

综述与专论

微生物燃料电池的研究综述

钱丹丹

(杭州市萧山区环境保护局, 浙江杭州 311201)

摘要: 微生物燃料电池是一种利用微生物的催化作用, 将燃料中的化学能转化为电能, 同时又可以处理废水的新型技术, 具有显著的环境效益和经济效益。本文对微生物燃料电池的基本原理进行了详细的叙述, 对一些影响微生物燃料电池在处理污水时发电的基本因素做了较全面的比较, 同时也探讨了一些现阶段微生物燃料电池的瓶颈问题。展望了微生物燃料电池(MFCs)这一绿色技术的良好发展前景。

关键词: 微生物燃料电池; 基本原理; 产电性能

中图分类号: 7K6; X703 文献标识码: B 文章编号: 1006-8759(2014)03-0004-04

A REVIEW OF MICROBIAL FUEL CELLS

QIAN Dan-dan

(Environmental Protection Agency of Xiaoshan District, Hangzhou, Zhejiang, 311201, China)

Abstract: Microbial fuel cells (MFCs) are a promising technology for electricity production from a variety of materials, such as natural organic matter, complex organic waste or renewable biomass, and can be advantageously combined with applications in wastewater treatment, with significant environmental and economic benefits. The article describes the fundamentals of MFCs, discusses the effects of the electrogenesis capacity, such as temperature, pH fuel characteristics, etc., summaries the some disadvantages and possible solutions, provides a glimpse into the future development of MFCs.

Keywords: Microbial fuel cells; fundamentals; electrogenesis capacity

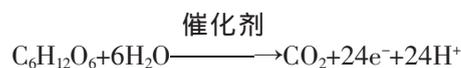
2004年, 美国宾夕法尼亚大学的 Logan^[1]首次将微生物燃料电池(MFCs)应用于废水处理, 这一处理技术受到了国内外学者的极大重视。由于全世界每年用于处理污水的消耗的能量十分巨大, 给社会 and 经济发展都带来严重的负担, 而这一技术不但能够大大减少水处理过程的能量消耗, 而且还能在处理废水的同时获得电能, 这对于实现可持续发展起着非常重要的作用。

有研究表明, MFCs 对于一些可生化性较好的废水有比较好的处理效果, 如生活污水, 葡萄糖溶液, 谷类食物废水等, 都可以在 MFCs 中得到处理, 并输出 146~371Mw/m² 的电能^[2-4]。

1 微生物燃料电池的基本原理

MFCs 是以微生物为催化剂将碳水化合物中的化学能转化为电能的装置, 有阳极区和阴极区, 中间用质子交换膜 (proton exchange membrane, PEM) 分开。以下我们以葡萄糖作为底物的燃料电池为例, 其阴阳极化学反应式如下:

阳极



阴极



MFCs 以阳极上的细菌作为阳极催化剂, 细菌降解有机物所产生的电子传输到阳极, 再通过外电路负载到达阴极, 由此产生外电流; 细菌降解有

有机物所产生的质子从阳极室通过分隔材料到达阴极,在阴极上与电子、氧气反应生成水,从而完成电池内电荷的传递。目前 MFCs 的产电能力还很低,离实际应用尚有较大的距离,因此,如何提高 MFCs 的产电性能是该领域的研究热点。

2 MFCs 产电性能的影响因素

2.1 温度

研究表明温度降低,阴阳两极的电势均有不同程度的降低,其中阴极电势的变化大于阳极,说明温度降低主要对阴极造成影响。此外温度变化对 MFCs 中微生物群落也有一定的影响。一些种类的微生物会在温度变化的过程中被淘汰,另外一些微生物则出现并占据主导^[5]。

2.2 PH 值

叶晔捷等^[6]研究发现不同 pH 值下的微生物燃料电池在外接电阻为 1 000 欧时的最大输出电压不同。当 pH 低于 6.0 或高于 9.0 时,微生物处于较酸较碱的环境中,其代谢均受到抑制,最大输出电压很低。并在研究中发现^[7]阴极电势及电池功率输出密度在酸性条件下高于中性条件。而微生物燃料电池用于实际污水处理的目的之一是消除阳极代谢产生的 H^+ ,所以阴极本底的 H^+ 浓度是不宜过高的。寻找一个合适的条件也一直是研究 MFCs 更优化的方向之一。

2.3 燃料特性

在 MFCs 降解燃料的过程中,不同燃料的产电细菌的活性不同。在骆海萍等^[8]研究中发现微生物燃料电池以葡萄糖、葡萄糖和苯酚、苯酚 3 种不同的有机物作为燃料时,MFCs 的启动时间明显不同,以葡萄糖最短,仅为 115 h,而苯酚则需要 300 h 左右。另外在连续运行时发现,以葡萄糖为单一燃料的 MFCs 运行周期最长,可达 400 h;而葡萄糖和苯酚为混合燃料的 MFCs 运行周期约 200 h,以苯酚为单一燃料的 MFCs 运行周期最短仅为 100 h。

2.4 外电阻

在一些研究的实验数据中我们发现,当外电阻在 300 欧附近时,随着电阻增大,阴极电势先略微下降,然后逐步上升。而阳极电势则在电阻小于 300 欧时迅速下降后,缓慢下降。这与电阻较小时,电池输出功率主要由阳极微生物代谢反应以及微生物与电极之间的电子传递速率决定的。而

大于 300 欧时,外电阻是电子向阳极传输的主要限制^[9]。

外电阻的大小还直接影响电极极化作用的明显程度。当外电阻较小时,阳极极化作用明显。这一问题可以从两方面来解决^[7]:(1) 增加电极表面微生物的数量或者促进微生物的代谢反应,使微生物能快速供应更多的电子(2) 改进微生物与电极表面之间的电子传递效率,使微生物代谢产生的电子能迅速传递给电子。

2.5 阳极

从 MFCs 的构成来看,阳极作为产电微生物附着的载体,不仅影响产电微生物的附着量,同时还影响电子从微生物向阳极的传递,对提高 MFCs 产电性能有至关重要的影响^[10]。根据电极过程动力学,电极反应的阻力主要包括三种:氧化态物质从本体溶液到电极表面的传质阻力;电极表面的反应阻力;反应产物从电极表面返回本体溶液的传质阻力。在 MFCs 的阳极反应中,传质阻力是由电极表面边界层和本体溶液的性质决定的,而反应阻力则是由微生物对有机底物的降解情况所决定。微生物的作用相当于阳极反应的催化剂,微生物的活性越高,参与反应的数量越大,反应阻力越小,从而阳极内阻越小。阳极内阻的大小取决于阳极产电微生物的数量,而生物量又取决于阳极实际用于附着微生物的面积以及所适合的生长环境^[11]。

在清华大学黄霞等的研究中发现通常 MFCs 的产电性能以最大输出功率来表示,而最大输出功率由电池的开路电压(E)和内阻(R_i)所决定,开路电压越大、内阻越小,电池的最大输出功率越高。在 MFC 系统中,开路电压为阳极开路电势(E_a)和阴极开路电势(E_c)的电势差,电池的内阻可以分为阳极内阻(R_a)、阴极内阻(R_c)和欧姆内阻(R_m)。研究中发现,在 MFC 的接种期,电池开路电压的增长主要是由阳极开路电势降低造成的,而这一变化又是由产电微生物的富集生长引起的。因此,阳极开路电势的变化过程反映了产电微生物在阳极上富集生长的过程,可用阳极开路电势达到稳定的时间表示 MFC 从接种到稳定产电的快慢。当 MFC 稳定以后,在相同的接种条件下各电池的开路电压几乎相同,因此以阳极内阻作为考察指标, R_a 越小则 MFCs 的最大输出功率越高。

2.6 阴极

一直认为阳极材料的性能是影响 MFCs 的主要原因,阴极对功率输出是没有影响的^[12]。但是随着研究的深入,尤其是生物催化阴极的发现^[13],阴极生物膜对微生物燃料电池有着不可思议的作用。而不同的阴极材料的运行效果更表明阴极对 MFC 产电能力不可忽视的影响。比如研究发现^[14],阴极材料的表面多孔可以增大气液固三相的接触面积,有利于整个反应的运行。此外催化氧气与质子反应的能力以及表面亲水性都可以影响 MFCs 的产电性能。

除上述因素外,阴、阳极室的曝气速率、连续运行时的进流速率等操作参数,都影响 MFCs 的电能输出。

3 制约 MFCs 大规模应用的几点因素及可能的改进技术

MFCs 自身潜在的优点使其具有较好的发展前景,但要作为电源应用于实际生产与生活还较遥远,主要原因是输出功率密度远远不能满足实际要求。按照 Marcus 和 Sotin 提出的理论,电子传递速率是由电势差、重组能和电子供体与受体之间的距离决定的,决定微生物燃料电池输出功率密度的主要因素是相关的电子传递过程,也就是说,生物体系缓慢的电子传递速率是微生物燃料电池发展的瓶颈,而影响电子传递速率的因素主要有:微生物对底物的氧化;电子从微生物到电极的传递;外电路的负载电阻;向阴极提供质子的过程;氧气的供给和阴极的反应。

针对上述影响因素,提高电子回收率和电流密度的方法有以下几种:

(1)在电极表面进行贵金属纳米粒子、以及碳纳米管等物质的修饰。利用纳米粒子的尺寸效应、表面效应等奇妙的特性来实现直接的快速的电子传递;或在比微生物细胞更小的尺度上,直接使用导电聚合物固定酶,使导电聚合物深入到酶的活性中心附近,从而大大缩短电子传递的距离,实现电子的直接传递。

(2)改进阴极和阳极的材料,增大电极比表面积。增大电极比表面积可以增大吸附在电极表面的细菌密度,从而增大电能输出。

(3)提高质子交换膜的质子穿透性。质子交换

膜的好坏与性质直接关系到微生物燃料电池的工作效率及产电能力。

4 MFCs 的研究结果及应用前景

MFCs 作为一种集污水和产电为一体的创新性污水处理与能源回收技术,近年来受到迅速的关注。为了提高微生物燃料电池的产电和污水净化性能,现在主要是通过对反应器结构的改进和新型高效材料(阳极材料,阴极材料以及质子膜)的研究。

现在国内也有很多研究单位对微生物燃料电池进行了初步研究,并取得了一些成绩。中国科学院过程所的刘志丹等^[14]同志以 *Rhodospirillum rubrum* 为产电微生物,葡萄糖为燃料,外接电阻为 510 Ω 时在常温下可得电流密度为 158 mA/m^2 ;清华大学的黄霞等研究比较了各种阳极的不同特性。在研究中发现对于多孔电极,孔体积、表面积以及内部孔径的分布均对阳极产电特性有影响。如果碳纸的厚度从 0.1 mm 增加到 0.2 mm,有效表面积提高了 5 倍,阳极上的蛋白质密度由 80 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 增加到 118 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 。阳极内阻从 217Ω 下降到 136Ω;表面积相近的碳毡和碳纸,碳毡的孔径集中在 100~200 μm ,碳纸的孔径为 30~50 μm ,碳毡上的蛋白质密度比碳纸的高一倍,内阻从 217Ω 降为 98Ω。对于非多孔电极,表面粗糙度对阳极产电特性有显著影响,糙面石墨和光面石墨在稳定期的阳极内阻分别为 154Ω 和 187Ω,阳极蛋白质密度分别为 121 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 和 94 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 。表面电位对阳极产电性能影响显著,初始电位分别为 450、300 和 40 mV 的阳极,稳定后阳极上的蛋白质含量分别为 38.82 和 98 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$,即表面电位越低则生物量越高,内阻越小。

此外为了给微生物燃料电池的研究提供更好的技术基础和外部条件,还应该着重研究一下以下几个方面:(1)选择合适的催化剂-介体组合,进一步提高电池的电流密度和功率;(2)串联多个 MFCs,进一步提高输出电压和功率密度;(3)优化电极及反应器设计。拓宽微生物燃料电池的应用范围,开发处理更多种污水的应用领域。虽然由于功率密度低,较之其他电极制作与运行成本也比较高等原因,短期内微生物燃料电池还无法马上进入实用领域。但经过那么多专家严谨的探索与

研究, 它已在处理污水和发电等方面显示出良好的前景, 相信在不远的将来一定会取得突破性进展!

参考文献

- [1] Logan B E. Biological extracting energy from wastewater: biohydrogen production and microbial fuel cells [J]. Environ Sci Technol, 2004, 38(9): 160A-167A.
- [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, 2004, 38(7): 2281-2285.
- [3] Min B, Kim J R, Oh S E, et al. Electricity generation from swine wastewater using microbial fuel cells [J]. Wat Res, 2005, 39(20): 4961-4968.
- [4] 尤世界, 赵庆良, 姜珺秋. 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.
- [5] 王鑫, 冯玉杰, 曲有鹏, 李冬梅, 李贺, 任南琪. 温度对啤酒废水微生物燃料电池产电性能的影响 [J]. 环境科学, 2008, 29(11): 3128-3132.
- [6] 叶晔捷, 宋天顺, 徐源, 陈英文, 祝社民, 沈树宝. 用高浓度对苯二甲酸溶液产电的微生物燃料电池 [J]. 环境科学, 2009, 30(4): 1221-1226.

- [7] 詹亚力, 王琴, 闫光绪, 郭绍辉. 高锰酸钾作阴极的微生物燃料电池[J]. 高等学校化学学报, 2008, 29: 559-563.
- [8] 骆海萍等. 以苯酚为燃料的微生物燃料电池产电特性[J]. 环境科学学报, 2009, 30(4): 1279-1283.
- [9] 詹亚力, 王琴, 张佩佩. 高锰酸钾作阴极的微生物燃料电池[J]. 高等学校化学学报, 2008, 29(1): 1-5.
- [10] 梁鹏, 范明志, 曹效鑫, 黄霞, 彭尹明, 王硕, 巩前明, 梁吉. 碳纳米管阳极微生物燃料电池产电特性的研究[J]. 环境科学, 2008, 29(8): 2356-2360.
- [11] 黄霞, 范明志, 梁鹏, 曹效鑫. 微生物燃料电池阳极特性对产电性能的影响[J]. 中国给排水, 2007, 23(3): 8-13.
- [12] Cheng S, Liu H, Logan B E. Power densities using different cathode catalysts (Pt and GoTMP) and polymer binders (Nafion and PTFE) in single chamber microbial fuel cells [J]. Environ Sci Technol, 2006, 40: 364-369.
- [13] Clauwaer P, vander H D, Boon N, et al. Open air biocathode enables effective electricity generation with microbial fuel cells [J]. Environ Sci Technol, 2007, 41(21): 7564-7569.
- [14] 冯玉杰, 王鑫, 李贺, 任南琪. 乙酸钠为基质的微生物燃料电池产电过程[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2007, 39(12): 1890-1894.
- [15] Liu Z D, Lian J, Du Z W, et al. Construction of sugar based microbial fuel cells by dissimilatory metal reduction bacteria[J]. Chin J Biotechnol, 2006, 22(1): 131-137.

(上接第 17 页)

符合, 存在一定的误差, 但在可接受范围内。4 号样品氢氧化钙实测值略低于理论值而碳酸钙实测值略高于理论值, 可能是样品中有少量氢氧化钙吸收了空气中的二氧化碳转变为碳酸钙; 6 号样品氢氧化钙实测值略高, 可能是因为样品中有少量氧化钙吸水转变为氢氧化钙。

4 结论

酸溶法所测定的氧化钙结果为脱硫剂中氧化钙、氢氧化钙和碳酸钙中氧化钙含量之和, 蔗糖浸取法所测游离氧化钙结果为脱硫剂中氧化钙和氢氧化钙中氧化钙含量之和, 灼烧减量所测结果为脱硫剂中氢氧化钙和碳酸钙分解逸出的 H_2O 与 CO_2 含量之和。通过测定脱硫剂中的氧化钙、游离氧化钙和灼烧减量, 可推算出脱硫剂中氧化钙、氢氧化钙、碳酸钙的具体含量, 为脱硫剂中钙化合物组分和含量的准确测定提供了一个

切实可行的方法, 为脱硫工程的设计和运行提供了可靠的参考依据。

参考文献

- [1] 陈兴滨. 中国燃煤电站锅炉燃烧前脱硫技术分析[J]. 福建能源开发与节约, 2001(1): 44-46.
- [2] 郭东明. 脱硫工程技术与设备 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2007: 5-6.
- [3] 石景燕, 武玉霞. 一种钙基脱硫剂主次量及杂质元素的同时测定法[P]. CN: 101598673 B, 2010-10-20.
- [4] 国家质量监督检验检疫总局. 石灰石及白云石化学分析方法第 1 部分: 氧化钙和氧化镁含量的测定 络合滴定法和火焰原子吸收光谱法(GB/T 3286.1-2012)[S]. 2012.
- [5] 国家质量监督检验检疫总局. 工业循环冷却水中钙、镁离子的测定 EDTA 滴定法(GB/T 15452-2009)[S]. 2009.
- [6] 中国金属学会. 高炉渣 游离氧化钙含量的测定 蔗糖浸取 EDTA 滴定法(CSM 08 01 20 04-2005)[S]. 2005.
- [7] 国家质量监督检验检疫总局. 石灰石、白云石化学分析方法 灼烧减量的测定(GB/T 3286.8-1998)[S]. 1998.