciens* [J]. Enzyme Microbiol. Technol., 2002, **30**: 145~152.
- [5] Chaudhuri S K, Lovley D R. Electricity generation by direct oxidation of glucose in mediatorless microbial fuel cells[J]. Nat. Biotechnol., 2003, **21**: 1229~1232.
- [6] Park H S, Kim B H, Kim H S, *et al.* A novel electrochemically active and Fe (III)-reducing bacterium phylogenetically related to *Clostridium butyricum* isolated from a microbial fuel cell[J]. Anaerobe, 2001, **7**: 297~306.
- [7] Pham C A, Jung S J, Phung N T, *et al.* A novel electrochemically active and Fe-(III)-reducing bacterium phylogenetically related to *Aeromonas hydrophila*, isolated from a microbial fuel cell[J]. FEMS Microbiol. Lett., 2003, **223**: 129~134.
- [8] Logan B E, Cassandro M, Keith S, *et al.* Electricity generation from cysteine in a microbial fuel cell[J]. Wat. Res., 2005, **39**: 942~952.
- [9] American Public Health Association, American Water Works Association, Water Pollution Control Federation. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater[M]. 18th ed. Washington, DC: American Public Health Association, 1992.
- [10] Lovley D R, Phillips E J P. Novel mode of microbial energy metabolism: organic carbon coupled to dissimilatory reduction of iron or manganese[J]. Appl. Environ. Microbiol., 1988, **54**: 1472~1480.
- [11] Rabaey K, Werstraete W. Microbial fuel cell: novel biotechnology for energy generation[J]. Trends in Biotechnol., 2005, **23**: 191~298.
- [12] 尤世界,赵庆良,姜璐秋. 废水同步生物处理与生物燃料电池发电研究[J]. 环境科学, 2006, **27**(9): 1786~1790.
- [13] Liu H, Logan B E. Electricity generation using an air-cathode single chamber microbial fuel cell in the presence and absence of a proton exchange membrane [J]. Environ. Sci. Technol., 2004, **38**: 4040~4046.