

产电微生物反应系统内电阻的快速测定

范彬,朱仕坤,冯媛媛,张芸,朱高英

(中国科学院生态环境研究中心环境水质学国家重点实验室,北京 100085)

摘要:内阻是表征反应器内部状态的重要参数.传统的极化曲线法存在耗时长、对系统日常运行干扰严重等问题.本研究尝试通过减小可变外阻的调节范围,使系统内阻的测定可以在非常接近于系统日常运行状态的有限外阻变化范围内完成,在实现内阻快速测定的同时,有效控制了测定过程对系统运行状态的干扰.在外阻调节步长为 10 Ω,电压稳定时间 1 min 条件下,单次测定用时缩短到 10 min,测定前后系统电流的变化 < 1.5%.不同稳定时间对内阻测定结果的影响不大.减小外阻调节步长虽然有助于降低测量过程对系统运行的干扰,但在相同万用表精度下,测量误差有增大的趋势.本研究所提出的方法能够比较实时地反映系统内阻的变化情况.

关键词:产电微生物;内阻测定;极化曲线;稳定时间;调节步长

中图分类号:X382 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2010)12-3093-06

Rapid Determination of Internal Resistance in an Electricigenic Microorganism Reaction System

FAN Bin, ZHU Shi-kun, FENG Yuan-yuan, ZHANG Yun, ZHU Gao-ying

(State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

Abstract: Internal resistance (R_{int}) is an important parameter for kinetic studies on an electricigenic microorganism reaction system (EMRS). The traditional polarization curve measurement method is too laborious and tedious, usually leads to remarkable disturbance on system running. An improved method was put forward in this study, by decreasing the adjustment range of the external resistance value (R_{ext}). In the situation of 10 Ω of R_{ext} step length and 1 min of voltage stabilization time, the whole test can be finished in 10 min, and the differences of the system current before and after R_{int} determination were less than 20 μA. Different stabilization time has little influence on the results. Though to shorten the R_{ext} step length can lessen the disturbance on the system running, it simultaneously leads to a larger measurement errors because of the multimeter precision limitation. The method advanced may be used to monitor the real-time R_{int} change of EMRS.

Key words: electricigenic microorganism; internal resistance measurement; polarization curve; stabilizing time; step width

随着微生物产电呼吸机制的发现,对微生物产电反应系统的研究成为当前的一个热点.本研究所说的产电微生物反应系统是指包括产电微生物在内的电化学反应系统,其中还原形态的反应物质中的电子通过微生物的酶系统等转移至阳极,再通过电子导电装置传递到阴极并为阴极所发生的电化学反应所接受.这样的产电微生物反应系统既包括生物燃料电池(MFC)^[1]系统,也包括所谓的微生物电解池(MEC)^[2]系统.

内电阻是微生物产电反应系统的一个重要参数.微生物产电反应系统的内电阻由活化电阻、传质电阻和欧姆电阻 3 个部分组成.

$$R_{int} = R_{act} + R_{mtr} + R_{ohm} \\ = (R_{act}^A + R_{act}^C) + (R_{mtr}^A + R_{mtr}^C) + R_{ohm} \quad (1)$$

式中 R 表示电阻;下标 act 表示活化, mtr 表示传质, ohm 表示欧姆;上标 A 表示阳极, C 表示阴极.欧姆电阻由溶液导电性质所决定.活化电阻和传质电

阻都与电极反应有关,因此各自又包含阴极与阳极两部分相应的电阻.在生物燃料电池里,最大的电池电动势基本上是在 0.8 V 左右^[3],提高电池的输出功率主要靠降低内电阻.从式(1)中还可以发现,活化电阻以及传质电阻是内电阻的主要组成部分,而这两部分都与电极反应动力学过程直接相关,因此研究产电生物系统的内电阻对于阐述反应的动力学机制也有重要的意义.

目前产电微生物电池系统内阻的常见测试方法有电流中断法^[4]、交流阻抗法^[5]和极化曲线法.其中电流中断法主要用于系统欧姆阻力的测定^[6];交流阻抗法同样可以快速的检测系统的欧姆阻力,但在活化内阻和传质内阻的测定上面临一些困

收稿日期:2010-01-06;修订日期:2010-03-28

基金项目:国家自然科学基金项目(20777088);国家水体污染控制与治理科技重大专项(2008ZX07209-010)

作者简介:范彬(1969~),男,副研究员,主要研究方向为地下水污染控制与修复、村镇污水治理, E-mail: fanbin@rcees.ac.cn

难^[5,7,8]. 在研究系统的总电阻方面,极化曲线法的应用最为广泛^[6,9,10]. 该方法通过检测电路中电压和电流信号对外电阻变化的响应,计算得到系统总的内阻. 这一方法需要在一个宽幅范围内(如 $1 \sim 10^5 \Omega$)改变外电阻,每次改变外电阻后需要等系统稳定后才能读数,测量一次内电阻需要花费几十分钟甚至数小时不等,不仅费时,而且还有一些关键缺陷,使其应用的范围受到限制. 首先,在极化曲线测定过程中,大部分范围外电阻远远大于内电阻或与内电阻相当,当改变外电阻时,生物电极反应的状态即发生较大变化,对产电菌的生理特性和对溶液内部向电极表面的传质过程产生冲击,这样的冲击在短时间内很难保证被消除. 目前用于测量电流电压的仪器的灵敏度和精度可以做得非常高,在实际内阻测量的实验中经常会观察到难以获得电流和电压稳定值的现象,为了尽可能获得可信的稳态数据,只能尽量延长读数时间. 其次,由于整个测定时间需要花费相当长时间,所测定的内阻值实际上整个测定时间内内电阻的总体反映,不能用来表征反应器某个工作状态下的真实内电阻. 当该方法应用于不同

反应系统之间的性能比较时,以上问题可以忽略;但当需要对某一反应系统频繁测定或是需要对系统的不同反应状态进行即时表征时,该方法能否适用则很值得怀疑. 为此本研究提出一种准暂态的内电阻测定方法,意在解决上述问题.

1 测定原理

对于如图 1(a)所示的一室型产电生物反应系统,可以用图 1(b)所示的等效电路表示. 反应器的内电阻包括 R_{act}^C 、 R_{mtr}^C 、 R_{ohm} 、 R_{act}^A 、 R_{mtr}^A 、 C^C 和 C^A 分别为阴极和阳极的电容. 反应系统的外电阻为 R_{out} ,反应系统的外电阻可以直接测得. 为了测量反应器的内电阻,在外电路上串联一个可变电阻 R_m ,并使 $R_m \ll (R_{act}^C + R_{mtr}^C + R_{ohm} + R_{act}^A + R_{mtr}^A + R_{out})$,改变 R_m ,测量 R_m 上的电压降 U ,并通过欧姆定理计算 R_m 上通过的电流 I ,可得:

$$U = E - (R_{ext} + R_{int})I \quad (2)$$

式中 E 为系统的电动势. 根据式(2)绘出不同 R_m 下的 $U-I$ 图,通过线性拟合即可以求出系统的电动势 E 和内电阻 R_{int} .

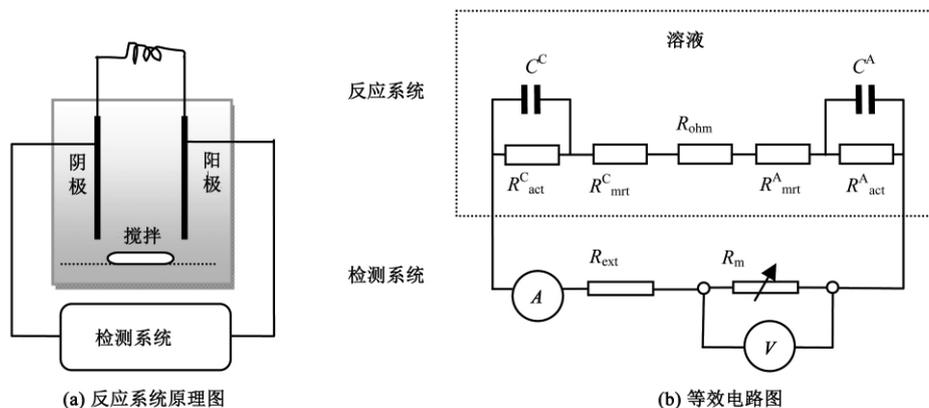


图 1 一室型产电微生物反应系统及其阻力分布的等效电路图

Fig. 1 One-chamber EMRS reactor and its equivalent circuit diagram

由于 R_m 远小于系统在正常运行时的总电阻,在系统上增加一个 R_m 对运行状态的影响不大. 当 R_m 以适当的步长改变时,相当于给系统施加一个微小的扰动,因此所测定的内电阻可以较好地代表系统在相应运行状态下的内电阻. 由于所施加的扰动很小,在测量过程中系统可以比较快地重新达到稳态,测试过程对系统运行的冲击也可以降低到最小. 从式(2)还可以看出,这一测量方法还可以获得生物电化学系统的电动势,这也是一个非常重要的

参数.

2 材料与方法

2.1 产电生物反应及内阻测试系统

实验中采用外加电压阴极产氢式产电生物反应系统,反应器为单室型构造. 反应及内阻测试系统为如图 2 所示. 反应器的阴极与直流稳压电源的负极相连,阳极与直流稳压电源的正极相连. 直流稳压电源的输入电压为 700 mV. 反应器内尺寸为 $8 \text{ cm} \times 10$

cm × 11 cm, 实际装入基质的体积约为 800 mL. 反应器阴阳两极均采用厚度为 1 mm 的不锈钢材料, 两平行电极板间距 2 cm, 极板的背面及其它部分以环氧树脂封装, 水面下的有效电极面积均为 6 cm × 7 cm. 在反应器日常运行中, 外电路串联一个具有自动记录功能的数字式万用表, 并以微安档连续记录系统电路电流. 万用表微安档电阻为 100 Ω, 忽略其它接线电阻, 即认为 $R_{\text{ext}} = 100 \Omega$. 在测定实验系统的内电阻时, 没有再外加一个可变电阻, 而是如图 2 所示将电路转接到的测量回路上, 用一个可变电阻箱取代电流表的位置, 同时测量可变电阻上的电压.

反应器以采自北京市清河的底泥接种, 以批处理方式培养, 每 24 h 更换基质 100 mL, 并投加葡萄糖 0.3 g. 更换的溶液为自配水溶液, 其主要成分包括: NaHCO_3 2.5 g/L, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.1 g/L, KCl 0.1 g/L, NH_4Cl 1.5 g/L, NaH_2PO_4 0.6 g/L, NaCl 0.1 g/L, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.1 g/L, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.1 g/L 以及少量的微量元素、维生素等^[11]. 培养过程, 采用磁力搅拌器连续搅拌.

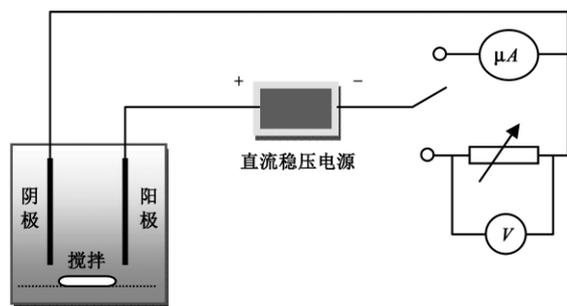


图 2 试验系统及内阻测定原理图

Fig. 2 Diagram of the reaction and test system

2.2 内阻测试方法

系统内阻的测定是通过测定外电路电阻改变时分配在外阻两端的电压 U , 并以公式 $I = U/R_{\text{ext}}$ 计算不同外阻下的电流 I , 通过 $U-I$ 曲线的斜率即可得到反应系统的内阻值.

内阻的具体测定步骤如下: 将日常运行电路替代为内阻测定电路 (见图 2), 调节可变电阻箱电阻为 90 Ω (或另行指定) 稳定 5 min 后开始用万用表测量并自动记录外电阻两端的电压, 记录频率为 1 次/s; 以确定的步长 (10 Ω) 不断减小电阻箱的电阻, 每次调节后稳定 1 min. 根据测量的电压计算测试电路的电流, 并绘制极化电压-电流曲线, 通过线性拟合, 得到系统内阻.

测定一次内阻需要包括初始阻值在内的 6 组外电

阻及其对应的电压数据, 一次完整的测量用时 10 min.

2.3 主要仪表及性能

① VICTOR98A 数字万用表, 深圳市胜利高电子科技有限公司. 直流 400.0 mV 量程下分辨率为 0.1 mV, 精确度 0.2% + (4); 直流 4 000 μA 量程下分辨率为 0.1 μA, 精确度为 0.2% + (4). 深圳市胜利高电子科技有限公司; ② 73401 型数字万用表, 日本横河电机有限公司; ③ FE20 型 pH 计, 梅特勒-托利多仪器 (上海) 有限公司; ④ 218 型 Ag/AgCl 电极 (饱和 KCl) 25℃ 下标准电位为 (197 ± 3) mV, 上海伟业仪器厂; ⑤ ZX21 型可变电阻箱, 天水长城电工仪器有限公司; ⑥ B4-1A 型磁力搅拌器, 上海司乐仪器有限公司.

3 结果与讨论

3.1 快速测定方法在系统内阻测定中的表现

对处于稳定运行阶段的反应器依照前文所述的方法进行内阻测量. 外电阻的初始值为 90 Ω, 电阻调节步长 10 Ω. 以测定的电压和依据欧姆定律计算得到的电流作 $U-I$ 极化曲线, 并进行线性拟合, 结果如图 3 所示. 拟合直线斜率的绝对值即为反应器的内阻.

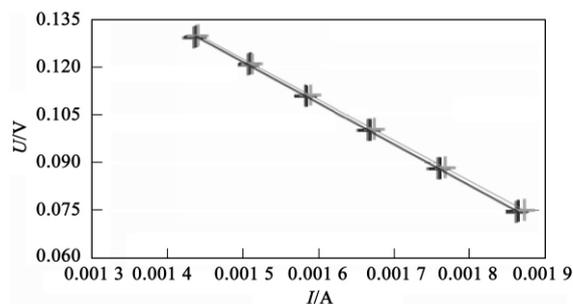


图 3 内阻测定实验 $U-I$ 曲线

Fig. 3 $U-I$ polarization curves during internal resistance test

为评价快速测定方法的可靠性, 研究中对系统内阻的多组测量数据进行了比较, 考察了不同次测量结果之间的一致性以及拟合过程的相关性. 在每组测定之后、下一组测定之前, 反应器以日常运行条件下的外阻运行 10 min (单次内阻的测量用时), 以保持相同的初始测试条件, 测定结果如表 1 所示. 可以发现, 在拟合过程中, 测得的 $U-I$ 数据普遍保持了良好的线性相关性, 3 组数据的线性相关系数都在 0.999 以上; 同时测定结果也保持了较好的一致性, 3 次测定值分别为 128.7、129.5 和 127.4 Ω, 标准偏差仅为 0.87, 表明该快速测定方法具有良好的精密度和可靠性.

表 1 3 次测定的内阻值及线性相关系数

项目	第 1 组	第 2 组	第 3 组	平均值
内阻 Ω	128.7	129.5	127.4	128.5
R^2	0.999	0.999	0.999	0.999

按照上述方法,系统内阻的单次测定用时仅为 10 min 左右;同时在内阻测定结束 10 min 后,系统电流的大小与内阻测定前的值(1370 μA)相差不超过 1.5% (20 μA),表明本方法在对反应器内阻进行快速测定的同时,可以有效控制测定过程对反应器运行状态的干扰。

3.2 稳定时间对测定结果的影响

在反应器内阻的测定过程中,改变外电阻后,电阻箱两端电压在瞬间突变之后,会接着经历一个先快速后缓慢的变化过程,如图 4 所示.确定内阻测定过程中外阻调节后的稳定时间,就是选择改变外阻多长时间后的电压作为该外电阻阻值下的电压值.对于这一问题,国内外的研究人员进行了不同程度的研究和报道^[9,10,12].

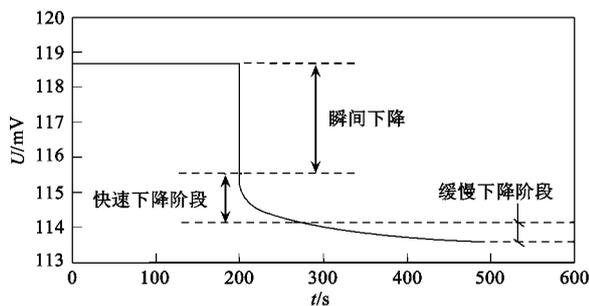


图 4 改变外阻后电压稳定过程

Fig. 4 Voltage stabilization process after external resistance adjustment

由于试验装置的结构不同,搅拌方式及搅拌效率不同,因此不同内阻测定过程最优稳定时间也存在差异^[13].由图 4 可以发现,在本实验中,外电阻调节后电阻箱两端电压的快速变化过程很快结束(60 s 内由 115.7 mV 下降为 114.2 mV),进入持续时间较长的缓慢变化过程.为研究不同稳定时间对反应器内阻快速测定方法实验结果的影响,分别使用外电阻调节 1、2 及 5 min 后的电压数据进行反应器内阻的计算,结果见表 2.可以发现,在电压缓慢变化阶段,不同稳定时间计算得到的内阻值差距不大,其中稳定时间 1 min 和 2 min 条件下,内阻值相差仅为 2 Ω .

表 2 不同稳定时间条件下得到的内阻值

稳定时间 /min	1	2	5
内阻值 / Ω	149.54	151.59	152.7

在调节外电阻、减小外电路负载的瞬间,反应系统总电阻下降,外加电压在系统各部分之间进行重新分配,从而引起测定电压的瞬间下降.系统总电阻下降使输出电流增加,反应器阴、阳极表面的电极反应瞬间同步加速,导致电极表面反应物的快速消耗和生成物的急剧累积,使扩散层内物质的供给和消耗失衡.阴阳极表面附近传质过程重新达到稳态是反应电流趋向稳定的重要前提.

在图 4 所示电压缓慢下降阶段,选取不同时刻的数据进行内阻计算,其结果相差不大.一方面的原因可能是在缓慢下降阶段,电压随时间的变化不是太大;另一方面,由于外电阻的整体调节范围很窄,在这一范围内每次改变相同的阻值,对反应器的冲击相对一致,其电压下降曲线也是平行的,因此在电压缓慢下降阶段,稳定时间为 1 min 或 2 min,其内阻计算结果相差不大.作为对一种快速测定内阻的方法,笔者在多数实验中选择稳定时间为 1 min.

3.3 外阻调节步长对实验结果的影响

由于更小的外阻调节步长可以有效减小内阻测定过程对反应器运行状态的影响,并缩短测定电压的稳定时间,实验中考察了 10、5 和 2 Ω 这 3 种不同调节步长条件下的内阻测定结果,并研究了减小外阻调节步长对测定数据准确性、可靠性造成影响的程度.

图 5 为在不同调节步长条件下外电路电压的变化曲线.在 200 s 处,分别以 10、5 和 2 Ω 的步长减小测试电路外接电阻箱的阻值一次,使用数字万用表以 1 次/s 的速度记录阻值变化前后的电压.从图 5 中曲线可以发现步长为 2 Ω 的电压快速下降阶段最短,步长 5 Ω 次之,步长 10 Ω 最长.可以推断与 10 Ω 的步长相比,在选用阻值较小的步长进行内阻测量时,稳定时间可以缩短.

当反应器电流输出稳定后,分别以步长 10、5、2 Ω 对反应器的内阻进行测定,三组实验中电阻箱的初始阻值分别为 90、95 和 98 Ω .实验数据进行拟合的结果如图 6 所示.通过计算得到的反应器内阻值分别为 182.3、185.7 和 207.8 Ω ,对应的拟合直线 R^2 值分别为 0.999、0.996 和 0.992.可以看出 3 个内阻值之间表现出显著的差异,尤其是步长为 2

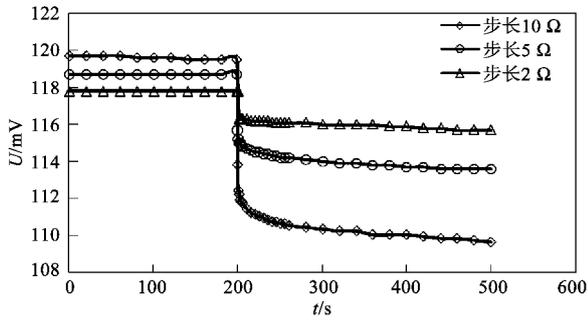


图 5 步长对稳定时间的影响
Fig. 5 Influence of step length on voltage stabilization time

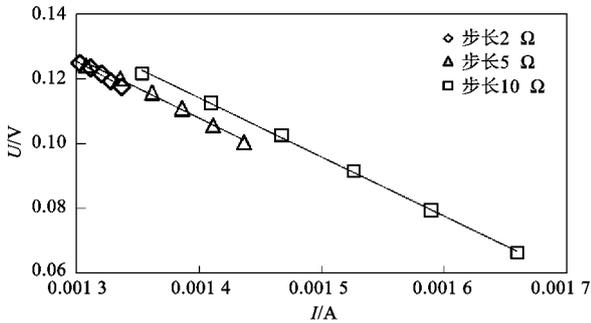


图 6 不同外阻调节步长下的 $U-I$ 曲线
Fig. 6 $U-I$ curves under different R_{ext} adjustment step length

Ω 时, 测定结果与前两组相差 20Ω 以上, 相对偏差超过 10% . 这表明在内阻的快速测定方法中外电阻的调节步长对于测量结果的准确性具有显著的影响. 这一现象主要是由实验中所用万用表的测量精度和分辨率的不足导致.

为实现内阻的快速测定, 本方法将外电阻调节范围控制在一个非常小的尺度上 (几十 Ω). 每变化一个步长前后所测定电压的差值 ($\Delta U = U_{后} - U_{前}$) 很小, 并且随着步长变小而减小. 在相同的万用表测量精度和分辨率时, 步长越小, 则电压测量结果的相对误差越大. 由于内阻值可表示为^[10, 13]:

$$R_{int} = -\Delta U / \Delta I \quad (3)$$

因此随着外电阻调节步长减小, 实验测得的内阻值的误差也越大. 更换精度更高的万用表可以在一定程度上解决这一问题, 但同时万用表的价格也将变得昂贵.

从上文的数据看, 在步长为 10Ω 的条件下对系统内阻进行多次平行测定, 其结果显示出良好的一致性, 在通常情况下足以满足实验精度的要求.

对于不同的反应系统, 其最优调节步长可能是不同的, 需要根据实际情况分别予以确定. 其确定过

程需要考虑 2 个方面的问题: 首先, 在该调节步长下进行内阻测试会不会对反应系统的运行状态产生大的扰动, 为了使扰动控制在可承受范围之内, 该调节步长在数值上应该相对较小; 其次, 减小调节步长将导致测试结果误差增大, 方法的可靠性下降, 因此步长的选择需要进行方法可靠性的检验.

为了确定合适的步长, 在研究中设计了以下步骤: ①选择任一步长 (一般可以选择 10Ω), 考察在该步长下的内阻测定结果, 是否会因万用表的分辨率而产生超出承受范围的误差, 如果误差在允许的范围, 直接采用该步长进入下一步骤或进一步减小该步长重新进行误差检查; ②考察在该步长下进行的内阻测定, 是否会对反应系统的运行状态产生显著的扰动, 如果冲击明显, 则需返回上一步骤进一步减小步长或选用更高精密度的测量设备, 直至扰动控制在可承受范围以内. 这里的承受范围, 与研究对象的历时是密切相关的; 如果研究对象是持续几十小时的变化过程, 那么几分钟内可以恢复的扰动显然是允许的. 对于步骤①中误差的考察, 除了传统的多次测定计算标准偏差的方法之外, 研究中还采用了一种较为简单的方法: 在万用表读数的最后一位有效数字上增加一个单位或减小一个单位, 通过比较由修改后数据得到的内阻值和由原始数据得到内阻值的差异, 确定该步长是否符合要求.

3.4 内阻快速测定方法的应用

建立反应器内阻的快速测定方法, 其中一个重要目的就是能够实时监测反应器的内部反应阻力在某一运行阶段的变化历程或对某一操作条件发生改变的响应. 图 7 为阳极微生物膜重生过程中反应器内阻随时间变化的曲线. 在本实验中, 表面微生物膜被清洗后的阳极被重新装配到反应器中, 用于观察需要多长时间才能在其表面重新形成一层产电微生物膜. 图 7 中的数据分别是微生物膜清洗后 18、42、

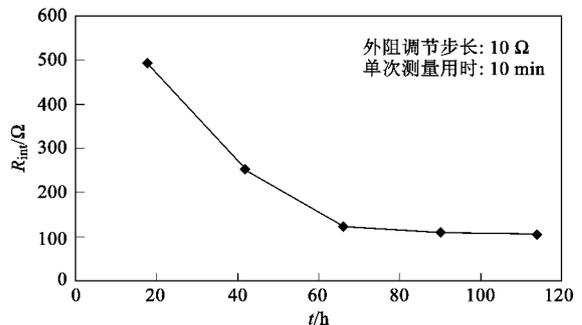


图 7 微生物膜重生过程反应器内阻变化曲线
Fig. 7 R_{int} values during microorganism membrane rebuilding process

66、90 和 116 h 测得的反应器内阻。可以看出,随着时间的延续,反应器内阻不断减小,显示微生物正逐渐负载在反应器阳极的表面上。随着微生物在阳极的不断负载,阳极发生电子转移反应的活化阻力不断减小,从而造成反应器整体内阻的下降。

4 结论

(1) 通过将测定过程中外电阻的调节范围控制在 40~90 Ω , 稳定时间 1 min, 调节步长 10 Ω , 可以快速、可靠的对生物产电反应系统的内阻进行测量, 最短测定时间 10 min。同时本方法能有效减小测定过程对反应器运行状态的干扰, 测定前后反应系统电流的相对差值不超过 1.5%。

(2) 在内阻测定过程中, 随着外电阻的改变, 测定电压会经历一个先快后慢的稳定过程。这一过程是电极表面扩散层内的传质重新达到稳态的过程。在测定电压的缓慢下降阶段, 选取不同时刻的电压进行内阻计算, 其结果相差不大。作为对一种快速测定方法, 本研究将稳定时间选取 1 min。

(3) 虽然减小外阻的调节步长可以有效降低测定过程对反应器运行状态的干扰, 并可进一步缩短稳定时间, 但受所用万用表的测量精度和分辨率的限制, 过小的调节步长反而会对测定结果的可靠性和准确性造成不利影响。

参考文献:

- [1] Lovley D R. Bug juice: harvesting electricity with microorganisms [J]. *Nat Rev Microbiol* 2006 **4**: 497-508.
- [2] Liu H, Grot S, Logan B E. Electrochemically assisted microbial production of hydrogen from acetate [J]. *Environ Sci Technol*, 2005 **39**(11): 4317-4320.
- [3] 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**(2): 658-662.
- [4] Hoogers G. Fuel cell technology handbook [M]. Boca Raton: CRC Press 2003.
- [5] He Z, Wagner N, Minteer S D, *et al.* An upflow microbial fuel cell with an interior cathode: assessment of the internal resistance by impedance spectroscopy [J]. *Environ Sci Technol*, 2006 **40**(17): 5212-5217.
- [6] Aelterman P, Rabaey K, Boon N, *et al.* Continuous electricity generation at high voltages and currents using stacked microbial fuel cells [J]. *Environ Sci Technol* 2006 **40**(10): 3388-3394.
- [7] Ringeisen B R, Henderson E, Wu P K, *et al.* High power density from a miniature microbial fuel cell using *Shewanella oneidensis* DSP10 [J]. *Environ Sci Technol* 2006 **40**(8): 2629-2634.
- [8] Fan Y, Hu H, Liu H. Sustainable power generation in microbial fuel cells using bicarbonate buffer and proton transfer mechanisms [J]. *Environ Sci Technol* 2007 **41**(23): 8154-8158.
- [9] 梁鹏, 范明志, 曹效鑫, 等. 微生物燃料电池表面内阻的构成和测量 [J]. *环境科学* 2007 **28**(8): 1894-1898.
- [10] Fan Y, Sharbrough E, Liu H. Quantification of the internal resistance distribution of microbial fuel cells [J]. *Environ Sci Technol* 2008 **42**(21): 8101-8107.
- [11] Lovley D R, Phillips E J P. Organic matter mineralization with reduction of ferric iron in anaerobic sediments [J]. *Appl Environ Microbiol*, 1986 **51**(4): 683-689.
- [12] Menicucci J, Beyenal H, Marsili E, *et al.* Procedure for determining maximum sustainable power generated by microbial fuel cells [J]. *Environ Sci Technol* 2006 **40**(3): 1062-1068.
- [13] Logan B E, Hamelers B, Rozendal R, *et al.* Microbial fuel cells: methodology and technology [J]. *Environ Sci Technol*, 2006 **40**(17): 5181-5192.