

单室直接微生物燃料电池性能影响因素分析

冯雅丽¹⁾ 李浩然²⁾ 祝学远¹⁾

1) 北京科技大学土木与环境工程学院, 北京 100083 2) 中国科学院过程工程研究所生化工程国家重点实验室, 北京 100080

摘要 利用构建的单室微生物燃料电池, 进行了阴极板中铁离子浓度、阳极底物、底物浓度及阳极板面积对单室直接微生物燃料电池性能影响的研究. 结果表明: 在其它条件相同的情况下, 随着阴极电极板中 Fe^{3+} 含量的增加, 电池负载输出电压随之提高; 不同底物的阳极反应, 随着产生的电子和质子数的提高, 电量随之增大; 输出电压亦随底物浓度的增加而提高, 但底物葡萄糖的浓度饱和值为 0.72 g/L ; 增加阳极板数量加大阳极比表面积, 更多的微生物吸附在阳极电极上传递电子, 电池输出电压与阳极板数量不成倍数关系. 此研究为单室微生物燃料电池的应用提供了理论依据.

关键词 单室微生物燃料电池; 电池性能; 阴极电极板; 底物浓度; 阳极电极面积

分类号 TM 911.45

微生物燃料电池是指在微生物催化作用下将化学能转化为电能的装置. 微生物燃料电池一般包含阴阳两个极室, 中间由质子交换膜分隔开. 燃料于阳极室在微生物作用下被氧化, 电子通过外电路到达阴极, 质子透过质子交换膜到达阴极, 氧化物(一般为氧气)在阴极得到电子被还原. 根据电子传递方式的不同, 可将微生物燃料电池分为直接和间接微生物燃料电池^[1]. 直接微生物燃料电池是指燃料直接在电极上氧化, 电子直接从燃料分子转移到电极; 间接微生物燃料电池的燃料不在电极上氧化, 在别处氧化后, 电子通过某种途径再转移到阳极板上.

目前质子交换膜燃料电池一般为双室电池, 电极催化多数使用铂系催化剂^[2]. 这种双室微生物燃料电池有其不实际之处: (1) 在阴极室要通入氧气; (2) 铂电极成本高; (3) 操作复杂, 难以放大应用. 因此寻找操作简单、成本低的电池是微生物燃料电池的发展方向. 本文制作了一种廉价的阴极催化电极(石墨掺杂 Fe^{3+}), 通过对电池装置的改造, 利用 *Rhodospirillum rubrum* 吸附电极的性质构建了单室直接微生物燃料电池, 并对影响单室微生物燃料电池的几个因素作了研究.

1 实验材料和方法

1.1 菌种及其培养条件

Rhodospirillum rubrum (简称 *R. f.*) 由海底沉

积物中自行分离(海底沉积物由中国大洋样品库提供). 培养基成分如下(1 L): KCl 0.1 g, NH_4Cl 0.2 g, NaH_2PO_4 0.6 g, NaHCO_3 2.5 g, Wolfe 微量维生素混合液 10 mL, Wolfe 微量矿物元素^[3] 混合液 10 mL, 电子供体葡萄糖 $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 或 10 mmol/L 醋酸钠. 调 $\text{pH}=6.8\sim 7.0$. 利用 $\text{N}_2\text{-CO}_2$ (体积比为 80:20) 除去灭菌前培养基中的氧气后, 分装入厌氧培养管中, $121\text{ }^\circ\text{C}$ 灭菌 15 min, 在厌氧培养箱进行必要的转接等操作, 整个过程严格厌氧培养^[4]. 固体 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 作为电子受体, 浓度为 $100 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 经紫外线灭菌 10 min 后加入厌氧管中. 培养温度为 $30\text{ }^\circ\text{C}$. 细菌在接入电池之前, 为了除去 $\text{Fe}(\text{II})$ 或 $\text{Fe}(\text{III})$ 离子对电极反应可能的干扰, 将细菌从以 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 作电子受体的培养基中转入以富马酸钠作电子受体的培养基, 培养 3 代后, 取对数生长期菌液按 10% 接入阳极室. 阳极室的溶液, 其成分与培养基稍有不同: 在阳极室加入电解质 NaCl ($2.9 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$); 继续用 NaHCO_3 的缓冲体系; 阳极需加入电子供体(燃料)葡萄糖或醋酸钠.

1.2 阴极电极的制作

以硫酸铁、石墨粉、高岭土和氯化镍为原料制作阴极电极. 这四种原料均为分析纯, 购买于北京化学试剂公司. 其中石墨粉的粒径为 ~ 500 目, 高岭土的粒径为 ~ 400 目. 四种粉末按照一定的质量比混合, 其比例为 3% (硫酸铁): 60% (石墨粉): 36% (高岭土): 1% (氯化镍). 将四种粉末与一定量的造孔剂混合均匀, 加入一定量的蒸馏水搅拌均匀, 放入一个面积为 50 cm^2 的圆形模具中, 在 $20 \text{ kg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的压力下压成直径为 8 cm, 厚度为 5 mm 的圆形薄板,

收稿日期: 2007-10-29

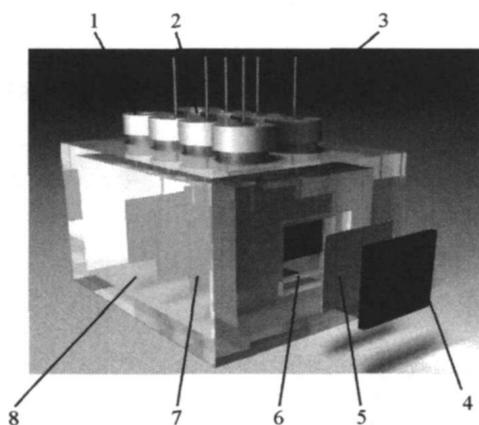
基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (No. 20476009, No. 20576137); 国家长远发展专项 (No. DY105-04-01-08); "973" 项目 (No. 2003CB716001); 支撑项目 (No. 2006BAB02A11)

作者简介: 冯雅丽 (1967—), 女, 副教授, 硕士

在室温下干燥 48 h. 干燥后将薄板置于马弗炉中, 100 °C 恒温锻烧 12 h, 以氮气作为保护气确保厌氧环境. 将圆形薄板电极截成 50 mm × 50 mm × 2 mm 的阴极电极板. 利用同样的程序制作了硫酸铁含量为 0 和 6% 的阴极电极(改变高岭土含量).

1.3 单室直接微生物燃料电池体系

研制的单室微生物燃料电池为一个长方体有机玻璃容器, 见图 1, 尺寸为 15 cm × 12 cm × 8 cm, 腔体为电池的阳极室, 7 为阳极电极. 侧面为一台阶式的窗口 6, 周围有 4 个螺孔, 以固定阴极板. 阴极板和阳极室之间用质子交换膜 5 (Nafion-117, Dupont) 相隔, 质子交换膜与阴极板 4 之间用真空垫保持密封. 容器上方开有 8 个小孔, 其中 1 是气体进口, 2 是气体出口, 其余 6 个是电极导线出口 3. 6 是负载电阻.



1—气体进口; 2—气体出口; 3—电极导线出口; 4—阴极板; 5—质子交换膜; 6—负载电阻; 7—阳极电极; 8—阳极室

图 1 单室直接微生物燃料电池装置图

此单室微生物电池是将阴极室去除, 只留阴极电极暴露在空气中, 利用阴极电极传递空气中的氧气, 同时传递到阴极电极上的电子和质子与氧气发生反应生成水, 这样可以省去在阴极室通入氧气的工作, 从而可以不需要阴极室而构成了单室电池. 阴极板中的 Fe^{3+} 相当于是一种电子载体, 加速电子的传递速率.

质子交换膜使用前需依次在 30% H_2O_2 、去离子水、0.5 mol/L H_2SO_4 及去离子水中各煮沸 1 h^[5], 然后保存在去离子水中以供使用. 阳极电极为未抛光的高纯石墨电极, 每块石墨电极尺寸为 50 mm × 50 mm × 5 mm, 面积为 25 cm². 阳极电极在使用前用 1 mol/L HCl 浸泡去除杂质离子, 使用完后再用 1 mol/L NaOH 浸泡以除去其表面吸附的细菌. 阳极室接种前通 $\text{N}_2\text{-CO}_2$ (体积比为 80:20) 混合气除尽装入的培养基中的氧气, 接种后密封或者缓慢通

混合气. 混合气通入阳极室前需通过孔径为 0.45 μm 的混合纤维素酯微孔滤膜. 阳极室需缓慢搅拌, 负载电阻 510 Ω .

1.4 分析方法及数据采集设备

电压采集: 数据采集卡为瑞博华 AD8201H, 16 位, 32 通道, 编程双端方式工作, 采集精度 0.1 mV, 采集的电压值除以负载电阻, 就是电池的电流.

电池阳极室内细胞浓度测定: 取菌液 5 mL, 3500 r·min⁻¹ 下离心 20 min, 去除上清液, 加 0.5 mL 0.1 mol/L NaOH 重悬细胞, -20 °C 储存. 测定时, 把样品解冻, 100 °C 沸水浴 20 min, 冷却后加 0.5 mL 0.1 mol/L HCl , 用考马斯亮蓝法^[6] 测蛋白浓度, 595 nm 波长处检测.

葡萄糖的测定: 3, 5-二硝基水杨酸法 (DNS 法)^[7-8].

2 结果与讨论

2.1 阴极硫酸铁含量对输出电压的影响

为了考察阴极电极中硫酸铁含量对输出电压的影响, 阴极板中硫酸铁的含量分别为 0, 3% 和 6%, 阳极为 6 块高纯石墨电极, 外电阻为 510 Ω 的定值电阻, 电池输出电压情况如图 2 所示.

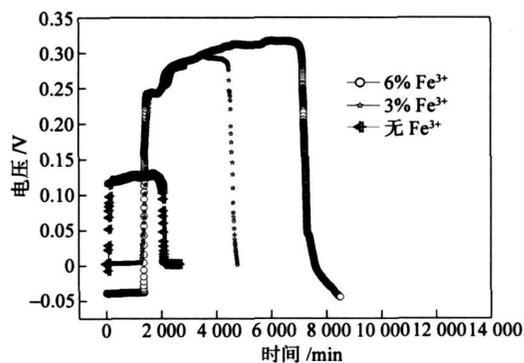
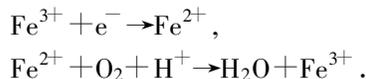


图 2 阴极中 Fe^{3+} 含量对电池电压的影响

从图 2 可以看出, 阴极板中不含铁离子(硫酸铁)的无介体微生物燃料电池电压输出最小(基线电压为 0.01 V), 说明阴极电极中的铁离子加速了阴极的反应. 阴极板含 6% 硫酸铁的电池产生的电压最高, 比 3% 的阴极板高了大约 20 mV. Fe^{3+} 在阴极电极中发生如下反应:



Fe^{3+} 接受电子变为 Fe^{2+} , 而 Fe^{2+} 又被空气中的氧气氧化为 Fe^{3+} , 铁离子在二价和三价间不断循环转化, 加速电子的传递速率, 从而降低了氧气在阴极和 H^+ 反应的超电势, 增大了电池的输出电压.

本实验只对 Fe^{3+} 在阴极中的作用作了初步探索,对其含量的最佳比例有待进一步研究.但并非含量越多电压就越高.阴极面积为 25 cm^2 ,载体的量不宜过多.若硫酸铁含量过高,电极制作较困难,易出现裂缝,也影响阴极电极的导电特性.

2.2 不同底物对电池输出电压的影响

选取两种短碳链有机化合物葡萄糖和醋酸钠为底物,考察不同底物对电池产电的影响.负载电压如图3所示.

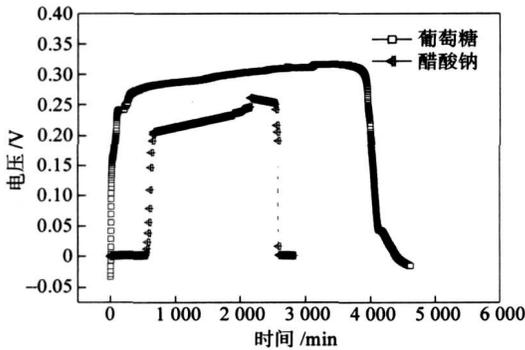
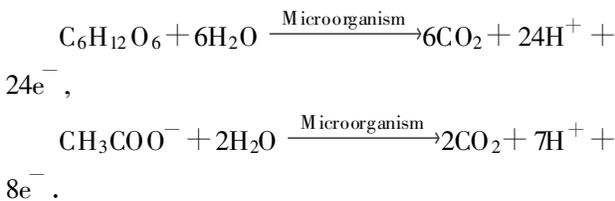


图3 底物为葡萄糖和醋酸钠输出电压的情况

从图3可以看出,在其它操作条件相同的情况下,葡萄糖为底物的电池产电量比醋酸钠高.以葡萄糖和醋酸钠为底物的微生物燃料电池,其阳极在 *Rhodospirillum rubrum* 催化作用下分别发生以下反应:



可见微生物 *Rhodospirillum rubrum* 在阳极室氧化两种有机物释放的电子和质子数不同,由阳极室传到阴极电极板的质子和经外电路到达阴极板的电子的速度与氧气反应生成水的氧化还原效率不同.在相同的条件下,以葡萄糖为底物产生的电子和质子数多于醋酸钠,且电子和质子的传递速度,及两者在阴极板与氧气发生反应的效率都比醋酸钠高,相应的电压就高.

2.3 底物浓度对电池输出电压的影响

当 *Rhodospirillum rubrum* 菌在阳极电极上形成了成熟的生物膜后,在阳极室中接入3块有成熟生物膜的电极,加入不同浓度的底物(葡萄糖)于电池阳极室,外电阻为 $510\ \Omega$ 的定值负载电阻,其电池的负载电压随时间变化情况如图4所示.

从图4可以看出,随着底物(葡萄糖)浓度的提

高,电池的负载电压呈现一定的上升趋势,当浓度高于 $0.72\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时负载电压不再增大,说明底物对电池的电压有个饱和浓度值^[9],在此条件下,以葡萄糖为底物的饱和浓度为 $0.72\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

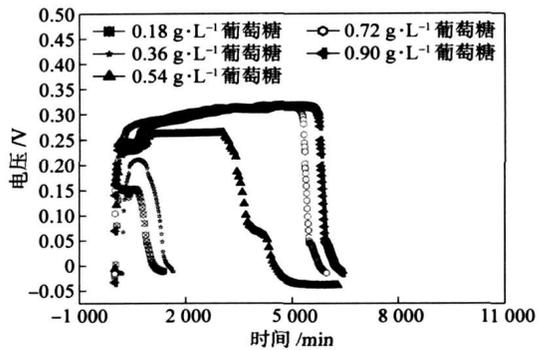


图4 不同底物(葡萄糖)浓度的输出电压情况

2.4 阳极面积对电池输出电压的影响

当底物(葡萄糖)浓度为 $0.18\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,在电池的阳极室中分别接入不同数量的阳极电极板,每块阳极电极的面积为 25 cm^2 ,而阴极只是一块面积为 25 cm^2 的阴极电极板,电池负载的电压如图5所示.

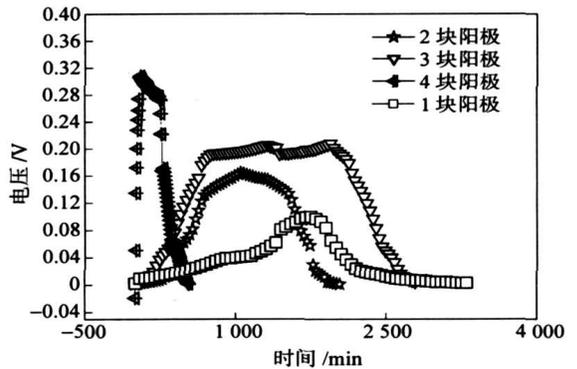


图5 不同的阳极板数产生的电压

随着阳极板的数量增多,即阳极板面积的增大,电池的负载电压呈增大的趋势,当接入4块石墨阳极电极时,电池负载两端的电压最大,但电压并不是按照阳极板的数量成倍增加.阳极块数量增加导致电池负载电压的升高是由于阳极的比表面积增大,从而更多的微生物(*Rhodospirillum rubrum*)吸附在阳极电极上传递电子^[10],但电池的负载(输出)电压不成倍数递增.

3 结论

(1) 在阴极板中添加 Fe^{3+} ,通过铁离子在二价和三价间循环转化,加速电子的传递速率,构建了单室直接微生物燃料电池.在其它条件相同的情况下,随着阴极电极板中 Fe^{3+} 含量的增加,电池负载

输出电压随之提高.

(2) 分别以葡萄糖和醋酸钠为底物的阳极反应产生的电子和质子数不同, 前者大于后者, 且输出电压亦随底物浓度的增加而提高, 但底物浓度有个饱和值, 葡萄糖为 $0.72 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.

(3) 增加阳极板数量即加大了阳极的比表面积, 使得更多的微生物吸附在阳极电极上参与电子的传递, 电池输出电压的增加并不与阳极板数量成倍数关系.

参 考 文 献

- [1] 连静, 冯雅丽, 李浩然, 等. 微生物燃料电池的研究进展. 过程工程学报, 2006, 6(2): 334
- [2] 连静, 冯雅丽, 李浩然, 等. 直接微生物燃料电池的构建及初步研究. 过程工程学报, 2006, 6(3): 409
- [3] 冯雅丽, 李浩然, 连静, 等. 利用微生物电池研究微生物在矿表

面电子传递过程. 北京科技大学学报, 2006, 28(11): 1009

- [4] 刘志丹, 杜竹玮, 李浩然, 等. 利用异化还原菌构建含糖微生物电池. 生物工程学报, 2006, 22(1): 131
- [5] 于景荣, 衣宝廉, 韩明, 等. Nafion 膜厚度对质子交换膜燃料电池的影响. 电源技术, 2001, 25(6): 384
- [6] Holme D J, Peck H. Analytical biochemistry. New York: Longman Group Limited, 1983
- [7] 尹银嘉, 魏士超, 马宝瑕. 3,5-二硝基水杨酸法测二味康口服液液中多糖的含量. 中国医药学杂志, 2003, 23(7): 414
- [8] 王清吉, 尹西竹, 刘永举, 等. DNS 法测定饲用木聚糖酶活力. 兽药与饲料添加剂, 2000, 5: 10
- [9] Hyunsoo M, In S C, Byung H K. Continuous electricity production from artificial wastewater using a mediator-less microbial fuel cell. *Bioresour Technol*, 2006, 97: 621
- [10] Daniel R, Bond, Derek R L. Electricity production by geobacter sulfurreducens attached to electrodes. *Appl Environ Microbiol*, 2003, 69(3): 1548

An analysis of influencing factors on the performance of single chamber direct microbial fuel cell

FENG Yali¹⁾, LI Haoran²⁾, ZHU Xueyuan¹⁾

1) School of Civil and Environmental Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

2) State Key Laboratory of Biochemical Engineering, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China

ABSTRACT Some factors affecting single chamber direct microbial fuel cell performance such as iron concentration in the cathode electrode, substrates in anode chamber, substrate concentration and anode electrode area were studied with a single chamber direct microbial fuel cell. It was proved that the load voltage increased with the Fe^{3+} concentration increasing under the same conditions. Electricity was enhanced as more electrons and protons were released during anode chamber reaction for the different substrates. The load voltage was also grown with the increase of the substrate concentration, but the saturation value of the substrate concentration was $0.72 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. The more *Rhodospirillum rubrum* absorbed on the surface anode electrodes to transport the more electrons, and the load voltage was not multiple of the number of anode electrode. This study provided scientific base for the application of the single chamber direct microbial fuel cell.

KEY WORDS single chamber direct microbial fuel cell; performance of fuel cell; cathode electrode; substrate concentration; anode electrode area