

氧化还原导电水凝胶制备及其在微生物燃料电池的应用

王凯鹏, 陈胜利*

(武汉大学化学与分子科学学院, 湖北 武汉 430072)

摘要: 微生物细胞与微生物燃料电池阳极之间的电子传递效率是影响产电性能的关键因素. 借助阳极修饰可以促进电子转移速率, 提高电池的性能. 本文合成了一种以聚 4-乙烯基吡啶为骨架, 中性红单体为氧化还原活性中心、具有良好导电性和生物兼容性的氧化还原水凝胶材料. 其中通过共价键合固定氧化还原中介体, 避免了对外界环境的二次污染. 以该材料修饰碳纸作为阳极组装电池, 实验表明经过修饰的生物阳极驯化周期缩短, 阳极电势更接近 NADH/NAD 的平衡电位. 该电池的功率密度较未修饰的电极的电池有明显的提高.

关键词: 微生物燃料电池; 阳极修饰; 水凝胶; 氧化还原中介体

中图分类号: O646

文献标识码: A

微生物燃料电池 (Microbial fuel cell, MFC) 是利用微生物作为反应主体, 将燃料 (有机物质) 的化学能直接转化为电能的一种装置, 它可以利用废水产生电能, 且不排放污染物, 作为一类理想的新型清洁能源已成为科学家的研究热点^[1-3]. 从 MFC 的产电机理来看, 阳极同时是产电微生物附着的载体, 不仅决定了产电微生物的附着量, 还影响电子从微生物向阳极的传递, 这对提高 MFC 产电性能至关重要^[4-5]. 提高 MFC 阳极效率最有效的途径就是在阳极腔体中加入氧化还原中介体, 以加快电子从细菌向电极传递的速率, 从而提高 MFC 产电效率^[6-7]. 尽管中介体的加入可以大幅提高阳极效率, 但是由于它是以游离态形式存在, 会在消耗有机物质的同时对水体环境造成二次污染, 所以能否将中介体固定在电极上是解决这一问题的关键. 本文借鉴酶传感器的制备思路^[8-10], 合成了一种具有氧化还原活性的导电水凝胶材料, 以其修饰电极并组装电池, 目的在于提高微生物燃料电池的产电效率.

1 实验

1.1 实验材料及仪器设备

材料: 聚 4-乙烯基吡啶 (AR), β -溴己酸 (AR), 中性红 (AR), 氯化亚砷 (AR), 乙酸乙酯 (AR), 三乙胺 (AR), 乙醚 (AR), 甲醇 (AR), 氢氧化钾 (AR), DMF (AR), 乙酸钠 (AR), 氯化铵 (AR), 氯化钾 (AR), 磷酸二氢钠 (AR), 磷酸氢二钠 (AR), 碳纸.

仪器设备: BTS 电池测试系统 (深圳新威尔), 核磁共振波谱仪 (Mercury VX-300 300 MHz), chi660b (上海辰华)

1.2 水凝胶的制备及表征

参照酶传感器的制作方法^[11], 设计以聚 4-乙烯基吡啶为骨架, 中性红单体为氧化还原活性中心导电性水凝胶的合成路线, 如图 1 所示.

实验步骤: 将聚 4-乙烯基吡啶和 6-溴己酸溶解于 DMF, 90 °C 下回流搅拌 24 h, 随后待溶液冷却至室温再缓慢倒入高速搅拌的乙酸乙酯溶液中生成沉淀. 将沉淀物溶解于甲醇, 旋蒸浓缩后倒入高速搅拌的乙醚中, 真空过滤得到中间反应产物 A. 接着进行酰氯、酰胺反应, 得其最终产物 B, 并由 ¹H-NMR 表征.

收稿日期: 2009-10-27, 修订日期: 2009-12-08 * 通讯作者: Tel: (86-27) 68754693, E-mail: slchen@whu.edu.cn

国家自然科学基金 (20676108) 资助

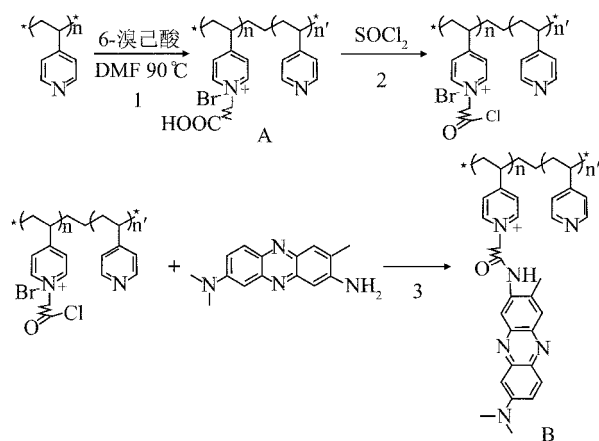


图 1 水凝胶合成路线图

Fig. 1 Synthesis route chart of the hydrogel synthesis

1.3 中性红单体及导电水凝胶的电化学性能测试

1) 用裸玻碳电极在中性红溶液中作 CV 扫描, 电势扫描区间 $-0.8 \sim 0.4$ V. 溶液组成 $2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 中性红单体 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $\text{pH} = 6$ 的磷酸盐缓冲溶液、 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KNO}_3$.

2) 将合成的水凝胶溶解于 DMF, 配置成浓度为 $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液. 用微量进样器取其 $10 \mu\text{L}$ 均匀地涂在玻碳电极表面, 在 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 pH 为 7 的磷酸盐缓冲溶液中作 CV 扫描, 电势扫描区间 $-0.8 \sim 0.4$ V, 扫速 $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

1.4 经水凝胶修饰的 MFC 的驯化及产电性能

培养液的配制: NH_4Cl $0.31 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$; KCl $0.13 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$; $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ $2.75 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$; $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $4.22 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. 碳源选用乙酸钠, 浓度按不同实验要求配加.

驯化方式: 初始运行采用间歇流培养方式, 培养温度为 30°C , 培养液 pH 为 $6.0 \sim 6.5$. 当系统进入较为明显的产电阶段后, 开始转为连续流培养方式, 水力停留时间为 $25 \sim 30 \text{ h}$, 培养温度为仍为 30°C .

产电性能: 由电池测试系统记录电池的阳极电势、开路电势以及输出电压, 将采集的数据换算电流及功率密度.

2 结果与讨论

2.1 水凝胶的表征

图 2、图 3 分别为反应中间产物 A 和水凝胶 B

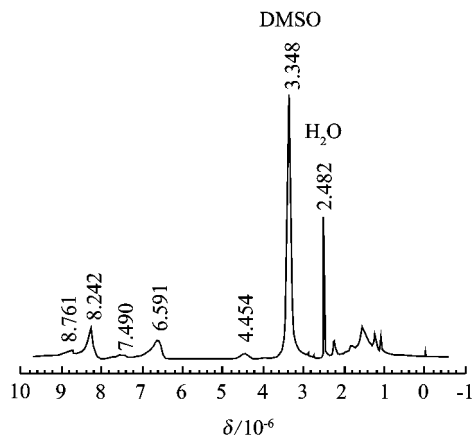


图 2 反应中间产物 A 的 H-NMR 图谱

Fig. 2 H-NMR of the reaction intermediate A

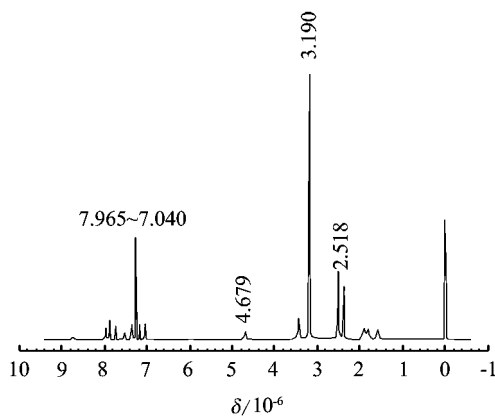


图 3 水凝胶 B 的 H-NMR 图谱

Fig. 3 H-NMR of the hydrogel B

的 H-NMR 图谱.

据图 2 反应中间产物 A, 其 H-NMR (300 MHz , $\text{DMSO}-d_6$) 出现 $\delta 8.761$ (s 6.8H) $\delta 8.242$ (s 40.3H) $\delta 7.490$ (s 6.9H) $\delta 6.591$ (s 38.1H) $\delta 4.454$ (s 5H) $\delta 1 \sim 2.4$ (m 99.8H), 各谱峰与文献基本一致^[11]. 而对水凝胶 B, 其 H-NMR (300 MHz , $\text{DMSO}-d_6$) 有 $\delta 7.965$ (d, 1H), $\delta 7.725$ (s, 1H) $\delta 7.338$ (s 6.8H) $\delta 7.259$ (s 6.8H) $\delta 7.180$ (s 6.8H) $\delta 7.040$ (s 6.8H) $\delta 2.518$ (d 6.8H) $\delta 3.190$ (t 6.8H) 等谱峰也与中性红的特征氢谱峰值相近. 另外, 中性红单体中氨基的氢谱峰位于 $\delta 4.26$ (s 2H), 而图 3 中却偏移到 $\delta 4.679$, 表明 $-\text{NH}_2$ 与 $-\text{COOH}$ 发生了酰胺化反应. 此外加入重水后的核磁图谱发现位于 $\delta 4.679$ 的氢谱峰消失, 说明该处的 H 为 N—H 活性氢, 这一结果进一步证明了酰胺反应的发生. 从以上结果看, 本文设计的反应路线是可行的, 反应终产物的化学结构

与期望得到的相一致.

2.2 水凝胶的电化学性能

将合成的水凝胶溶解于 DMF 中并配置成浓度为 $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液, 取其 $10 \text{ } \mu\text{L}$ 修饰玻碳电极, 然后在 pH 为 7 的磷酸盐缓冲溶液中作循环伏安扫描. 图 4 是水凝胶与中性红单体的 CV 曲线比较.

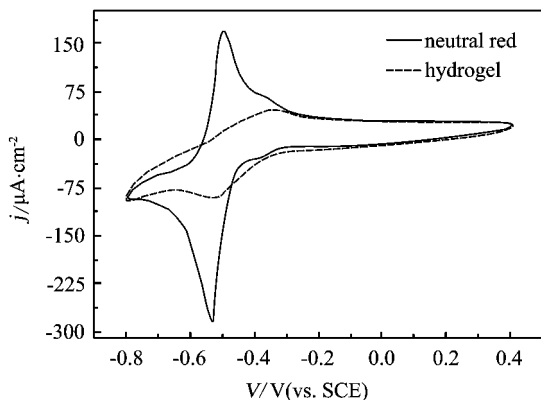


图 4 水凝胶与中性红单体的循环伏安曲线比较

Fig. 4 Comparison of the cyclic voltammograms between hydrogel and neutral red

如图, 水凝胶的 CV 曲线明显出现一对较为可逆的氧化还原峰, 表明该水凝胶也具有氧化还原活性, 但与中性红单体相比, 则有较大差异. 首先是前者峰电流小, 这可能是由于修饰在电极表面的水凝胶所含中性红基团数量较少所致. 其次是水凝胶的还原峰电位比中性红单体的有小幅正移 ($<10 \text{ mV}$), 而氧化峰电位则大幅正移 (约 130 mV), 说明前者须在较高电位下才能被氧化, 其氧化还原可逆性变差. 由于二者的还原峰起峰电位相一致, 且在整个扫描区间内没有出现与其他氧化还原电对相对应的 O/R 峰, 故可以确定水凝胶的氧化还原活性是由中性红基团表现的. 但为什么它的可逆性又变差呢? 究其原因当与它们的化学结构有关. 即如图 5 所示, 中性红单体具有的氧化还原活性主要来自氮杂苯环中两个 N 上孤对电子的得失; 但在水凝胶中, 中性红基团是通过酰胺键链接的, 而酰胺键中羰基是一个很强的吸电子基团, 它对氮杂苯环中 N 上的孤对电子具有较强的吸引, 以致较难被氧化. 尽管此水凝胶的氧化还原活性由于结构原因变差, 但其氧化还原电位基本与 NADH/NAD 相匹配, 依然可以作为微生物

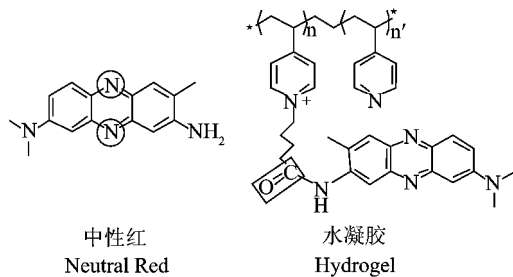


图 5 中性红与水凝胶的化学结构式

Fig. 5 The chemical structure of neutral red and hydrogel

燃料电池中细菌阳极的氧化还原中介体.

2.3 微生物燃料电池的驯化及电性能

分别用经水凝胶修饰和未经修饰的碳纸作阳极组装电池, 在 $1 \text{ k}\Omega$ 恒电阻体系及相同的驯化条件下测定电池于驯化过程产电性能.

图 6、图 7 分别示出在驯化阶段 MFC 的阳极电势与输出电压变化. 由图可见, 经过一段时间的驯化, 经水凝胶修饰的 MFC 和阳极未经修饰的

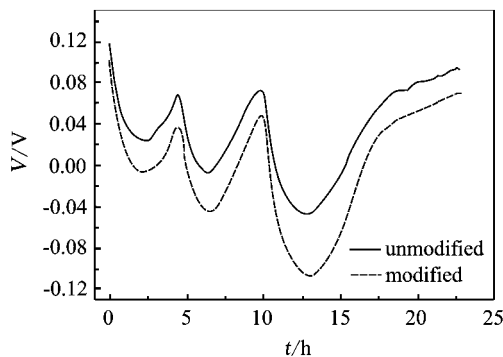


图 6 MFC 驯化阶段阳极电势

Fig. 6 Anode potential of the MFC variations during acclimation

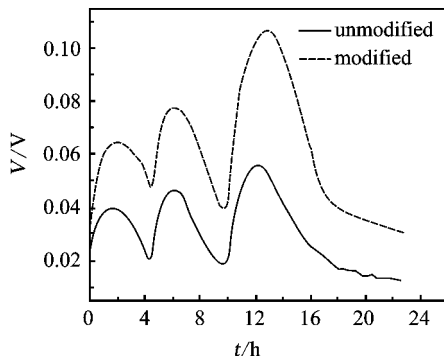


图 7 MFC 驯化阶段输出电压

Fig. 7 Output voltage of the MFC as a function of time during acclimation

MFC 先后出现了较为明显的放电迹象. 随着驯化的运行, 电池的阴极电势趋于稳定, 而阳极电势则随着每次新鲜培养液的加入负移, 并逐步接近 NADH/NAD 的平衡电位. 输出电压也随着阳极电势的负移而增高, 在恒电阻体系中, MFC 的电流也随着驯化过程的进行而不断增大. 由于最先出现放电迹象, 在相同的驯化周期内, 经水凝胶修饰的 MFC 的阳极电势比未经修饰的负, 输出电压比未经修饰的高.

经过一段时间的驯化, 两个电池都进入了稳定产电阶段, 且在一次投加新鲜培养液后出现持续较长时间的放电平台, 如图 8 和图 9 所示.

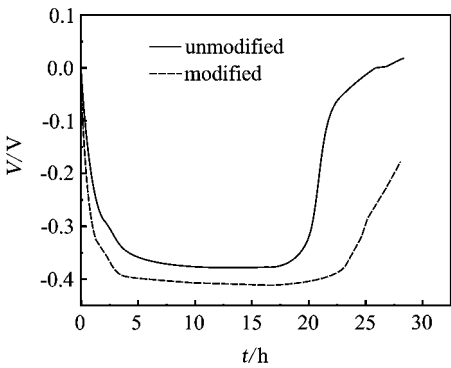


图 8 稳定产电阶段 MFC 阳极电势

Fig. 8 Anode potential of the MFC in stable electricity generation period

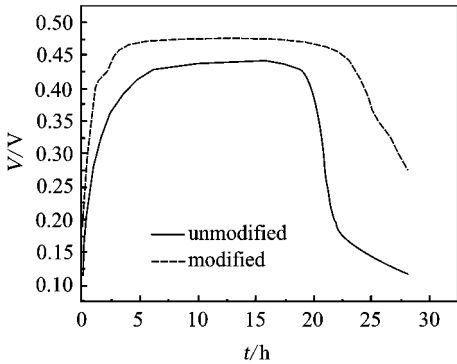


图 9 稳定产电阶段 MFC 输出电压

Fig. 9 Output voltage of the MFC in stable electricity generation period

在进入稳定放电平台后, 上述两种电池的阳极电势和输出电压均能在较长的时间内稳定维持于一定的水平. 从图 8 和图 9 可以明显看到, 经水凝胶修饰的阳极电势比未经修饰的更接近于 NADH/NAD 的平衡电位, 这说明本文合成的水凝

胶对提高阳极效率确实起到一定的作用. 由于中性红基团的电位更接近于 NADH/NAD 的平衡电位, 故经修饰的阳极能够接受细菌细胞外膜电位更负的电子.

应当指出水凝胶骨架是疏水的, 而氧化还原活性中心是亲水的, 在溶液中水凝胶吸水膨胀, 处于水溶膨胀状态下借助自身的电子交换展现出传导电子的能力. 当水凝胶膨胀后, 聚 4-乙烯基吡啶的骨架被撑开, β -溴己酸侧链就能够在其中自由摆动, 由于声子辅助隧穿效应, 氧化还原活性中心在马库斯理论限定距离内发生碰撞. 一旦中性红基团得到细胞外膜电子, 在马库斯效应下会与其邻近的另一个中性红基团发生碰撞, 从而形成水凝胶中电子的传递. 这种结构特性不但加强了电子的传递速率, 也增加了电子的传递数量. 水凝胶膨胀后形成空间网状结构, 这无疑增大了电极的表面积, 同时细菌细胞也可以进入到水凝胶的网状空间中, 使更多的细菌与氧化还原活性中心接触, 从而使电极能够捕获更多的细胞外膜电子. 正是基于水凝胶的这种优良结构, 才使得阳极修饰的 MFC 具有较高的产电性能, 经计算其最高功率密度达到 550 mW/m^2 , 相比未经修饰 MFC 的功率密度提高了约 15%.

3 结 论

1) 设计的水凝胶合成路线是可行的, 反应条件温和, 反应产物较纯且产率较高. 经 $^1\text{H-NMR}$ 验证, 合成的水凝胶化学结构与期望的相一致.

2) 合成的水凝胶具有一定的氧化还原活性, 其氧化还原活性乃是由内部中性红基团表现出来. 由于化学结构中酰胺键羰基的吸电子影响, 导致水凝胶的氧化还原活性变差, 但不影响它作为中介体的应用.

3) 阳极经水凝胶修饰的 MFC 在较短的驯化时间内就可以出现放电迹象, 并且该阳极电势能够迅速的达到最优水平, 更接近于 NADH/NAD 的平衡电位. 水凝胶对阳极的优化主要归功于其优良的结构, 水凝胶遇水膨胀, 增加了中性红基团的碰撞频率, 从而加强了电子传递速率; 膨胀后的空间网状结构增大了细菌与中性红基团的接触几率, 使电极能够捕获更多的外膜电子.

参考文献 (References) :

[1] Park D H Zeikus J G. Improved fuel cell and electrode

- designs for producing electricity from microbial degradation [J]. *Biotechnol Bioeng* 2003 ,81:348-355.
- [2] Gil G C ,Chang I S ,Kim B H ,et al. Operational parameters affecting the performance of a mediator-less microbial fuel cell [J]. *Biosens Bioelectron* 2003 ,18:327-334.
- [3] Logan B E ,Regan J M. Feature article: microbial fuel cells—challenges and applications [J]. *Environ Sci Technol* 2006 ,40(17):5172-5180.
- [4] Bond D R ,Lovley D R. Electricity production by *Geobacter sulfurreducens* attached to electrodes [J]. *Appl Environ Microbiol* 2003 ,69:1548-1555.
- [5] Reguera G ,McCarthy K D ,Mehta T ,et al. Extracellular electron transfer via microbial nanowires [J]. *Nature* , 2005 ,435:1098-1101.
- [6] Uwe Schroder. Anodic electron transfer mechanisms in microbial fuel cells and their energy efficiency [J]. *Phys Chem Chem Phys* 2007 ,9:2619-2629.
- [7] Pham T H ,Aelterman P ,Verstraete W. Bioanode performance in bioelectrochemical systems: recent improvements and prospects [J]. *Trends in Biotechnology* , 2009 ,27:168-178.
- [8] Aoki A ,Heller A. Electron diffusion coefficients in hydrogels formed of cross-linked redox polymers [J]. *J Phys Chem* ,1993 ,97:11014-11019.
- [9] Mano N ,Mao F ,Heller A. On the parameters affecting the characteristics of the "wired" glucose oxidase anode [J]. *J Electroanal Chem* 2005 ,574:347-357.
- [10] Mano N ,Soukharev V ,Heller A. A laccase-wiring redox hydrogel for efficient catalysis of O_2 electroreduction [J]. *J Phys Chem B* 2006 ,110:11180-11187.
- [11] Mao F ,Mano N ,Heller A. Long tethers binding redox centers to polymer backbones enhance electron transport in enzyme "Wiring" hydrogels [J]. *J Am Chem Soc* 2003 ,125:4951-4957.

The Synthesise of Electron-conducting Redox Hydrogel and Its Application in Microbial Fuel Cell

WANG Kai-peng , CHEN Sheng-li*

(*College of Chemistry and Molecular Sciences , Wuhan University , Wuhan 730042 , Hubei , China*)

Abstract: Efficient electron transfer between the microbe and the anode is key for the electricity generation in Microbial fuel cell (MFC). Through the modification of anode ,the rate of electron transfer can be accelerated , therefore the performance of MFC can be enhanced. In this paper ,we report the synthesis of a type of electron-conducting and bio-compatible redox hydrogel and its application. The hydrogel consists of poly(4-vinylpyridine) as backbone and neutral red as the redox center. By immobiliazing neutral red on the backbone through covalent bond ,the secondary contamination due to the soluble redox mediator to external environment can be prevented. MFCs using the hydrogel-modified carbon anode significantly exhibit shorter acclimation period ,and the anode potential is closer to the equilibrium potential of NADH/NAD ,which result in higher power density.

Key words: microbial fuel cell; anode modification; hydrogel; redox mediator