

2 种不同结构的微生物燃料电池的产电性能比较

骆海萍¹, 刘广立^{1*}, 张仁铎¹, JIN Son²

(1. 中山大学环境科学与工程学院, 广州 510275; 2. Western Research Institute, Laramie, WY 82072, USA)

摘要: 微生物燃料电池(microbial fuel cell, MFC) 目前仍面临着产能低和成本高的问题, 因此系统比较同样条件下不同结构 MFC 的产电性能对于最终提高其产电效率具有重要意义。通过构建 2 种不同结构的 MFC 反应器: 单室型 MFC 和双室型 MFC, 以乙酸为燃料, 固定外电阻为 1 000 Ω , 对其产电性能进行了比较研究。结果表明, 单室型 MFC 和双室型 MFC 均可稳定地输出电能, 平均最大输出电压分别为 600 mV 和 650 mV, 平均运行周期分别为 110 h 和 90 h; 单室型 MFC 和双室型 MFC 的最大面积功率密度分别为 113.8 mW/m² 和 382.4 mW/m², 最大体积功率密度分别为 1.3 mW/m³ 和 2.2 mW/m³; 根据稳态放电法确定双室型 MFC 的内阻为 188 Ω , 单室型 MFC 的内阻为 348 Ω , 双室型 MFC 的产电性能及运行稳定性均优于单室型 MFC。阳极的面积和质子通道的大小都会对 MFC 的库仑效率产生影响。

关键词: 微生物燃料电池; 产电性能; 功率密度; 内阻

中图分类号: X382 **文献标识码:** A **文章编号:** 0250-3301(2009)02-0621-04

Comparison of Power Generation in Microbial Fuel Cells of Two Different Structures

LUO Hai-ping¹, LIU Guang-li¹, ZHANG Ren-duo¹, JIN Song²

(1. School of Environmental Science and Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China; 2. Western Research Institute, Laramie, WY 82072, USA)

Abstract: Low electricity productivity and high cost are two problems facing the development of microbial fuel cell (MFC). Comparative studies on electricity generation in MFCs of different designs while under the same conditions are important in enhancing the power output. Single-chamber MFC and dual-chamber MFC were constructed and acetate was used as the fuel. Power outputs in these MFC were compared side by side with a resistance of 1 000 Ω connected to each. Experimental results showed that the electricity was generated continuously and steadily in the MFCs. The average maximum output voltages obtained by the single-chamber and dual-chamber MFCs were 600 and 650 mV, respectively. The electric cycles were operated for 110 and 90 h for the single-chamber and dual-chamber MFCs, respectively. From the single-chamber and dual-chamber MFCs, the maximum area power densities were 113.8 and 382.4 mW/m² respectively, and the maximum volumetric power densities were 1.3 and 2.2 mW/m³ respectively. The internal resistances of single chamber and dual-chamber MFC were 188 and 348 Ω , respectively. Results indicated that the dual-chamber MFC had a better performance than the single-chamber MFC. The effective area of anode and the proton exchange membrane had a significant effect on the performance of MFCs.

Key words: microbial fuel cell; power generation; power density; internal resistance

微生物燃料电池(microbial fuel cell, MFC) 由于具有原料广泛、操作条件温和、生物相容性好等优点, 近几年来已成为国内外研究的热点之一。但目前 MFC 的产电量仍比较低, 与化学燃料电池相差 2~4 个数量级; 此外, MFC 的造价还比较高, 特别是通常采用的质子交换膜(proton exchange membrane, PEM) 和阴极的 Pt 催化剂, 大幅度提高了 MFC 的成本, 从而限制了其在实际中的应用。为了提高 MFC 的产电性能, 国内外学者提出了各种改善方法, 如 Liu 等^[1] 提出的单极室空气阴极型 MFC, 直接将阴极暴露在空气中, 获得的最大功率密度达到 262 mW/m²; He 等^[2] 构建了升流式 MFC, 功率密度达到 170 mW/m²; Logan 等^[3] 采用石墨纤维束阳极构建的 MFC, 功率密度达到 2 400 mW/m², 体积功率密度达到 73 mW/m³;

曹效鑫等^[4] 提出了一种将阳极、质子交换膜和阴极热压在一起的“三合一”膜电极形式的 MFC, 其最大功率密度达到 300 mW/m²。上述研究结果为进一步提高 MFC 的产电效率和降低 MFC 的成本提供了新的思路。但目前国内外对不同构型的 MFC 在相同条件下的产电性能比较还鲜见报道, MFC 的评价指标还不够完善。本研究在对 2 种不同结构的 MFC 产电性能和结构的比较基础之上, 探讨了不同评价指标

收稿日期: 2008-04-30; 修订日期: 2008-06-30

基金项目: 广东省环境污染控制与修复技术重点实验室开放基金项目(2006K0007); 广东省自然科学基金项目(05300697, 05003338); 环境模拟与污染控制国家重点联合实验室专项基金课题项目(08K02ESPCT)

作者简介: 骆海萍(1982~), 女, 博士研究生, 主要研究方向为微生物燃料电池在污水处理中的应用, E-mail: luohaiping2004@126.com

* 通讯联系人, E-mail: liugl@mail.sysu.edu.cn

对 MFC 性能优劣判定的影响, 以期为促进深入筛选和优化 MFC 的结构, 提高其产电性能提供新方法.

1 材料与方法

1.1 试验装置及材料

如图 1 所示, 本试验室构建了单室型 MFC(无 PEM) 和双室型 MFC(有 PEM), 2 种 MFC 反应器均为上下结构, 反应器的相关参数见表 1.

1.2 MFC 的微生物接种与运行

取广州市猎德城市污水处理厂 A²/O 工艺中的污泥上清液为 MFC 的接种液. 阳极室采用乙酸作为微生物的碳源, 乙酸添加量为 640 mg/L (相当于 436 mg/L 的 COD); 无机盐溶液的主要成份为: 4. 090 g/L Na₂HPO₄、2. 544 g/L NaH₂PO₄、0. 310 g/L NH₄Cl、0. 130 g/L KCl 及少量维生素和微量元素, 阳极液维持 pH 在 7. 0 左右. 以 Na₂HPO₄ 和 NaH₂PO₄ 配制成 pH= 7. 0 的磷酸盐缓冲溶液作为 MFC 反应器的阴极电解液, 空气曝气充氧. 反应器置于恒温水浴槽

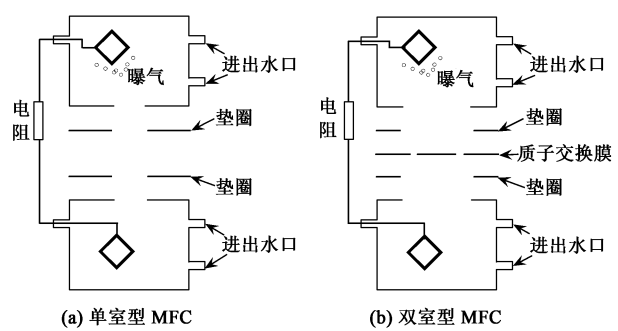


图 1 不同结构 MFC 反应器结构示意图
Fig. 1 Schematic of the MFCs with different structures used in this study

内, 温度 (30. 0 ± 0. 1) °C, 间歇运行. 当 MFC 输出电压降低到 50 mV 以下时, 即认为 1 个运行周期完成, 从而更换阳极液和阴极液, 开始下 1 个运行周期的测试. MFC 的外电路中外电阻保持 1 000 Ω 不变, MFC 的输出电压通过数据采集卡 (PCI1713 型, 深圳研华公司) 连续采集, 并通过计算机由专用软件记录分析, 记录频率为 1 次/min.

表 1 不同结构 MFC 反应器的结构参数

Table 1 Structure parameters of the MFCs with different strutures								
MFC 反应器类型	阳极材料	PEM	阴极电解液	质子通道面积 cm ²	阳极有效面积 cm ²	阴极有效面积 cm ²	阳极室有效体积/mL	阴、阳极间距/cm
单室型	碳布	无	PBS 溶液	1. 3	36	24	300	12
双室型	碳纸	有	PBS 溶液	38. 5	25	24	440	12

1.3 测试和计算方法

乙酸的浓度按 COD 计算, COD 按照标准方法测定^[5]. 电流通过 $I = U/R$ 计算, 功率通过 $P = U^2/R$ 计算. 最大面积功率密度和最大体积功率密度分别通过 $P_A = P_{\max}/A$ 和 $P_V = P_{\max}/V$ 计算, 式中 $P_{\max}$ 为 MFC 可获得的最大功率 (通过测定极化曲线得到, 单位为 W), A 为阳极 (或阴极) 的有效面积 (m²), V 为阳极室的有效体积 (L).

库仑效率 CE 按照公式 (1)^[6] 计算:

$$CE = \frac{\sum_{i=1}^n U_i t_i}{RFb \Delta S V} \times M \times 100\%$$

(1)

式中, U_i 为 t_i 时刻 MFC 输出电压, R 为外电阻, F 为法拉第常数 (96 485 C/mol), b 为 1 mol COD 所放出的电子摩尔数 (等于 4e⁻ mol/mol), ΔS 为 COD 去除浓度 (g/L), V 为阳极室基质体积 (L), M 为氧相对分子质量 (等于 32 g/mol).

MFC 的极化曲线测定采用稳态放电法, 即按照以下电阻值依次改变电池的外电阻 (Ω): 5 000、4 500、4 000、3 500、3 000、2 500、2 000、1 500、

1 000、500、250、100 和 50, 每次调节电阻后记录其对应的稳定电压值, 每个外电阻重复至少 2 次.

2 结果与分析

2.1 2 种结构形式的 MFC 产电特性

2 种结构形式的 MFC 产电性能随时间的变化如图 2 所示, 可以看出, 单极室和双极室的 MFC 均可在短时间内实现稳定的电压输出, 并维持最大输出电压直至阳极室燃料耗尽, 然后输出电压迅速降低. 但不同结构 MFC 的产电性能存在明显的差别, 从运行周期上看, 单室型 MFC 平均运行周期约 110 h, 而双室型 MFC 平均运行周期为 90 h; 从最大输出电压 $U_{\max}$ 上看, 单室型 MFC 的平均 $U_{\max}$ 为 600 mV, 双室型 MFC 的平均 $U_{\max}$ 为 650 mV; 从产电的稳定性来看, 单室型 MFC 的输出电压存在较大范围的波动, 波动幅度为 ±50 mV, 而双室型 MFC 运行非常稳定.

2.2 2 种结构形式 MFC 的功率密度和内阻的比较

MFC 稳定运行后, 对其进行稳态放电试验. 将输出功率密度 P 和电压 U 分别对电流密度 I 作图得到电池对外输出功率密度曲线和极化曲线, 如图

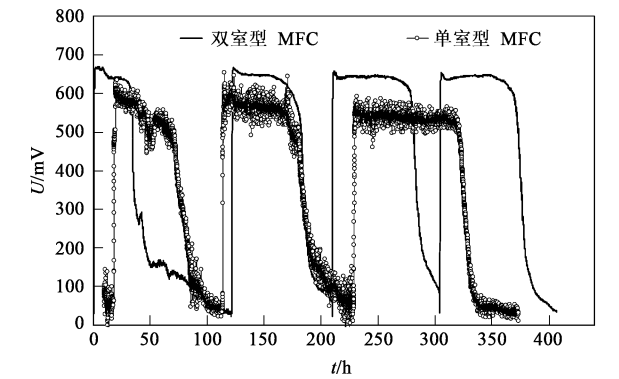


图 2 2 种结构 MFC 的连续产电特性

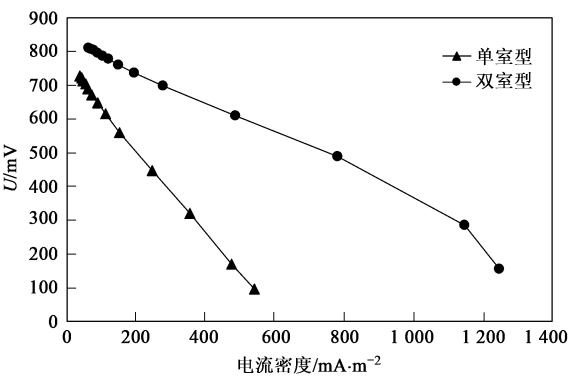


图 4 2 种不同结构 MFC MFC 的极化曲线

Fig. 2 Continuous electricity production of the MFCs with different structures

Fig. 4 Polarization curves of MFCs with different structures

3 和图 4 所示。

图 3 中功率密度分别按阳极的表面积和阳极室有效体积计算得面积功率密度 P_A 和体积功率密度 P_V , 可以看出, 双室型 MFC 的最大面积功率密度 P_A 为 382.4 mW/m^2 , 而单室型 MFC 的最大面积功率密度 P_A 为 113.8 mW/m^2 , 仅为前者的 $1/3$; 双室型 MFC 的最大体积功率密度 P_V 为 2.2 mW/m^3 , 而单室型 MFC 的最大体积功率密度 P_A 为 1.3 mW/m^3 . 从输出功率密度上看, 双室型 MFC 要优于单室型 MFC. 根据图 4 可计算出双室型 MFC 和单室型 MFC 的内阻分别为 188Ω 和 348Ω . 双室型 MFC 的内阻小于

单室型 MFC 的内阻, 是使得双室型 MFC 的输出功率相对较高的主要原因之一。

3 2 种结构形式 MFC 的库仑效率比较及讨论

单室型 MFC 获得了 113.8 mW/m^2 的功率密度, 要高于相关文献中的 MFC 最大功率密度值, 目前已报道的此类 MFC 的功率密度范围在 $10 \sim 49 \text{ mW/m}^2$ ^[7~10]. 2 种结构形式 MFC 的库仑效率计算结果见表 2. 从中看出, 本研究的单室型 MFC 比双室型 MFC 有更高的库仑效率, 这与文献报道有所差别^[1,11], 可能原因有二: ①单室型 MFC 的阳极采用碳布材料, 有效面积为 36 cm^2 , 而双室型 MFC 采用碳纸阳极, 有效面积为 25 cm^2 , 阳极有效面积的增大可提高产电细菌的附着量^[3,12], 从而提高了阳极室电子传递的速率; ②质子通道大小有明显差别. 单室型 MFC 的通道面积是 1.3 cm^2 , 而双室型 MFC 通道面积是 38.50 cm^2 , 这约为前者的 30 倍; 由于两者的电极间距相同, 这有可能在单室型 MFC 中狭窄的质子通道能够有效防止溶解氧的向下扩散, 提高产电细菌的性能. 已有文献报道, 溶解氧向阳极的扩散可大大影响 MFC 的库仑效率, 库仑效率随着 MFC 周期运行时间的延长而降低^[1,11,13]. 目前对影响 MFC 中质子扩散的相关因素缺乏深入研究, 尚不能给出改进 MFC 结构的明确结论。

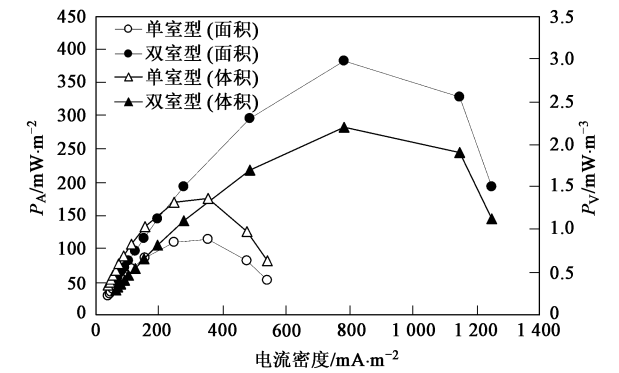


图 3 2 种不同结构 MFC 的面积和体积功率密度曲线

Fig. 3 Power density curves of MFCs with different structures

表 2 不同结构的 MFC 产电性能参数及指标比较

Table 2 Comparison of the MFC performance among the structures in this study and in the literature								
反应器类型	燃料	U_{max}/mV	$P_A/\text{mW}\cdot\text{m}^{-2}$	$P_V/\text{W}\cdot\text{m}^{-3}$	内阻/ Ω	COD 去除率/%	库仑效率/%	文献
单室型 MFC	乙酸	653	113.8	1.4	348	86.6	10.3	本研究
双室型 MFC	乙酸	667	398.4	2.2	188	83.1	6.9	本研究
单室型 MFC	葡萄糖	500	49	—	—	—	—	[10]
单室型 MFC(空气阴极)	乙酸	570	2 400	73	8	—	60.0	[3]
单室型 MFC(空气阴极)	葡萄糖	—	—	9.78	—	87.0	30.1	[14]
双室型 MFC	生活污水	300	38	—	1 286	—	50	[11]

4 结论

(1) 单室型MFC和双室型MFC均可稳定地产电运行, 平均最大输出电压分别为 600 mV 和 650 mV, 平均运行周期分别为 110 h 和 90 h, 双室型 MFC 较单室型 MFC 运行稳定.

(2) 单室型MFC和双室型MFC的最大面积功率密度分别为 113.8 mW/m^2 和 382.4 mW/m^2 , 最大体积功率密度分别为 1.3 mW/m^3 和 2.2 mW/m^3 .

3) 根据稳态放电法确定双室型 MFC 的内阻为 188Ω , 单室型 MFC 的内阻为 348Ω , 双室型 MFC 的产电性能要优于单室型 MFC 的产电性能; 质子通道和阳极面积对单室型 MFC 和双室型 MFC 的库仑效率有较大影响.

参考文献:

- [1] 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.
- [2] He Z, Minter S D, Angenent L T. Electricity generation from artificial wastewater using an upflow Microbial Fuel Cell[J]. *Environ Sci Technol*, 2005, **39**: 5262-5267.
- [3] Logan B E, Cheng S, Watson V, *et al*. Graphite fiber brush anodes for increased power production in air-cathode microbial fuel cells[J]. *Environ Sci Technol*, 2007, **41**: 3341-3346.
- [4] 曹效鑫, 梁鹏, 黄霞. “三合一”微生物燃料电池的产电特性研

究[J]. *环境科学学报*, 2006, **26**(8): 1252-1257.

- [5] 国家环境保护局. 水和废水监测分析方法[M]. (第三版). 北京: 中国环境科学出版社, 1989. 354-356.
- [6] Logan B E, Hamelers B, Rozendal R, *et al*. Microbial fuel cells: methodology and technology[J]. *Environ Sci Technol*, 2006, **40**: 5181-5192.
- [7] Lowy D A, Tender L M, Zeikus J G, *et al*. Harvesting energy from the marine sediment-water interface II Kinetic activity of anode materials [J]. *Biosens Bioelectron*, 2006, **21**: 2058-2063.
- [8] Tender L M, Reimers C E, Stecher III H A, *et al*. Harnessing microbially generated power on the seafloor[J]. *Nat Biotechnol*, 2002, **20**: 821-825.
- [9] Reimers C E, Girguis P, Stecher III H A, *et al*. Microbial fuel cell energy from an ocean cold seep[J]. *Geobiology*, 2006, **4**: 123-136.
- [10] He Z, Shao H, Angenent L T. Increased power production from a sediment microbial fuel cell with a rotating cathode[J]. *Biosens Bioelectron*, 2007, **22**: 3252-3255.
- [11] Min B, Cheng S, Logan B E. Electricity generation using membrane and salt bridge microbial fuel cells[J]. *Water Res*, 2005, **39**: 1675-1686.
- [12] 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.
- [13] Liu H, Cheng S, Logan B E. Production of electricity from acetate or butyrate using a single-chamber microbial fuel cell[J]. *Environ Sci Technol*, 2005, **39**: 658-662.
- [14] 尤世界, 赵庆良, 姜 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.