

微生物燃料电池各组件性能及应用研究

马 骏^{1,2}, 陈青青¹, 裴 一¹, 倪红军^{1*}

(1. 南通大学机械工程学院, 江苏 南通 226019;

2. 南通农业职业技术学院机电工程系, 江苏 南通 226007)

摘要:针对微生物燃料电池产电性能低的现状, 综述了通过改善反应器结构、寻找更高性能的质子交换膜、新型电极开发或物化处理、电解液的恰当选择等方面提高 MFC 产电性能的研究进展。最后对 MFC 的应用前景做出分析和展望。

关键词:微生物燃料电池; 电池组件; 结构; 产电性能

中图分类号: TM911.4

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2014)07-0016-04

Performance and application of microbial fuel cell components

MA Jun^{1,2}, CHEN Qing-qing¹, PEI Yi¹, NI Hong-jun^{1*}

(1. School of Mechanical Engineering, Nantong University, Nantong 226019, China; 2. Electrical and Mechanical Department, Nantong Agriculture Vocational Technology College, Nantong 226007, China)

Abstract: According to the situation of low electricity production of MFC performance, the research advance of MFC is reviewed from improving the structure of reactor, looking for proton exchange membrane with higher performance, developing new electrode or physicochemical treatment and choosing electrolyte appropriately. The application of MFC and its prospects in the future are prospected finally.

Key words: microbial fuel cell; battery assembly; structure; electricity production

随着不可再生资源的日益短缺及其不恰当使用造成的环境问题越来越严重, 寻求清洁的可再生能源已成为目前研究的焦点^[1]。近年, 一些科学家认为燃料电池能弥补不可再生能源短缺的问题, 微生物燃料电池 (microbial fuel cell, MFC) 作为燃料电池的一种, 引起了广泛的研究。MFC 是利用产电微生物作为生物催化剂将有机废水中的化学能转化成电能的新型生物过程的工具^[1-2], 在产生电能的同时完成了污水的处理。MFC 在污染废水处理中产生的能量不仅能够维持整个系统的正常运行, 还能进行能量回收, 将多余的能量运用于其他工程实践。这为高能耗的环境污染治理提供了一种新思路。本文中主要从 MFC 的构造出发, 对 MFC 的产电性能进行了比较分析。

1 MFC 各组件性能的研究

MFC 主要由阴极、阳极和膜组成, 其原理如图 1 所示。MFC 中, 微生物附着在阳极表面, 作为阳极催化剂, 在厌氧的条件下产生电子、质子和代谢产物。产生的电子通过微生物传递至阳极表面再由外电路转移到阴极, 产生的质子通过质子交换膜迁移

到阴极, 电子最终受体 (如氧气等) 与阳极过来的电子和质子在阴极表面发生还原反应, 形成电流回路, 对外输出电压^[2-4]。阳极室和阴极室的反应分别为:

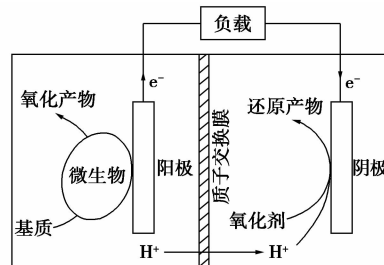
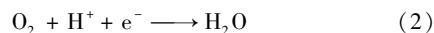


图 1 微生物燃料电池原理图

1.1 电池结构

MFC 按结构主要分为双室 MFC 和单室 MFC。双室 MFC 主要包括阴极室和阳极室, 两者用盐桥或 PEM 连接。单室 MFC 无需曝气, 直接将阴极与 PEM 黏合放在空气中。单室结构相对简单, 成本更低, 适合规模化。一些研究者在经典双室结构上进

收稿日期: 2014-01-22

基金项目: 南通市农村科技创新及产业化 (HL2013014); 江苏高校优势学科建设工程资助项目; 江苏省普通高校研究生科研创新计划项目 (CXLI3_870); 南通大学研究生科技创新计划项目 (YKCI3015)

作者简介: 马骏 (1978-), 男, 讲师, 硕士, 研究方向为微生物燃料电池, mjsdy@126.com; 倪红军 (1965-), 男, 博士, 教授, 研究方向为新能源汽车和燃料电池, 通讯联系人, 0513-85012670, hjni910@aliyun.com。

行改进设计。

如梁鹏等^[5]组装了以碳毡、穿孔型碳毡、大颗粒石墨和小颗粒石墨作为阳极填料的双筒型 MFC 如图 2 所示,并与上流式填料型 MFC 和平板型填料阳极 MFC 做出对比。与上流式填料型 MFC 相比,双筒型 MFC 的内阻由 84 Ω 下降到 38 Ω ,最大体积功率密度由 644 mW/m^3 (170 mW/m^2) 上升到 6 253 mW/m^3 (161 mW/m^2),主要是因为双筒型 MFC 质子膜面积大约是上流式填料型 MFC 的 10 倍。与平板型填料阳极 MFC 相比,双筒型 MFC 的启动周期减少一半时间,且最大功率功率密度为 6 253 mW/m^3 ,极大提高了 MFC 的产电功率。对污水的去除负荷为 1.6 $\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$,库仑效率(CE)在 10% ~ 12%。但大量非产电菌在填料中生长,导致严重堵塞,产电下降,也使得稳定运行周期大大缩短。

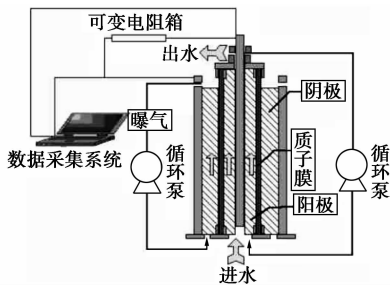


图 2 双筒型 MFC 示意图

因此,进一步改善阳极填料双筒型 MFC 结构和寻找兼顾稳定运行和产电的 MFC 阳极填料是至关重要的。

1.2 质子膜

膜是燃料电池的重要组成部分,主要作用是将阴极室和阳极室隔离。在 MFC 中,膜并不是微生物燃料电池必要的组成部分,但是它影响着整个体系的成本。在双室 MFC 中,膜主要将阴极液和阳极液

隔开,使阳极产生的质子能够扩散到阴极,并防止其他物质在两室间传递,但是膜的使用不仅提高 MFC 的成本而且降低系统的产电效果。Liu 等^[6]发现在单室 MFC 中不使用质子交换膜(PEM)时产能多,主要是膜增加了电池内阻,降低了功率输出。但是不用膜会带来一些问题,会增加 O_2 和培养基等物质的扩散,无法保证阳极的厌氧环境,也将降低系统的库仑效率和阳极微生物的活性。最近,许多研究者都在尝试寻找能够代替 PEM 的其他材料。

Hou 等^[7]比较使用微滤膜(MFM)、超滤膜(UFM-1, UFM-5, UFM-10)和质子交换膜作为分隔材料时的产电性能。研究发现,使用 UFM-1 时,系统开路电位和功率密度最大值均有最高,其次是 MFM 和 PEM,而三者库仑效率都差不多,主要原因是使用 UFM-1、MFM、PEM 时,系统欧姆电阻较低。但 MFM 的高磁导率可溶性污染物和 UFM 使氧气和底物扩散,会降低库仑效率,有待改进。

Lim 等^[8]使用磺化聚醚醚酮(SPEEK)和聚醚砜(PES)合成新型质子交换膜。研究表明,添加低比例(3% ~ 5%)的亲水性 SPEEK 到 PES 膜时,PES 膜的电导率显著增加。与 PES 膜相比,PES/PEEK 5% 复合材料膜在 MFC 实验中电阻由 3 107 Ω 下降至 162 Ω 。与 Nafion112 膜和 Nafion117 膜相比,PES/SPEEK 5% 复合材料膜的产电性能最好,其最大功率密度和最大电流密度分别为 170 mW/m^2 和 340 mA/m^2 。使用 PES/SPEEK 5% 复合材料膜的 MFC 的库仑效率约为 Nafion112 膜和 Nafion117 膜的 26 倍和 2 倍,同时也是 PES 和 PES/SPEEK 3% 膜的 10 倍和 50 倍。PES/SPEEK 复合材料膜是一个代替价格昂贵的 Nafion 膜的很好选择。

因此,改善 MFM、UFM 和 PES 的性能,不仅能产生比使用 PEM 更好的效果,还能降低 MFC 整体的成本,加速 MFC 技术的推广。

(上接第 15 页)

[21] 任海君,张永奇,房倚天,等. 煤焦与生物质共气化反应特性研究[J]. 燃料化学学报,2012,40(2):143-148.

[22] 李克忠,张荣,毕继诚. 煤和生物质共气化协同效应的初步研究[J]. 化学反应工程与工艺,2008,24(4):312-317.

[23] Jeong H J, Park S S, Hwang J. Co-gasification of coal-biomass blended char with CO_2 at temperatures of 900 - 1 100 $^\circ\text{C}$ [J]. Fuel, 2014,116(1):465-470.

[24] Zhu W, Song W, Lin W. Catalytic gasification of char from co-pyrolysis of coal and biomass[J]. Fuel Processing Technology,2008,89(9):890-896.

[25] Coetzee S, Neomagus H W J P, Bunt J R, et al. Improved reactivity of large coal particles by K_2CO_3 addition during steam gasification [J]. Fuel Processing Technology,2013,114(10):75-80.

[26] 郝巧玲. 生物质与煤共气化特性的研究[D]. 太原:太原理工大学,2012.

[27] 毕可军,毛少祥,孔北方,等. 浅析流化床生物质与煤共气化技术方案[J]. 化肥设计,2012,50(1):29-36.

[28] 胡长娥,周敏,宋利强. 煤与生物质共气化研究现状[J]. 煤炭加工与综合利用,2012,(1):44-48.

[29] Krerkkaiwan S, Fushimi C, Tsutsumi A, et al. Synergetic effect during co-pyrolysis/gasification of biomass and sub-bituminous coal [J]. Fuel Processing Technology,2013,115(11):11-18. ■

1.3 电极材料

1.3.1 阳极材料

MFC 阳极的主要作用是微生物的附着和电子的传递,对 MFC 产电能力的提高有着重要的影响。阳极材料主要有石墨、碳毡、碳布等。可以通过氨气处理^[9]和提高阳极材料表面积和孔体积来提高产电效果。近年来,制备和使用多孔复合材料成为阳极研究的新方向。

Feng 等^[9]对碳纤维刷阳极使用酸浸泡、加热以及酸浸泡和加热同时处理的方法来研究 MFC 的产电性能,研究发现,阳极在酸浸泡和加热同时处理后的 MFC 的功率密度($1\ 370\ \text{mW}/\text{m}^2$)比阳极未处理过的 MFC 的功率密度($1\ 020\ \text{mW}/\text{m}^2$)提高了 34%;比阳极只进行酸浸泡处理的 MFC 的功率密度($1\ 100\ \text{mW}/\text{m}^2$)提高了 25%;而比阳极只进行加热处理的 MFC 的功率密度($1\ 280\ \text{mW}/\text{m}^2$)提高了 7%,主要原因可能是,在不同的化学处理后,碳纤维刷表面结构得到了很大的改善,增大了碳纤维刷表面的比表面积。

Chen 等^[10]分别使用碳布、铝合金网和铝合金网状复合碳纤维布作为阳极做实验,研究发现,使用铝合金网状复合碳纤维材料作为阳极的 MFC 的极限电流密度为 $11.9\ \text{A}/\text{m}^2$,功率密度为 $2\ 966\ \text{mW}/\text{m}^2$,分别是以碳布作为阳极的 MFC 的 82.6 倍和 132.4 倍,是以铝合金网作为阳极的 MFC 的 417.5 倍和 1 497 倍。主要是因为铝合金网状复合碳纤维阳极提供了更大的附着表面积,同时降低了 MFC 的内阻,大大提高了 MFC 的产电性能。

可以看出,通过增加阳极材料的比表面积或提供更大的附着面积,能极大地提高 MFC 的产电性能。虽然使用加热和高温氨气处理等物理化学方法能增加材料比表面积,但是研究开发多孔或网状阳极材料才是增大阳极比表面积的根本途径。

1.3.2 阴极材料

通常,MFC 的阴极反应是氧化剂的还原反应。对阴极的主要研究集中于高效廉价的催化剂和透气防渗电极^[11]。

Ghasemi 等^[12]研究了以碳黑、镍纳米颗粒/碳、酞菁/碳和酞菁铜/碳作为阴极催化剂的双室 MFC 的产电性能,并与催化剂 Pt 做出对比。结果表明,镍纳米颗粒/碳和酞菁铜/碳作为催化剂产电性能较好,具有代替 Pt 作为催化剂的可能性,酞菁铜/碳具有很高的电化学活性且作为催化剂时其产电性能最好,最大功率密度和库仑效率分别为 $118.2\ \text{mW}/\text{m}^2$

和 29.3%。

Chen 等^[13]研究了以不锈钢网包覆二氧化锰/碳纳米管和聚甲基苯基硅氧烷为阴极电极材料。研究表明,以二氧化锰(质量分数 68%)/碳纳米管和聚甲基苯基硅氧烷涂层的不锈钢网状阴极时最大功率密度为 $2\ 676\ \text{mW}/\text{m}^2$ 和 $86\ \text{W}/\text{m}^3$,阴极的产电性能主要取决于二氧化锰在二氧化锰/碳纳米管所占的百分比,二氧化锰均匀地分布在外部碳纳米管的表面。在 MFC 中,二氧化锰/碳纳米管和聚甲基苯基硅氧烷作为阴极催化剂和防水气体扩散层都表现出良好的性能。短期工作性能优越。

因此,阴极加入高效催化剂能增加 MFC 的产电性能,提高库仑效率。在单室 MFC 中,具有电催化剂和防水气体扩散层的电极不仅有很好的产电性能,而且能防止 O_2 影响阳极室的反应。

1.4 电解液

添加电解液不仅增加了离子浓度,降低电解液内阻,提高产电效果,还能提供足够的营养物质和具有酸碱缓冲能力。

1.4.1 缓冲液

在 MFCs 中添加缓冲液能增加溶液的导电率。Nam 等^[14]研究了以磷酸盐、MES、HEPES 和 PIPES 为缓冲液时的产电性能。在浓度相同的情况下,不同缓冲液的导电率不同,从而使其欧姆电阻和功率密度也不同,在添加 NaCl 之后,导电性大大增加而在电流密度很高的时候电压下降。对于每种缓冲液在特定的 pH 下效率会更好,研究发现在基于欧姆电阻和稳定 pH 条件下,磷酸盐和 PIPES 是在高功率密度条件下提高电流产生的最合适的缓冲剂。

1.4.2 底物种类

在 MFC 中,底物是影响产电性能的最重要的因素。通常,以葡萄糖为底物的 MFC 的输出功率比以废水或醋酸钠为底物时高。当利用绿色藻类通过光合作用产生氢气并氧化产生电能的光合藻类 MFC 的最大功率密度可达到 $110\ \text{mW}/\text{m}^2$ 。

2 应用趋势

2.1 环境污染治理

MFC 的飞速发展及优化在生物脱硫、脱氮和脱氯等方面^[15-17]产生了不可忽视的影响。同时,MFC 可以处理制药废水、化工废水、食品加工废水等多种有机废水^[4],在治理重金属方面也发挥了巨大的作用。

2.2 生物制氢

原有 MFC 装置在外电路加个电压,电流就能自发产生,质子与电子结合产生氢气。Li 等^[18]通过耦合单室微生物燃料电池反应器来改善产氢量,其产氢量为 (0.44 ± 0.22) mmol·L/h。Sun 等^[19]发现可以通过调节负载电阻控制产氢量,同时与乙酸相比,在相似速率的情况下,丙酸的产氢量更多。

2.3 生物传感器的开发

BOD 传感器利用 MFC 产生的电量和电流与底物含量之间存在着一定关系,和电流对底物含量的响应速度较快的特点,来测定底物的含量和生化需氧量。Jouanneau 等^[20]总结了从科技角度来看,BOD 的测量具有一定的可靠性,但未来的 BOD 系统应该把毒性标记考虑进去来减小 BOD 低估的风险。

3 结语

MFC 因其绿色无污染、原料来源广泛且能在常温常压和中性溶液环境中工作的特点,而受到广泛关注。但作为电源,在实际生活生产中应用还需要更深入地研究与开发。

提高 MFC 的产电性能,使其尽快产业化和商业化是促进 MFC 发展的当务之急。主要有以下几个方面:①研究、优化具有良好产电效果的电池结构;②选择低价、高效的微滤膜和超滤膜等交换膜并改善其性能;③深入研究各种物化处理方法来提高阳极材料的比表面积,开发易于微生物吸附的多孔复合阳极材料;④制备新型低价高效催化剂和防气防渗阴极材料等方面将是未来重要的研究方向。

参考文献

[1] 辛存良,马晓燕,李冬梅. 微生物燃料电池的研究进展[J]. 电源技术,2012,36(5):754-757.

[2] 陈少华,汪家权,程建萍. 微生物燃料电池处理污染废水的进展研究[J]. 环境污染与防治,2012,34(4):68-74.

[3] 林茂宏,衣相靠,李凤祥. 微生物燃料电池用于废水能源化的研究进展[J]. 环境科学与技术,2012,35(61):178-184.

[4] 郭伟,王艺菲,银晓靖,等. 微生物燃料电池在废水处理中的应用研究进展[J]. 河南师范大学学报:自然科学版,2012,40(1):93-96.

[5] 梁鹏,黄霞,范明志,等. 双筒型微生物燃料电池产电及污水净化特性的研究[J]. 环境科学,2009,30(2):616-620.

[6] Liu H, Ramnarayanan R, Logan B E. Production of electricity during wastewater treatment using a single chamber microbial fuel cell [J]. Environmental Science & Technology, 2004, 38(7):2281-2285.

[7] Hou B, Sun J, Hu Y. Simultaneous Congo red decolorization and electricity generation in air-cathode single-chamber microbial fuel cell with different microfiltration, ultrafiltration and proton exchange membranes [J]. Bioresource Technology, 2011, 102(6):4433-4438.

[8] Lim S S, Daud W R W, Md Jahim J, et al. Sulfonated poly(ether ether ketone)/poly(ether sulfone) composite membranes as an alternative proton exchange membrane in microbial fuel cells [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 37(15):11409-11424.

[9] Feng Y, Yang Q, Wang X, et al. Treatment of carbon fiber brush anodes for improving power generation in air-cathode microbial fuel cells [J]. Journal of Power Sources, 2010, 195(7):1841-1844.

[10] Chen Y M, Wang C T, Yang Y C, et al. Application of aluminum-alloy mesh composite carbon cloth for the design of anode/cathode electrodes in Escherichia coli microbial fuel cell [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2013, 38(25):11131-11137.

[11] 刘宏芳,郑碧娟. 微生物燃料电池[J]. 化学进展, 2009, 21(6):1349-1355.

[12] Ghasemi M, Daud W R W, Rahimnejad M, et al. Copper-phthalocyanine and nickel nanoparticles as novel cathode catalysts in microbial fuel cells [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2013, 38(22):9533-9540.

[13] Chen Y, Lv Z, Xu J, et al. Stainless steel mesh coated with MnO₂/carbon nanotube and polymethylphenyl siloxane as low-cost and high-performance microbial fuel cell cathode materials [J]. Journal of Power Sources, 2012, 201:136-141.

[14] Nam J Y, Kim H W, Lim K H, et al. Variation of power generation at different buffer types and conductivities in single chamber microbial fuel cells [J]. Biosensors and Bioelectronics, 2010, 25(5):1155-1159.

[15] 陈立香,肖勇,赵峰. 微生物燃料电池生物阴极[J]. 化学进展, 2012, 24(1):157-162.

[16] 杨永刚,孙国萍,许玫英. 微生物燃料电池在环境污染治理研究中的应用进展[J]. 微生物学报, 2010, 50(7):847-852.

[17] 覃彪,支银芳,周华,等. 微生物燃料电池在脱氮方面的研究进展[J]. 环境科学与技术, 2012, 35(1):111-114.

[18] Li J, Zou W, Xu Z, et al. Improved hydrogen production of the downstream bioreactor by coupling single chamber microbial fuel cells between series-connected photosynthetic biohydrogen reactors [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2013, 38(35):15613-15619.

[19] Sun M, Mu Z X, Sheng G P, et al. Hydrogen production from propionate in a biocatalyzed system with in-situ utilization of the electricity generated from a microbial fuel cell [J]. International Biodeterioration & Biodegradation, 2010, 64(5):378-382.

[20] Jouanneau S, Recoules L, Durand M J, et al. Methods for assessing biochemical oxygen demand (BOD): A review [J]. Water Research, 2014, 49:62-82. ■