

碳纸和碳布电极微生物燃料电池 产电特性的对比研究

何凡¹, 胡蕴仪², 黄秀静², 陈逸墨², 韩伟², 李永峰^{1*}

(1. 东北林业大学林学院, 黑龙江 哈尔滨 150040;

2. 杭州电子科技大学材料与环境工程学院, 浙江 杭州 310018)

摘要:以厌氧污泥为接种微生物构建 H 型双室微生物燃料电池, 考察不同电极材料(碳纸和碳布)对微生物燃料电池(MFC)产电性能的影响。结果表明, 采用碳布为电极材料的 MFC 启动更快, 18 h 达到稳定, 但在稳定期采用碳纸为电极材料比采用碳布为电极材料的 MFC 电压高出 20 mV 左右。采用碳布电极材料的 MFC 在启动初期的最大功率密度为 4.7 mW/m², 内阻为 1 782 Ω; 采用碳纸电极材料的 MFC 在启动初期的最大功率密度为 8.5 mW/m², 内阻为 1 125 Ω, 且驯化结束后稳定期的电压(313 mV)比碳布电极材料的 MFC(282 mV)高, 故 MFC 电极材料采用碳纸的产电效果优于碳布。

关键词:微生物燃料电池; 碳纸; 碳布; 功率密度

中图分类号: TM911

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2019)01-0184-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2019.01.039

Comparative study on electrical characteristics of microbial fuel cells using carbon paper and carbon cloth electrodes

HE Fan¹, HU Yun-yi², HUANG Xiu-jing², CHEN Yi-zhao², HAN Wei², LI Yong-feng^{1*}

(1. School of Forestry, Northeast Forestry University, Harbin 150040, China;

2. Institute of Materials and Environmental Engineering, Hangzhou Dianzi University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: H-type two-cell microbial fuel cell is constructed by using anaerobic sludge as inoculation microorganism and the effect of different electrode materials (carbon paper and carbon cloth) on the electrical performance of microbial fuel cell (MFC) is investigated. Research shows that MFC with carbon cloth-based electrode starts faster and achieve stability in 18 h. However, in the stationary phase, MFC with carbon paper electrode can export a voltage higher by about 20 mV than that with carbon cloth electrode. MFC with a carbon cloth electrode has a maximum power density of 4.7 mW·m⁻² and an internal resistance of 1 782 Ω at the initial stage of startup. The data for MFC with a carbon paper electrode are 8.5 mW·m⁻² and 1 125 Ω, respectively. After the acclimatization, the voltage during stationary phase of MFC with a carbon paper electrode is 313 mV, higher than the 282 mV of MFC with a carbon cloth electrode. Therefore, in the light of power generation efficiency, carbon paper is superior to carbon cloth as electrode material for MFC.

Key words: microbial fuel cell; carbon paper; carbon cloth; power density

煤炭、石油、天然气等化石能源是目前全球消耗的最主要能源。但随着工业革命以来数百年的大规模开采, 化石能源正面临污染排放严重、资源枯竭、威胁全球生态等问题。因此, 开发更清洁的可再生能源是今后发展的方向。电能作为一种高效且清洁的优质二次能源, 在能源资源优化配置中发挥着不可替代的载体作用。目前, 发电方式有风力发电、水力发电、核能发电、太阳能发电、生物发电等^[1]。微生物燃料电池(MFC)具有从废物中提取电能的优势, 不仅可以解决废弃物资源化利用的问题, 还可以产生电能。但目前 MFC 的输出功率仍然较低, 限制了其实际应用。而电极材料的选择是影响 MFC 输出功率的重要因素之一, 因此寻求并选择合适的电极材料以提高 MFC 的输出功率是十分必要的^[2-5]。

碳材料作为 MFC 电极材料的一种, 具有耐腐蚀、生物适应性强、导电性能良好、物理性质稳定, 是目前 MFC 研究最为广泛的材料。常用于 MFC 中的碳材料主要有碳纸、碳布、碳颗粒、石墨颗粒和碳毡等^[6-7]。张永娟等^[8]利用碳纸做电极, 以糖蜜废水为底物, 在双室 MFC 反应器中最大电压可达 514.5 mV; 蔡慧^[10]利用经过加热处理的碳布为电极材料, 得到的最大电压为 800 mV。

为了充分考察碳纸与碳布电极对 MFC 反应器产电效能的差异, 笔者以碳纸和碳布作电极材料构建双室 MFC 反应器, 比较了 2 种 MFC 启动阶段的电压、底物利用率和功率密度等变化情况, 以期能通过多方面找出提高 MFC 产电效能的电极材料, 从而为 MFC 电极材料的选择提供更多的参考和依据。

收稿日期: 2018-05-07; 修回日期: 2018-11-14

作者简介: 何凡(1993-), 女, 硕士研究生, 研究方向为污水处理, 642859294@qq.com; 李永峰(1961-), 男, 博士, 教授, 研究方向为环境工程, 通讯联系人, dr_lyf@163.com。

1 实验材料与方法

1.1 微生物燃料电池的构建

本实验中采用传统的 H 型双室 MFC 反应器,如图 1 所示。

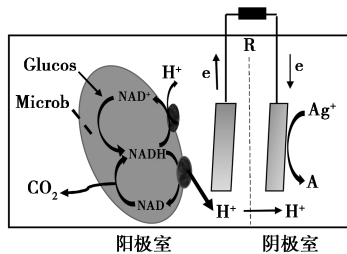


图 1 微生物燃料电池及工作原理

该反应器由 2 个圆柱形有机玻璃组成,反应器的有效体积为 900 mL,采用质子交换膜(内径为 8 cm)作为阴阳两室的分隔材料,分别采用碳纸(尺寸为 70 mm×70 mm,质量为 0.73 g)和碳布(尺寸为 70 mm×70 mm,质量为 0.82 g)进行研究。阳极和阴极用铜质电线固定并导出,电极和电线连接处用环氧树脂密封。阳极室采用密闭结构,为反应室中的微生物提供厌氧环境^[10]。

1.2 材料的预处理

质子交换膜(PEM)和碳布均需要浸泡在 1 mol/L 左右的 HCl 溶液中,PEM 浸泡 24 h 后,用去离子水清洗 2 h,碳布浸泡 1 h 后,用去离子水清洗干净后放入烘箱烘干。碳纸则在 45℃ 高温下灼烧 30 min。

1.3 污泥的接种和电极液

MFC 阳极室污泥取自杭州下沙七格污水处理厂二沉池,经过 24 h 的多次反复清洗沉淀后,弃除上清液取浓缩污泥。取沉降后的污泥 300 mL 加入到阳极室,阳极液为葡萄糖溶液。此外,为了加强产电微生物的生长富集效果,添加营养液(每升去离

子水)包括 3.13 g/L NaHCO₃、0.13 g/L KCl、6.338 g/L NaH₂PO₄、6.855 6 g/L Na₂PO₄、0.2 g/L MgSO₄·7H₂O、0.015 g/L CaCl₂、0.02 g/L MnSO₄·7H₂O、0.31 g/L NH₄Cl。pH 为 6.42^[11]。以葡萄糖为基质,在启动阶段的不同时间段分别抽取反应器中阳极溶液进行检测,根据电压和葡萄糖浓度变化情况添加基质,观察电压变化情况。

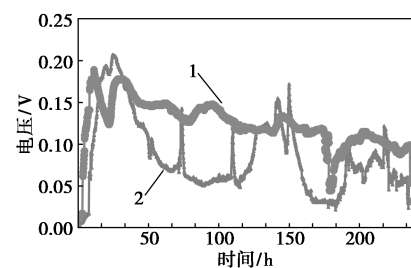
1.4 分析检测方法

MFC 内阻及最大输出功率密度的测定:功率密度曲线和极化曲线待电路开路 12 h 后,用可变电阻箱从大到小依次改变外电阻测得。根据欧姆定律绘制极化曲线,拟合曲线的斜率和常数分别为 MFC 的内阻 R_{in} 和电动势 ε ;最大输出功率密度 $P_{max} = \varepsilon^2 / (R_{in} \times A)$,式中 A 为阳极面积。电流密度为单位电极面积上的电流(mA/m²)。功率密度为单位电极面积上的功率(mW/m²)。葡萄糖浓度用 3,5-二硝基水杨酸比色法测定。电池电压通过数字万用表(UT61B 型,上海优利德电子有限公司生产)进行记录,记录时间间隔为 10 min。

2 结果与分析

2.1 2 种微生物燃料电池启动阶段的电压情况

不同电极材料(碳纸和碳布)微生物燃料电池启动阶段输出电压的变化情况如图 2 所示。



1—碳纸;2—碳布

图 2 碳纸和碳布电池启动阶段电压情况比较

(上接第 183 页)

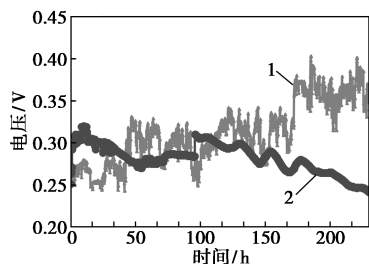
- [5] 邢天辰,田力剑,崔伟松,等.旋转填充床中 O₃/Fenton 工艺处理酸性黄 23 印染废水的研究[J].北京化工大学学报:自然科学版,2016,43(3):14-19.
- [6] Bai X X, Yang Q, Ding J, et al. Research progress of catalytic ozonation process to treat refractory petrochemical wastewater [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2016, 35(1): 263-268.
- [7] Zeng Z Q, Zou H K, Li X, et al. Degradation of phenol by ozone in the presence of Fenton reagent in a rotating packed bed[J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 229(229): 404-411.
- [8] Liang G, Jiao W, Liu Y, et al. Treatment of simulated wastewater

containing nitrobenzene by RPB-O₃/H₂O₂ technology [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2014, 8(12): 5099-5104.

- [9] Jiao W Z, Qin Y J, Luo S, et al. Simultaneous formation of nanoscale zero-valent iron and degradation of nitrobenzene in wastewater in an impinging stream-rotating packed bed reactor [J]. Chem Eng J, 2017, 321(1): 564-571.
- [10] 李墨. RPB 中 O₃/Fenton 氧化法处理阿莫西林废水的研究[D]. 北京:北京化工大学,2013.
- [11] 王丹,单明军,王伟,等.超重力-O₃-Fenton 氧化法深度处理彩涂废水[J].化工环保,2016,36(5): 527-531.
- [12] 黄兵华,张晓飞,宋磊,等. TiO₂ 光催化水处理技术综述[J]. 水处理技术,2014,40(3): 11-17. ■

由图 2 可以看出,不同电极材料的 MFC 均可成功启动,但两者所达到的峰值电压和稳定电压均不相同。采用碳布电极的 MFC 经过 18 h 便达到 180 mV 左右的峰值,而采用碳纸电极的 MFC 经过 24 h 后达到 200 mV 左右的峰值。采用碳布电极的 MFC 比采用碳纸电极的 MFC 较早进入增长期,并且达到稳定电压所需时间较短,约为 48 h,而采用碳纸电极的 MFC 虽然产生较高电压,但波动较大。原因是作为电极材料的碳布的柔韧性较好且孔隙也多于碳纸,由于碳布具有较高的孔隙率,使得微生物能较快进入碳布内部并附着在碳纤维表面上^[12],所以碳布电极 MFC 启动更快且电压稳定。

MFC 输出电压稳定标志着阳极微生物挂膜成功,亦即驯化期结束。从反应器开始启动直至输出电压稳定所需的时间即为 MFC 的驯化时间^[13]。直接驯化下,随着驯化时间的延长,MFC 的电压逐渐提高且稳定,如图 3 所示。



1—碳纸;2—碳布

图 3 驯化结束后 2 个周期的输出电压比较

由图 3 可以看出,在 22 d 后采用碳纸电极的 MFC 和采用碳布电极的 MFC 的平均输出电压分别为 313 mV 和 282 mV。

2.2 种微生物燃料电池启动阶段的葡萄糖浓度随时间的变化

MFC 所产生的电能是由底物浓度、类型、转化率和用量决定。研究表明,底物浓度过低会限制微生物对底物的降解速率,导致最大输出功率密度较低;底物浓度过高会使微生物处于过饱和状态,影响底物转化率。可溶解的糖是被产电微生物直接利用的主要能源物质之一,其浓度变化与电压有着密切的关系。

2 种微生物燃料电池不同周期的葡萄糖消耗时间如表 1 所示。由表 1 可以看出,采用碳纸电极的 MFC 在第 1 周期消耗葡萄糖需要大约 93.5 h,在第 2 周期葡萄糖经过 40 h 即可消耗完毕。采用碳布电极的 MFC 第 1 周期需要 165.5 h 才能完全消耗葡萄糖,在第 2 周期葡萄糖经过 100 h 即可消耗完毕。2

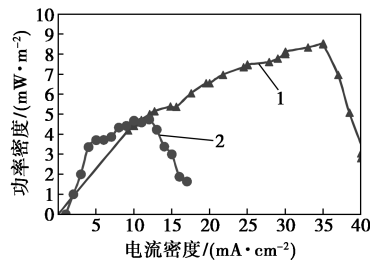
电池在第 1 周期葡萄糖消耗速度与第 2 周期相比较缓慢,在第 3 和第 4 周期,2 电池消耗葡萄糖的时间大致相等。这是因为电池里的微生物在第 1 周期要逐渐适应新环境,并在阳极进行附着,最后新陈代谢进行产电。采用碳纸电极的 MFC 在第 1、第 2 周期消耗葡萄糖的时间比采用碳布电极的 MFC 短。

表 1 2 种电池葡萄糖消耗时间对比

碳极材料	葡萄糖消耗时间/h			
	第 1 周期	第 2 周期	第 3 周期	第 4 周期
碳纸	93.5	40	44	39
碳布	165.5	100	46	43

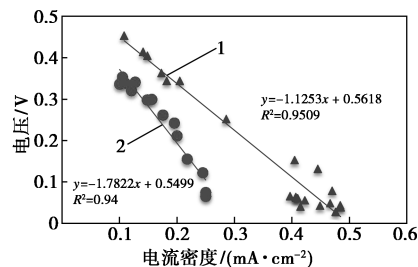
2.3 2 种微生物燃料电池启动阶段的功率密度及内阻变化情况

电池中的微生物在驯化过程中逐渐适应所处的环境,使得产电逐渐提高。与输出电压相比,电池的功率密度更能反映出电池的相对产能。当电压达到稳定值时,通过改变外电路电阻(10~9 999 Ω)分别得到微生物燃料电池的功率密度与电流的关系曲线以及电池电压与电流密度的极化曲线^[14],分别如图 4、图 5 所示。



1—碳纸;2—碳布

图 4 2 电池功率密度曲线



1—碳纸;2—碳布

图 5 2 电池的极化曲线

由图 4 可以看出,在启动阶段,开路状态下电路没有电流,因此功率密度为 0,随着电流的增大,功率密度开始上升。当碳纸和碳布反应器电流密度分别达到 35、12 mA/m² 时,功率密度达到峰值,分别

为 $8.5/4.7 \text{ mW/m}^2$ 。但随着电流密度的继续增大,功率密度开始下降,直至趋于 0,这是由于电池内部存在极化作用造成的^[12]。

根据功率密度曲线,已知在最大功率密度下内外阻相等,可估算出电池内阻的大小。为了对内阻进行进一步校正,可以对电池极化曲线进行拟合。

由图 5 可以看出,碳纸和碳布分别作电极时,电池的内阻分别为 $1\ 125 \ \Omega$ 和 $1\ 782 \ \Omega$,而在最大功率密度下,外电阻分别为 $1\ 000 \ \Omega$ 和 $1\ 700 \ \Omega$ 。可见,用极化曲线斜率法和最大功率密度法均能较准确地测出电池的内阻。同时,由图 4、图 5 可以看出,碳纸电极的产电效果高于碳布电极的产电效果。

在启动阶段,碳布电极 MFC 达到峰值和稳定电压的时间都比碳纸 MFC 早,且电压比后者稳定,但后者的功率密度比前者高约 2 倍,内阻比前者小,这是因为电极材料内阻的微小提高均会使功率大大降低^[12],而碳布的电导率($2.2 \ \Omega/\text{cm}$)大于碳纸的电导率($0.8 \ \Omega/\text{cm}$),故产电效果后者优于前者。

与其他以污泥为燃料的 MFC 相比,本实验中最大输出功率密度和输出电压较低,一些因素影响 MFC 的电压和输出功率密度,如阴阳极间的距离大、实验室温度较低影响微生物活性;反应器的构型存在的不足和本实验中污泥接种比例较高造成 PEM 堵塞,导致内阻增加,使得最大功率密度下降。

2.4 pH 的变化

2 组双室 MFC 系统中阳极室内 pH 的变化情况如图 6 所示。

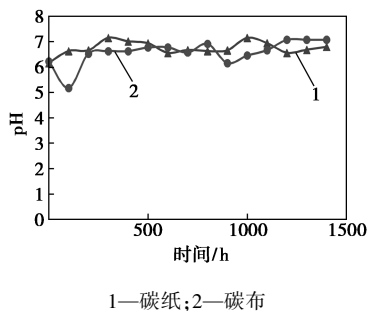


图 6 2 组双室 MFC 系统中阳极室内 pH 的变化情况

从图 6 中可以看出,随着时间的变化,碳纸阳极室内 pH 一直持续在 $6.0 \sim 7.0$,并没有显著变化;碳布阳极室内 pH 一开始呈弱酸性,后来慢慢保持在 $6.0 \sim 7.0$ 。在第 100 h 时,由于碳布反应器葡萄糖消耗较慢,致使葡萄糖产生的中间产物增多,形成酸性环境,影响微生物附着,因此电压有下降趋势。

3 结论

(1) 采用柔韧性好、孔隙率高的碳布作电极材料,其电池启动更快、更稳定。但采用碳布电极的 MFC (180 mV) 峰值电压与采用碳纸电极的 MFC (200 mV) 相比较低。

(2) 在启动初期,采用碳布电极的 MFC 的功率密度 (4.7 mW/m^2) 和稳定电压 (282 mV) 均比采用碳纸为电极的 MFC 的功率密度 (8.5 mW/m^2) 和稳定电压 (313 mV) 小,且采用碳布为电极的 MFC 的内阻 ($1\ 782 \ \Omega$) 是采用碳纸为电极的 MFC ($1\ 125 \ \Omega$) 的 1.7 倍。

因此,采用碳纸为电极材料的电池的产电效果优于采用碳布电极材料的 MFC。

参考文献

- [1] 滕玲.更清洁的电池,更绿色的未来现场直击 2016APEC 燃料电池国际论坛[J].地球,2016,(3):49-51.
- [2] Jiang J Q, Zhao Q L, Zhang J N, et al. Electricity generation from bio-treatment of sewage sludge with microbial fuel cell[J]. Biore-source Technology, 2009, 100(23):5808-5812.
- [3] 次素琴,吴娜,温珍海,等.微生物燃料电池电极材料研究进展[J].电化学,2012,18(3):243-251.
- [4] 杨倩,徐源,蒋阳月,等.微生物燃料电池电极材料的最新研究进展[J].化工进展,2013,32(10):2423-2428.
- [5] 王维大,李浩然,冯雅丽,等.微生物燃料电池的研究应用进展[J].化工进展,2014,33(5):1067-1076.
- [6] 刘春梅,刘磊,段雪涛.碳刷和碳布阳极微生物燃料电池产电特性研究[J].电源技术,2015,39(8):1661-1663.
- [7] 苏曙光,薛屏,马保军.微生物燃料电池中碳基阳极材料和表面修饰碳基阳极材料研究进展[J].科技导报,2015,33(3):105-109.
- [8] 张永娟,李永峰,刘春研,等.利用双室微生物燃料电池处理模拟废水的产电特性研究[J].环境科学,2012,33(7):2427-2431.
- [9] 蔡慧.双室微生物燃料电池碳基阳极材料的制备及其产电特性的研究[D].南京:南京理工大学,2013.
- [10] 刘春梅,廖强,叶丁丁,等.矩形与双筒型微生物燃料电池产电特性比较[J].电源技术,2015,39(9):1891-1894.
- [11] 刘松山,陈亮,黄满红,等.碳毡和碳布 2 种生物阴极材料微生物燃料电池产电性能[J].环境工程学报,2014,8(10):4540-4544.
- [12] 布鲁斯·洛根, Bruce E. Logan. 微生物燃料电池[M].北京:化学工业出版社,2009.
- [13] 李辉,吴晓芙,蒋龙波,等.城市污泥制备成型衍生燃料技术综述[J].新能源进展,2014,(1):1-6.
- [14] 詹亚力,王琴,张佩佩,等.微生物燃料电池影响因素及作用机理探讨[J].高等学校化学学报,2008,29(1):144-148. ■