

微生物阳极燃料电池极性反转现象研究

张恩仁*, 牛俊乐, 刘 雷, 刁国旺

(扬州大学 江苏省环境材料与环境工程重点实验室, 化学化工学院, 江苏 扬州 225002)

摘要: 本文在构建微生物阳极燃料电池系统的基础上,研究了微生物燃料电池(MFC)极性反转现象. 实验表明,由活性污泥混合菌源接种的微生物阳极在电极表面形成电化学生物膜,但平行构建的微生物阳极燃料电池系统在内阻、输出电压和放电时长等方面存在着不同程度的差异. 在串联微生物燃料电池组中,放电操作会导致性能较差的微生物单电池首先出现极性反转. 电极电势测量表明,较高的放电电流使微生物阳极电势迅速正移,导致电池系统出现极性反转. 在室温范围内,温度升高可使 MFC 承受较高的放电电流,不易发生极化. 燃料物质缺乏时,MFC 易发生极性反转,但过高的电流仍能使燃料物质充分的 MFC 出现极性反转. MFC 极性反转会对微生物阳极性能造成影响. 极性反转时间较短(<5 min),对微生物阳极影响不大,但延长极性反转时间,会导致微生物阳极性能下降.

关键词: 微生物阳极燃料电池;极性反转;阳极易化

中图分类号: O646.1+7

文献标识码: A

微生物燃料电池(Microbial Fuel Cell, MFC)利用某些具有电催化活性的细菌催化电极反应,将来源广泛的生物可降解物直接转化为电能,该类电池兼有除污和发电双重功能,受到国内外研究者关注^[1-4]. 近年来,相关研究工作迅速推动着 MFC 技术发展,使电池系统的功率密度从 10 年前不足 $0.1 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-2}$ 的水平提高了近 4 个数量级^[5-11]. 但是,目前相关研究主要集中于单节 MFC 系统,而对 MFC 电池组的研究涉及较少. 单节 MFC 系统的输出电压较低,要真正将 MFC 技术推向实际应用,需要将 MFC 系统串联成电池组,才能获得可满足实际应用的电压. 在研究串联 MFC 电池组时, Aelterman 等发现,电池组的某些单电池在工作电流较大时会出现极性反转现象^[12],即单电池的正、负极的极性会出现反转,使单电池的输出电压变为负值,这降低了电池组的输出电压,成为电池组工作的不利环节,但作者并未对其原因作深入探讨^[13]. Oh 等认为,阳极室中燃料物质缺乏是导致极性反转的主要原因^[14]. 陈禧等指出,串联 MFC 电池组中各单电池产生和消耗电子的不平衡性是极性反转的直接原因^[14]. 目前有关 MFC 极性反转现象的研

究报导非常有限,尚缺乏对串联 MFC 电池组单电池极性反转原因的统一认识.

本文在构建 MFC 及其串联电池组的基础上,着重研究 MFC 的极性反转现象. 通过测量和分析 MFC 在可控放电过程中输出电压及电极电势的变化,对 MFC 产生极性反转的原因进行探讨,并研究极性反转对 MFC 产电性能的影响.

1 实 验

1.1 实验装置及材料

双室微生物燃料电池装置按图 1 所示的方式进行组装. 阳极室为 150 mL 两端开口的玻璃瓶,其中底端口装配直径为 3 cm 的阳离子交换膜,顶部端口密封. 阳极为 $3 \text{ cm} \times 4 \text{ cm}$ 碳布 (H2315, 德国 Freudenberg 公司),碳布与铜导线之间用导电银胶固定连接后,用环氧树脂密封连接处金属部分. 组装成的阳极室可整体在 $121 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 下灭菌后使用. 阴极室为 800 mL 烧杯,阴极为 $20 \text{ cm} \times 10 \text{ cm}$ 碳布. 阳极室整体转入阴极室中,碳布阴极围绕阳极室布设.

实验中使用的阳极溶液为去离子水配制的模拟污水,其中无机盐成分为: $2.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaHCO}_3$ 、 0.1

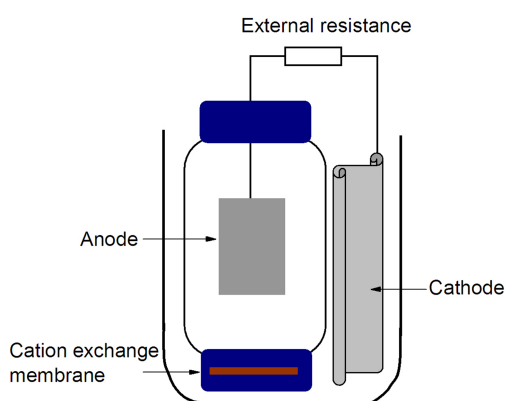


图1 微生物燃料电池装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the microbial fuel cell installation

$\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ KCl、 $1.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ NH_4Cl 、 $0.6 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $0.1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl、 $0.1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $0.1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $0.005 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $0.001 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{NaMoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. 模拟污水中另加入 $0.05 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 酵母汁作为细菌生成因子,加入 $4.1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 醋酸钠用作有机燃料物质. 阴极室中加入 400 mL $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 溶液作为阴极液.

阳极细菌接种物取自一个长期运行的微生物燃料电池阳极混合菌悬液(该电池最初是用污水处理厂活性污泥接种启动的),按 1:10 的接种量接种到本实验电池阳极室中启动电池. 电池启动及恒外阻放电过程,用 500Ω 外阻将阳极与阴极接通. 未特别注明时,实验温度均为 30°C .

1.2 电化学测量

分别以单电池和串联电池组两种方式考察微

生物燃料电池系统的放电过程. 电池的输出电压采用多通道数字万用表(Keithley 2700, USA)每分钟采集并记录一次电压数据. 单电池恒流放电使用电池充放电仪(BTS-5V10mA, 深圳),按预先设定的恒流放电步骤调控,同时连续测量电压和阴、阳极电势的变化. 在测量阴、阳极电势时,两支参比电极(饱和甘汞电极, SCE)通过盐桥分别与阳极液和阴极液接通.

2 结果与讨论

2.1 MFC 启动

菌源接种入 MFC 阳极室启动 MFC 时,通常需要经过一段迟缓期,才能观察到电池输出电压增大现象. 图 2A 为 MFC 系统在启动过程中观察到的典型电压-时间曲线. 图中显示,接种细菌约 2 天后,电压开始升高,经过约 30 h ,电压升至最高约 520 mV ,随后电池进入相对平稳的放电阶段,平稳放电阶段后,输出电压会因阳极室有机燃料物质(醋酸根)被耗快速下降^[15],当输出电压下降到 100 mV 以下,即完成 1 个放电周期. 1 个放电周期完成后,将阳极液完全弃去,重新将新配制的模拟污水注入阳极室,可观察到输出电压迅速恢复到前期平稳放电水平. 按上述方式,电池运行 3 个放电周期后,在电极表面观察到由细菌形成的生物膜(图 2B 右图). 这表明, MFC 阳极表面形成的产电细菌生物膜已使得 MFC 系统平稳产电. 连续进行的实验表明,按上述方式构建的 MFC 单电池,在不断更换阳极液和阴极液的情况下,可长期 (> 6 个月)连续进行周期放电.

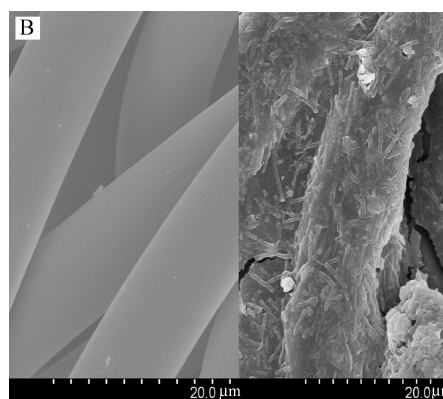
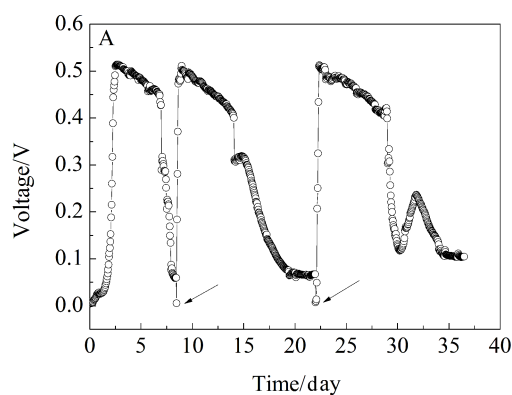


图2 MFC 恒外阻(500Ω)放电时间曲线(A, 图中箭头表示阳极液更换时刻)及放电前(左)后(右)碳布阳极表现的 SEM 照片(B)

Fig. 2 Variation in voltage of MFC with time during discharging with constant external resistance (A, arrows in Figure A indicate the replacement of anodic solution) and SEM observations of carbon cloth anode with (right) and without (left) biofilm (B)

表 1 分别启动的 5 个 MFC 单电池系统连续运行 3 周期的性能参数

Tab. 1 Performance parameters of 5 MFC single cell systems operated separately and continuously for 3 batch periods

MFC system	MFC1	MFC2	MFC3	MFC4	MFC5
Internal resistance/ Ω	62	54	61	58	70
Average stable voltage/mV	411 \pm 72	456 \pm 57	432 \pm 87	397 \pm 73	427 \pm 64
Average stable duration of periods/day	4.4 \pm 1.1	5.3 \pm 1.5	5.1 \pm 1.8	4.7 \pm 1.4	4.3 \pm 1.7

在相同操作条件下,按上述恒外阻方式分别启动的多个 MFC 单电池,都观察到与图 2A、2B 相似的输出电压变化,各单电池阳极表面都形成形貌相近的细菌生物膜。但实验也发现,分别启动的不同 MFC 单电池,整体产电性能存在不同程度差异。表 1 列出了在相同操作条件下,分别同时启动的 5 个 MFC 单电池周期性运行过程中的性能指标。可以看出,虽然各 MFC 单电池在电极制备、装置组装、接种操作、电极液组成及放电操作过程等方面都完全一致,但启动后的各 MFC 单电池,在内阻、平稳产电水平(以输出电压表示)及各周期内的平稳放电时长(各操作周期内电压恢复到前期水平时至电压开始快速下降的时段)等整体性能方面存在着不同程度的差异,这可能与电极表面生物膜形成过程及多方面影响因素有关。MFC 中电极反应过程包含复杂的细菌生长代谢步骤和细菌与电极材料之间复杂的相互作用,可能还包含着复杂的细菌细胞之间的相互作用,对这些复杂作用是如何调控产电细菌生物膜的形成过程,如何影响生物膜的催化性能等,目前尚缺乏深入认识^[1-4]。

2.2 MFC 极性反转现象

将启动后可周期性平稳放电的 MFC 单电池串联后构成 MFC 电池组,在恒外阻(500 Ω)条件下,考察 MFC 电池组放电过程。实验发现,在放电后期,串联 MFC 电池组中会出现单电池的极性反转现象(输出电压为负值)^[13-14]。图 3 显示的是由表 1 中单电池 MFC1 和 MFC2 串联构成的电池组恒外阻(500 Ω)放电时的电压变化。从图 3 可以看出,在放电初期,各单电池及电池组输出电压稳定,但平稳放电 4 天后,MFC1 输出电压开始迅速下降,直至电池的极性出现反转,放电 5 天后,MFC1 的输出电压反转到 -0.5 V 左右。MFC1 输出电压快速下降反转的同时,串联电池组的总输出电压呈下降趋势,电路中电流因此而减小,过程中 MFC2 的

输出电压则因电路中电流减小而有所升高。

串联电池组输出电压为各单电池输出电压之和,放电电流大小由电池组总电压和工作负载决定,通过各电池的电流相同。因此,与独立放电的单电池不同,处于串联电池组中的各单电池放电状态除与自身性能有关外,还与电池组中其它电池性能及电路负载有关。若串联电池组中各单电池性能存在差异,其中性能较差的电池可能会因其内阻过大造成过高的电压损失,或因其阴、阳极的过度极化,出现极性反转。从表 1 可以看出, MFC1 性能总体上比 MFC2 差一些,因此,将两电池串联成电池组周期性操作放电时,后期是 MFC1 的电压出现反转。

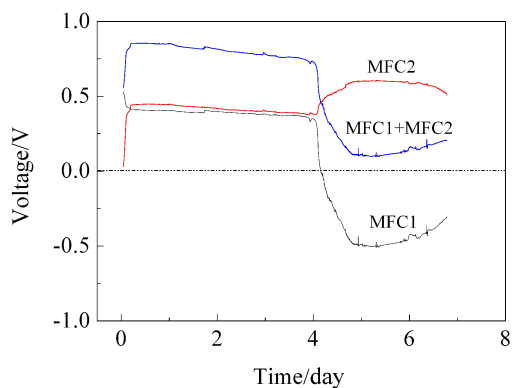


图 3 串联微生物燃料电池组总电压及各单电池电压与时间曲线

Fig. 3 Total voltage output by the MFC stack and the voltage produced by the individual MFCs connected in series

2.3 MFC 极性反转的影响因素

电池输出电压与电极电势的关系为:

$$U = (\varphi_{\text{阴}} - \varphi_{\text{阳}}) - IR_{\text{内}} = \Delta\varphi - IR_{\text{内}} \quad (1)$$

式(1)中 U 为电池输出电压, $\varphi_{\text{阴}}$ 为阴极电势, $\varphi_{\text{阳}}$ 为阳极电势, I 为通过电池系统的电流, $R_{\text{内}}$ 为电池

内阻. 通常情况下, 当放电电流不大, 电池阳极和阴极极化不严重, 阳极电势比阴极电势小得多, 使得式(1)中 $\Delta\varphi > IR_{\text{内}}$, 测得的电池输出电压为正. 但是, 若放电电流增大, 阴极和阳极发生极化的结果总是导致式(1)中 $\Delta\varphi$ 减小, 由内阻产生的电压降 $IR_{\text{内}}$ 增大, 当通过电池的电流超过一定值, 则导致电池输出电压由正转负, 出现极性反转. 因此, 可在特定的操作条件下, 通过控制单电池的放电电流, 观察电池电压和阴、阳极电势随电流的变化, 探讨导致电池极性反转的主要影响因素.

为探讨 MFC 极性反转, 本文采用电池充放电仪按特定方式控制 MFC 单电池的放电电流, 考察过程中电池电压和阴、阳极电势的变化, 探讨电池产生极性反转的因素. 图 4 为对 MFC2 单电池在燃料物质充分的条件下对其进行逐步增大放电电流的测量结果. 不同温度下的实验结果都显示, 当放电电流逐步升高, 电池输出电压逐步降低, 在一定温度下, 当放电电流大于某一数值后, 输出电压迅速下降, 直至反转(图 4A、C). 同时观察到, 一定温度下, 电池电压迅速下降并出现反转的同时, 阳极电势迅速向正电势极化, 而阴极电势在实验电流

范围内, 极化程度很小(图 4B、D). 该结果说明, 在本文采用反应性良好的 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 大面积阴极和和小面积微生物阳极构建的 MFC 中, 极性反转主要是由微生物阳极的迅速极化造成. 因此, 也可以推知, 图 3 中观察到的 MFC1 极性反转也应主要是其阳极过度极化造成的.

MFC 阳极极化行为取决于产电细菌生物膜的催化活性、燃料物质的充足程度和阳极溶液的化学介质条件. 一般情况下, 生物膜催化能力越强, 燃料物质充分, 溶液介质条件越利于电极反应过程进行, 阳极越不易极化, 反之, 则越易于极化. 比较图 4 中不同温度下的实验结果可以看出, 在 $15\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 45\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内, 升高温度可使极性反转电流增大, 即较高温度下, 电池可在较大电流下放电而不出现极性反转. 这一结果说明, 操作温度是影响 MFC 极性反转的一个重要因素, 在适宜细菌正常代谢的温度范围内, 温度升高会导致细菌代谢速度加快, 生物膜催化能力提高, 也使得产电细菌生物膜电极可通过较高的电流而不出现过度极化. 而当温度过高, 如对于本研究所构建的 MFC, 当温度升高到 $55\text{ }^{\circ}\text{C}$ 后, 阳极在很小的放电电流下即发生过度极

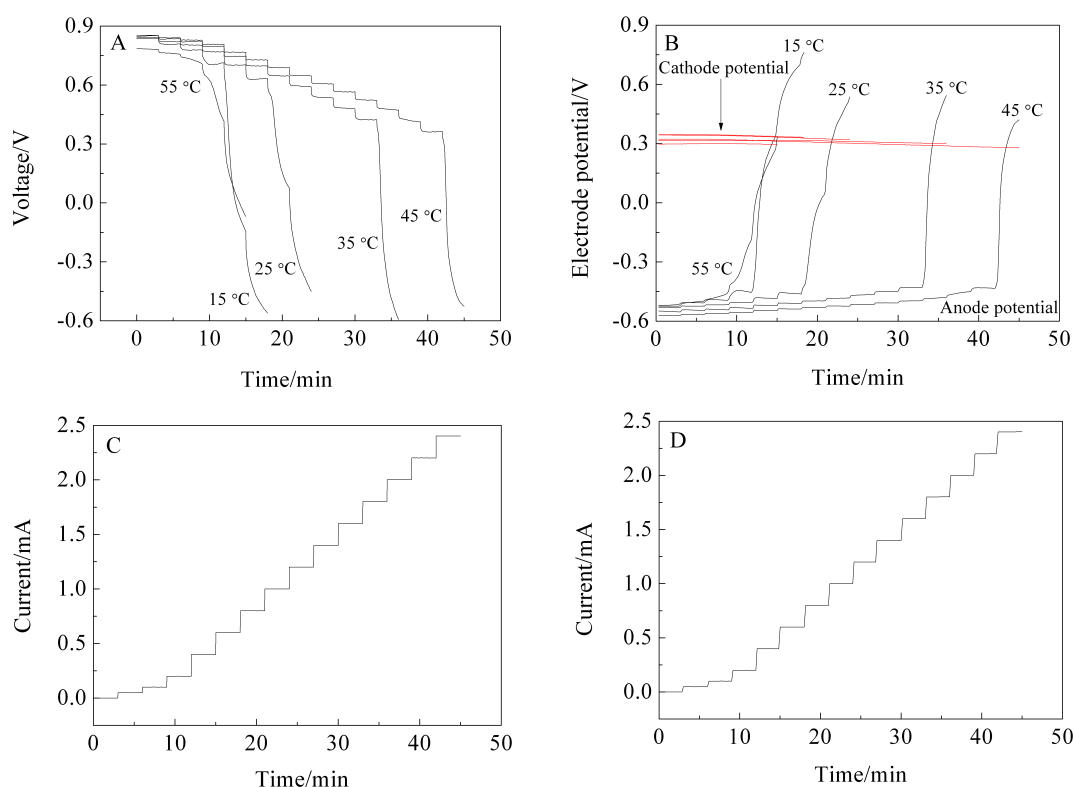


图 4 不同温度下 MFC 系统输出电压(A)及阴、阳极电势(B)随放电电流(C、D)变化特征

Fig. 4 Variations in voltage of MFC (A) and electrode potentials (B) with discharge current (C, D) at different temperatures

化,电池系统出现极性反转.这是因为温度过高,细菌的代谢活动反而受抑制,细菌生物膜催化能力下降造成的.

图 5 为 30 °C 下,在一个放电操作周期内,在不同放电阶段对 MFC 单电池进行的测量结果.其中,图 5A 和图 5B 中的曲线 I 和 II 分别为电池电压处于相对平稳的放电区间内在不同时段进行测量的结果,曲线 III 为电池电压快速下降以后测量的结果.在进行第 I 和第 II 次测量时,阳极室内燃料物质充分,能满足电池在较高电压水平下平稳放电,在第 III 次测量时,电池已因燃料物质的过度消耗而下降^[15].图 5 的测量结果表明,燃料物质缺乏的情况下,MFC 阳极在电流很小时即发生过度极化,导致电池极性反转,这也能解释为什么在文献报导的串联 MFC 电池组,燃料物质缺乏的单电池易发生极性反转^[13].图 5 的结果还表明,即使在燃料物质充分的情况,若放电电流过大,MFC 仍会因阳极过度极化造成极性反转.

2.4 极性反转对 MFC 单电池性能的影响

为考察 MFC 极性反转对电池性能的影响,实验采用电池充放电仪对启动后平稳放电的 MFC3

单电池(见表 1)按设定的放电步骤进行放电.实验前,完全更换电池的阳极液和阴极液,使 MFC3 处于良好的放电状态(燃料物质充足,输出电压平稳).如图 6 所示,设定的放电步骤从 MFC 开路状态开始,让电池在 0 mA(开路)和 2.4 mA(MFC3 开始出现极性反转的电流)两个电流水平下交替放电.在整个放电操作过程,每次电池切换到开路状态(电流 0 mA)下,持续的时间相同(10 min),而电池被切换到极性反转状态(电流 2.4 mA)下的持续时间则逐渐延长.在放电过程中,连续记录电压和阴、阳极电势.

图 6 显示,放电起始阶段,因电池极性反转持续时间短(< 5 min),电池切换到开路状态时,开路电压可在 10 min 内恢复到前期水平(~0.8 V,见图 5A、C),相应地,MFC3 的阳极电势也可在 10 min 内恢复到前期水平(~-0.5 V,见图 5B、D).随后,因反转时间延长,极性反转程度加剧,电池再切换到开路状态后,开路电压在 10 min 内不能恢复到前期水平,相应地阳极电势也因反转程度加大而无法在 10 min 内恢复到前期水平.继续延长开路状态时间发现,MFC3 阳极电势可在约 5 h 以后恢复到

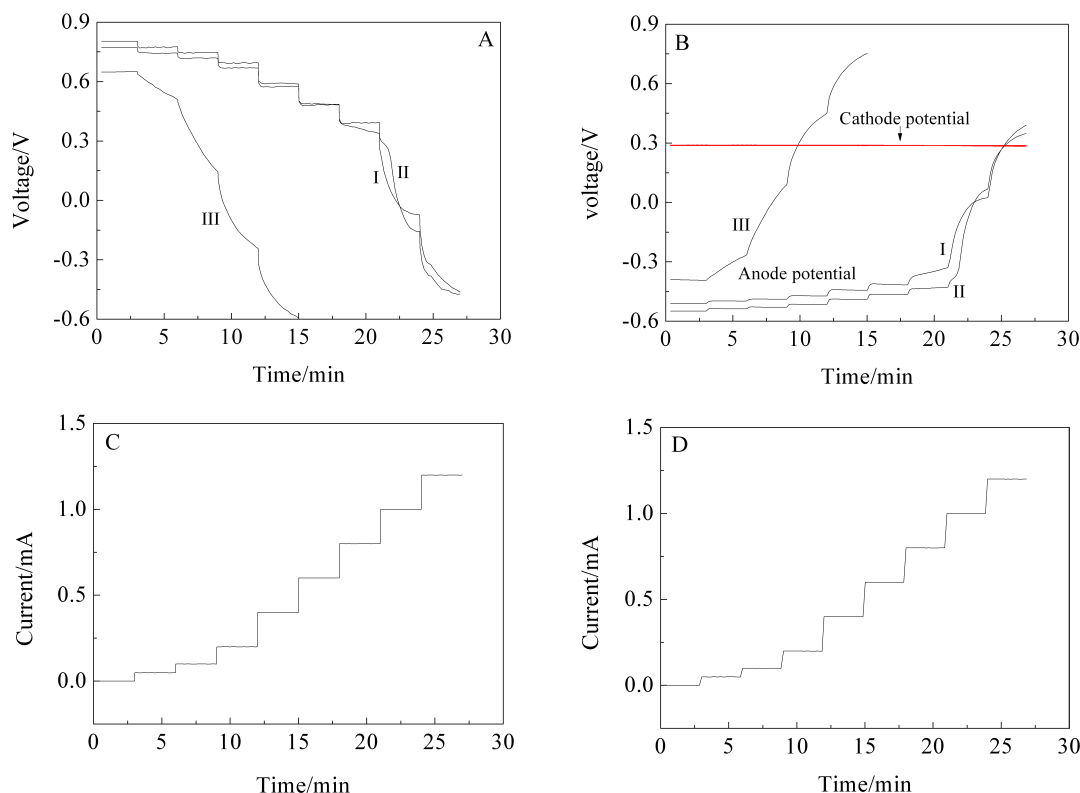


图 5 不同放电阶段 MFC 系统输出电压(A、B)及阴、阳极电势随放电电流(C、D)变化特征

Fig. 5 Variations in voltage of MFC (A) and electrode potentials (B) with discharge current (C, D) at different discharge stages

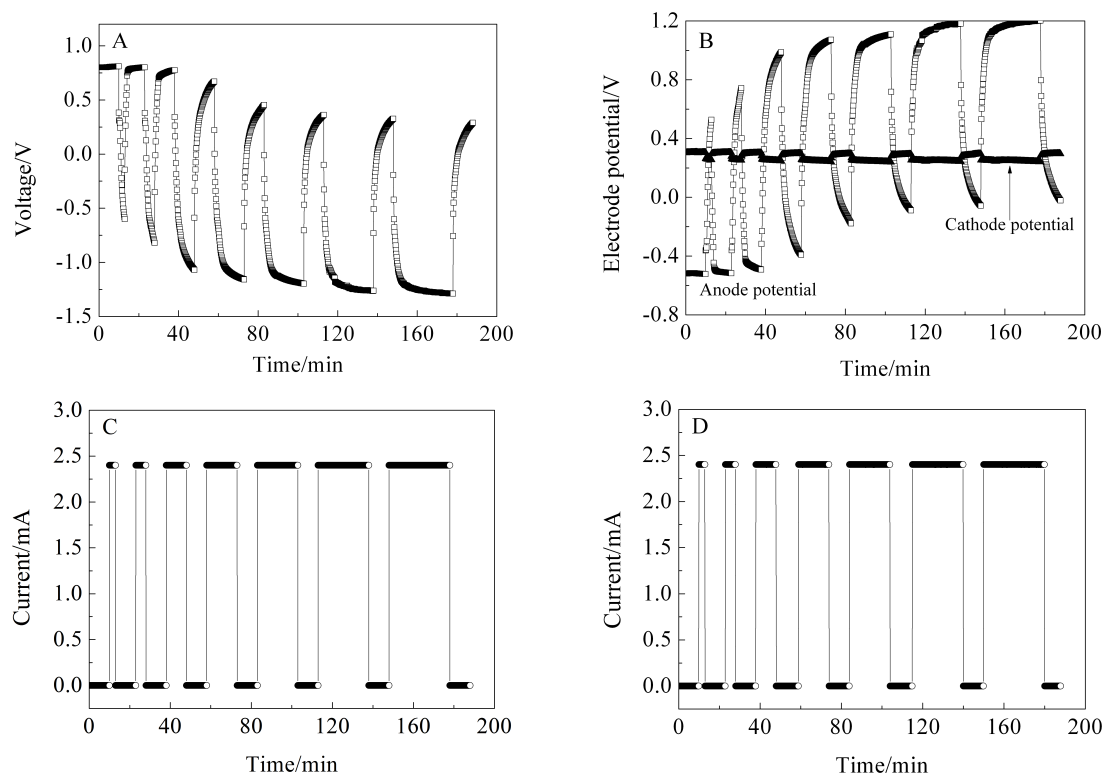


图6 极性反转对 MFC 系统(A,C)及其阴阳极(B,D)性能的影响

Fig. 6 Effects of voltage reversal on performances of the MFC (A, C) and the electrodes (B, D)

接近 -0.5 V, 相应地, 电池开路电压恢复到近 0.8 V. 但进一步测试表明, 此时 MFC3 的整体产电性能已严重受损. 例如, 未经极性反转的 MFC3, 稳态极限电流(短路电流)达 2.2 mA, 而经图 6 所示的极性反转实验后再恢复的 MFC3, 稳态极限电流只有 0.8 mA. 这一结果表明, 若 MFC 处于极性反转状态的时间较长, 对微生物阳极的性能会产生破坏性影响, 但长期极性反转对 MFC 阳极造成破坏的机制尚需进一步深入研究.

3 结 论

MFC 串联电池组中, 放电电流过大, 会导致性能较差的单电池出现极性反转. 导致极性反转的原因主要是过高的放电电流会导致微生物阳极极化程度迅速增大, 阳极电势迅速升高, 直至 MFC 极性反转. 温度和燃料物质多寡会影响 MFC 的极性反转行为. 在室温范围内, 升高温度可使电池承受较高的放电电流, 不易发生极性反转. 燃料物质缺乏时, MFC 容易发生极性反转, 但若电流过大, 即使燃料物质充分, 仍能使 MFC 极性反转. MFC 极性反转时间较短时 (< 5 min), 对阳极性能影响不大, 而延长极性反转时间可导致 MFC 微生物阳极

性能下降.

参考文献(References):

- [1] Logan B E. Exoelectrogenic bacteria that power microbial fuel cells[J]. Trends in Microbiology, 2006, 14(12): 512-518.
- [2] Rabaey K, Verstraete W. Microbial fuel cells: Novel biotechnology for energy generation[J]. Trends in Biotechnology, 2005, 23(6): 291-298.
- [3] Lovley D E. Bug juice: Harvesting electricity with microorganisms[J]. Nature Reviews Microbiology, 2006, 4 (7): 497-508.
- [4] Franks A E, Nevin K P. Microbial fuel cells, A current review[J]. Energies, 2010, 3(5): 899-919.
- [5] Park D H, Zeikus J G. Electricity generation in microbial fuel cells using neutral red as an electronophore[J]. Applied and Environmental Microbiology, 2000, 66(5): 1292-1297.
- [6] Schröder U, Nießen J, Scholz F. A generation of microbial fuel cells with current outputs boosted by more than one order of magnitude[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2003, 42(25): 2880-2883.
- [7] Zhang E, Xu W, Diao G, et al. Electricity generation from acetate and glucose by sedimentary bacterium attached to

- electrode in microbial-anode fuel cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 161(2): 820-825.
- [8] Logan B E, Cheng S, Watson V. et al. Graphite fiber brush anodes for increased power production in air-cathode microbial fuel cells[J]. *Environmental Science and Technology*, 2007, 41(9): 3341-3346.
- [9] Ringeisen B R, Ray R, Little B. A miniature microbial fuel cell operating with an aerobic anode chamber[J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 165(2): 591-597.
- [10] Xing D, Zuo Y, Cheng S, et al. Electricity generation by *Rhodopseudomonas palustris* DX-1 [J]. *Environmental Science and Technology*, 2008, 42(11): 4146-4151.
- [11] Chen S L, Hou H Q, Harnisch F, et al. Electrospun and solution blown three-dimensional carbon fiber nonwovens for application as electrodes in microbial fuel cells [J]. *Energy and Environmental Science*, 2011, 4(4): 1417-1421.
- [12] Aelterman P, Rabaey K, Pham H T, et al. Continuous electricity generation at high voltages and currents using stacked microbial fuel cells[J]. *Energy and Environmental Science*, 2006, 40(10): 3388-3394.
- [13] Oh S E, Logan B E. Voltage reversal during microbial fuel cell stack operation [J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 167(1): 11-17.
- [14] Chen X(陈禧), Zhu N W(朱能武), Li X H(李小虎). Voltage reversal behavior during stacking microbial fuel cell in series[J]. *Environmental Science and Technology (环境科学与技术)*, 2011, 34(8): 139-142.
- [15] Shuang C D(双陈冬), Zhang E R(张恩仁), Diao G W(刁国旺), et al. Electricity generation in microbial fuel cells catalyzed by mixed culture and pure culture[J]. *Journal of Electrochemistry(电化学)*, 2008, 14(3): 313-318.

Voltage Reversal Behavior in Microbial-Anode Fuel Cells

ZHANG En-ren*, NIU Jun-le, LIU Lei, DIAO Guo-wang

(*Jiangsu provincial Key Laboratory of Environmental Materials and Engineering, Department of Chemistry and Chemical Engineering, Yangzhou University, Yangzhou 225002, Jiangsu, China*)

Abstract: Voltage reversal behavior was investigated in microbial-anode fuel cells (MFCs). Electricity-producing biofilms were developed on the surface of anodes in MFCs inoculated with mixed inoculum from activated sludge. MFC duplicates generally exhibited different performances with respect to the internal resistance, the voltage output and the discharging duration when operating in batch mode. Voltage reversal was observed to occur first in the MFC with lower performance when connecting MFCs in series. Analysis of electrode potentials indicated that the potentials of microbial anodes quickly shifted to more positive values when enhancing discharge current, resulting in voltage reversal in MFCs. Increasing temperature would enhance the limiting current at room temperature, and avoiding the voltage reversal. Fuel shortage would enable the voltage reversal to easily occur. However, high discharge current still generates voltage reversal in fuel-rich MFCs. The performance of microbial anodes was observed to be affected with the voltage reversal. Transient voltage reversal had no obvious effect on the performance of the microbial anode. However, the performance of microbial anodes would decrease with increasing duration of voltage reversal. Microbial anodes were observed to be destroyed, and the performance of the microbial-anode fuel cells would not be recovered after long-time voltage reversal.

Key words: microbial-anode fuel cells; voltage reversal; anodic polarization