

## 基于微生物燃料电池技术的多元生物质生物产电研究进展

冯玉杰, 王鑫, 李贺, 杨俏, 曲有鹏, 史昕欣, 刘佳, 何伟华, 解明利

(哈尔滨工业大学城市水资源与水环境国家重点实验室, 哈尔滨 150090)

**摘要:**微生物燃料电池(microbial fuel cell, MFC)是一种使用微生物作为催化剂, 直接将生物质能转化为电能的装置, 为生物质的利用提供了新的途径。底物类型和底物浓度对于MFC的性能至关重要。使用小分子酸、醇或葡萄糖等简单有机物为底物时, MFC功率输出较高。但当底物为结构复杂的有机物时, 为了提高MFC功率输出和底物降解效率, 可以采用物理、化学手段对其进行预处理、采用天然菌群进行生物预降解或者添加简单有机物进行底物强化。基于多元生物质MFC技术未来将应用于污水中生物质能回收、偏远地区供电和生物传感器等方面。

微生物燃料电池(microbial fuel cell, MFC)是近年来刚刚兴起的一种绿色产能技术, 它以微生物作为催化剂, 直接将生物质能转化为电能。如图1所示, 当以氧气作为阴极电子受体时, MFC一般由厌氧的阳极区和好氧的阴极区组成。在阳极表面, 细菌代谢有机生物质生成电子和质子。电子从阳极通过外电路转移到阴极, 与透过质子交换膜到达阴极的质子发生反应, 在阴极催化剂的作用下最终生成水, 从而完成整个生物电化学的电子转移过程。

在此过程中, 生物质中的化学能直接转化为电能。MFC技术作为21世纪新一代能源技术, 具有如下优点: 在微生物的催化下, 生物质能直接转化为电能, 理论转化效率高; 生物质廉价且来源广泛, 无需特殊的预处理过程; 使用微生物取代贵金属催化剂降低了燃料电池的基础投资, 使建造廉价的大规模MFC成为可能; 常温常压pH中性条件下运行, 生物相容性好; 产物无毒无害, 是碳中性的绿色产能技术。

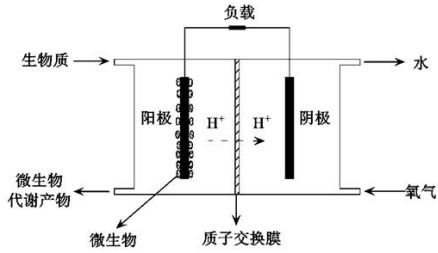


图1 微生物燃料电池示意  
Fig. 1 Schematic of microbial fuel cell

但是与化学燃料电池相比, MFC 的功率输出大约低 4 个数量级, 因此如何提高 MFC 的功率输出是现在研究的热点之一. MFC 的功率输出  $P = VI$ , 式中  $V$  代表电压,  $I$  代表电流. 可以把提高 MFC 的功率密度问题分别理解成提高电压输出和电流输出的问题, 也可以说成是热力学问题和动力学问题. 假设阳极的反应为: 底物  $\rightarrow$  产物  $+ nH^+ + ne^-$ , 开路电位可以由能斯特方程 [公式 (1)] 算出:

$$E_A = E_A^0 + \frac{2.303RT}{nF} \lg \left( \frac{c_P c_H^n}{c_S} \right) \quad (1)$$

式中,  $E_A$  为理论阳极电位,  $E_A^0$  为底物氧化还原电位,  $R$  为气体常数,  $T$  为环境温度,  $c_P$  为底物氧化产物浓度,  $c_S$  为底物浓度,  $c_H$  为质子浓度,  $n$  为反应级数. 由此可见, 底物种类决定了  $E_A^0$ , 底物浓度以及反应生成物的浓度直接影响了阳极电位, 从而影响这个电池的电压输出.

电池中的电流可由 Butler-Volmer 方程 [公式 (2)] 计算得到:

$$I = i_0 c_S c_P^{-1} c_H^{-n} \left( e^{\frac{\eta}{b}} - e^{-\frac{\eta}{b}} \right) \quad (2)$$

式中,  $i_0$  为交换电流密度,  $b$  为 Tafel 斜率. 同理, 底物浓度、反应级数和底物氧化产物浓度也直接影响到动力学指标电流. 综上所述, 基于热力学和动力学分析, MFC 阳极底物种类以及底物浓度对于 MFC 的功率输出至关重要.

先前的研究成果表明, 多种生物质都可以作为 MFC 的阳极底物进行产电. 按照成分的复杂程度, 本研究将其分为单一生物质和混合生物质 2 种分别进行阐述. 由于使用的 MFC 构型、阴极催化剂、外电阻以及底物浓度等的差异, 以相同的生物质为底物的 MFC 功率输出一般不同. 因此, 通常选择合适的 MFC 构型, 在一定范围内改变外电阻或使用电化学工作站进行线性伏安扫描, 获得极化曲线和功率输出曲线来表征各类生物质 MFC 的最佳性能<sup>[4]</sup>. 此外, 为表征生物质在某一特定外电阻下的理论最大输出功率, 一般将不同浓度的底物注入 MFC 中, 分别记录最高的功率输出. 根据莫诺方程 [式 (3)] 拟合获得的数据, 计算出理论最大功率  $P_{max}$  和半饱和速率常数  $K_s$  (即达到输出功率达到  $P_{max}$  的一半时的底物浓度). 库伦效率 (coulombic efficiency, CE) 是表征 MFC 产电效率的一个重要指标, 是外电路转移的电量占整个底物降解过程转移电量的百分比.

$$P = P_{max} S / (K_s + S) \quad (3)$$

## 1以单一生物质为底物的产电过程

### 1.1以小分子有机酸为底物的产电过程

在有机质的厌氧生物降解过程中，通常会生成大量小分子有机酸，因此小分子酸是自然界中普遍存在的一类生物质。以生物制氢系统为例，初级发酵产物为乙酸盐和丁酸盐。由于乙酸盐较容易被微生物利用，因此通常被用于MFC的基础研究。Liu等利用常规的单室空气阴极MFC(电极间距4cm)，分别以乙酸盐和丁酸盐为底物，比较了2种底物的产电特性。当乙酸钠浓度为800mg/L时，输出功率为506 mW/m<sup>2</sup>(12.7W/m<sup>3</sup>)，这个数值比1000mg/L的丁酸钠高66%(305mW/m<sup>2</sup>或7.6W/m<sup>3</sup>)。在高外阻条件下乙酸钠和丁酸钠的CE相差不大，分别为9.9%和7.8%。随着阻值降低，乙酸钠为底物的MFC的CE最高可达到31.4%，而丁酸钠的最高CE仅为15%。2种底物的最大功率输出点对应的外电阻值下获得各自的理论最大输出功率分别为乙酸钠661mW/m<sup>2</sup>(K<sub>s</sub>=141mg/L)和丁酸钠349mW/m<sup>2</sup>(K<sub>s</sub>=93mg/L)。Oh等验证了MFC可以单独利用丙酸盐产电。当向启动好的单室空气阴极MFC中加入0.53mmol/L丙酸盐时，获得了67mW/m<sup>2</sup>的最大功率输出，平均CE仅为14.5%。

### 1.2以醇类为底物的产电过程

由于乙醇是厌氧发酵的一个重要产物，因此它是最早被证明可以用作MFC产电的醇类。2007年Kim等以乙醇为唯一底物成功启动了不同构型的MFC，结果发现，使用单室空气阴极MFC能够获得(488 ± 12)mW/m<sup>2</sup>的最高功率输出(CE=10%)。本课题组在同样的MFC中以甘油为底物，最大功率密度为533mW/m<sup>2</sup>(CE=10.5%)。Torres等在双室MFC中，使用恒电位仪将阳极电位恒定在100mV(Ag/AgCl参比)，比较了乙酸盐、丙酸盐、丁酸盐和乙醇的最大电流密度和库伦效率，结果如表1所示，乙酸盐具有最高的电流密度和库伦效率。比较上述结果可以看出，在MFC体系中乙酸盐作底物可获得最高的功率输出和库伦效率。乙醇为底物时，虽然库伦效率较低，但输出功率较高，且与乙酸盐相比具有较低阳极过电势。因此，Ren等发现的乙醇型发酵的代谢产物较其他类型发酵产物更适合作为MFC的底物。Catal等在空气阴极MFC中分别以木糖醇、半乳糖醇、阿拉伯糖醇、核糖醇、甘露醇和山梨糖醇为底物测试了产电性能。实验证明上述戊糖醇和己糖醇均能产电，其中半乳糖醇功率密度最高，而甘露醇功率输出最低(表2)。

表 1 3 种小分子有机酸和乙醇为底物的 MFC 电  
化学及动力学参数<sup>1) [9]</sup>

Table 1 Electrochemical and dynamical parameters of MFC using  
three volatile fatty acids (VFAs) and ethanol as substrates

底物	实测最大电流密度 $j_{\max} / \text{A} \cdot \text{m}^{-2}$	$K'_s$ $/ e^- \text{ meq} \cdot \text{L}^{-1}$	阳极过电势 $0.5j_{\max} / \text{V}$	CE /%
乙酸盐	9.0	22	0.32	86
乙醇	8.2	5.3	0.25	49
丙酸盐	1.6	3.8	0.13	41
丁酸盐	0.16	—	—	—
无底物	0.07	—	—	—

### 1) 未进行实验

表 2 不同多元醇为底物的 MFC 电化学及动力学参数<sup>[11]</sup>

Table 2 Electrochemical and dynamical parameters of MFC  
using polyalcohols as substrates

底物	最大功率 $/ \text{mW} \cdot \text{m}^{-2}$	CE / %	$K_s / \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$
木糖醇	2 110 ± 80	21	705
阿拉伯糖醇	2 030 ± 120	25	561
核糖醇	2 350 ± 140	28	753
半乳糖醇	2 650 ± 10	13	437
甘露醇	1 490 ± 160	19	572
山梨糖醇	1 690 ± 80	10	298

### 1.3 以糖类为底物的产电过程

糖类是自然界中存在数量最多、分布最广且具有重要生物功能的有机化合物。其中既包括结构简单的葡萄糖，又包括纤维素、壳聚糖等多种复杂的有机物。根据分子结构差异，分别讨论单糖、双糖和多糖在 MFC 中的产电情况。

Catal等研究了与纤维素相关的12种单糖在MFC中的产电情况,其中包括6种己糖(D-葡萄糖、D-半乳糖、D(-)-果糖、L-海藻糖、L-鼠李糖和D-甘露糖),3种戊糖(D-木糖、D(-)-阿拉伯糖和D(-)-核糖),2种糖醛酸(D-半乳糖醛酸和D-葡萄糖醛酸)。实验证明这12种糖均可以作为MFC的底物直接产电。以乙酸盐作为底物启动空气阴极MFC,电极间距1.7cm(低于常规的4cm),阳极面积2.0cm<sup>2</sup>(低于常规的7.0cm<sup>2</sup>),运行稳定后将底物更换为上述12种糖(控制TOC在480mg/L左右),在1~70h内均获得稳定的电压输出,最大功率在(1240±10)~(2770±30)mW/m<sup>2</sup>之间,CE在21%~37%之间(120)。由表3可知,这些单糖的输出功率和半饱和速率常数均不同,其中D-葡萄糖醛酸获得的功率输出最大,而D-甘露糖的功率输出最小。

由于双糖可以水解为单糖,因此双糖在MFC中也具有较高的功率输出。He等构建了升流式微生物燃料电池,以蔗糖为底物获得了170mW/m<sup>2</sup>的功率输出。

表3 不同单糖为底物的MFC电化学及动力学参数<sup>[12]</sup>

Table 3 Electrochemical and dynamical parameters of MFC using monosaccharides as substrates

底物	最大功率 / mW·m <sup>-2</sup>	CE / %	K <sub>s</sub> / mg·L <sup>-1</sup>
葡萄糖	2 160 ± 10	28	637
半乳糖	2 090 ± 10	23	403
果糖	1 810 ± 10	23	275
海藻糖	1 760 ± 10	34	383
鼠李糖	1 320 ± 110	30	283
甘露糖	1 240 ± 10	25	322
木糖	2 330 ± 60	31	352
阿拉伯糖	2 030 ± 20	27	111
核糖	1 520 ± 40	30	447
半乳糖醛酸	1 480 ± 150	22	493
葡萄糖醛酸	2 770 ± 30	24	725
葡萄糖酸	2 050 ± 30	30	580

纤维素和壳聚糖是自然界中较常见的2种多糖。由于结构复杂,它们的降解过程较小分子有机物复杂得多。然而,由于产电菌可以利用一些发酵末端产物作为底物产电,产电过程往往会为发酵降解过程解除末端产物抑制作用,从而促进难降解有机物在MFC中的降解。Rismani-

Yazdi等用牛胃液作为产电

菌源,向双室MFC的阳极室中加入纤维素为底物,

获得了55W/m<sup>2</sup>的最大功率密度。同样使用双室MFC, Ren等在阳极电解液中共同培养了1株典型的产电细菌Geobacter sulfurreducens和1株纤维素发酵菌Clostridium cellulolyticum。实验发现,只有当这2种细菌共同培养时,才能利用纤维素产电。使用羧甲基纤维素作为底物时,最大功率提高到143mW/m<sup>2</sup>

,而加入MN301纤维素的MFC最大功率仅为59.2mW/m<sup>2</sup>

。共培养剩余的代谢产物主要成分为乙酸盐、氢气和乙醇。Rezaei等构建了沉积物MFC,当以2种商用的壳聚糖(JRW Bioremediation, LLC)作为补充底物加入沉积物时,壳聚糖20(ChitoRem

SC-20)的最大输出功率为(76±25)mW/m<sup>2</sup>,而另一种物质壳聚糖80(ChitoRem SC-80)为(84±10)mW/m<sup>2</sup>。

#### 1.4以氨基酸和蛋白质为底物的产电过程

半胱氨酸通常用作厌氧环境的消氧剂。2005年Logan等以半胱氨酸为底物首先开展氨基酸产电试验。使用双室MFC

，当半胱氨酸浓度为770mg/L时，在493 下获得最大输出功率39mW/m<sup>2</sup>。16S rRNA分析表明，阳极微生物群落的优势菌群与产电菌Shewanella非常接近。Heilmann等测试了小牛血清和蛋白胨的产电特性。向单室空气阴极MFC中加入110 0mg/L的牛血清或300mg/L的蛋白胨，可以获得(354 ± 10 )mW/m<sup>2</sup>(CE=20.6%)或(269 ± 14)mW/m<sup>2</sup> (CE=6.0%)的功率输出。实验证明，氨基酸和蛋白质均可在MFC中去除并产生电能。

### 1.5其他难降解有机物在MFC中的产电过程

难降解有机污染物也可以作为MFC的底物来源。但相对于上述底物来说，由于大部分此类有机物具有复杂的结构或者天然的生物毒性，MFC的普遍输出功率较低。相比糖类和小分子酸来说，苯系物及其衍生物作为MFC底物更大的意义在于污染物的有效去除。在双室MFC中，Luo等发现MFC技术能将苯酚的降解率提高15%。单独使用苯酚作为底物运行MFC最高功率密度仅为9.1W/m<sup>3</sup>

，但当使用苯酚-

葡萄糖混合底物产电时，功率密度升高到28.3W/m<sup>3</sup>

，苯酚的降解率也达到了95%以上。同样，喹啉、嘧啶和吡啶均被证明可以单独作为底物在MFC得到降解并输出电能，功率密度分别为2.7、1.7和2.1W/m<sup>3</sup>

，24h内底物降解率>95%，加入葡萄糖均可提高最大功率输出。偶氮染料也可作为底物在MFC中被降解。Sun等在单室空气阴极MFC中，分别将偶氮染料ABRX3和多种有机物混合作为共同底物，发现葡萄糖作为共同底物时染料脱色效果最好，48h内脱色率可达到80.1%(对照实验脱色率仅为11.2%)。

## 2以混合有机物为底物的产电过程

### 2.1以有机废水为底物的产电过程

废水处理技术需要将废水中的主要污染物去处。目前，利用传统好氧工艺处理废水时，氧化1kg的碳水化合物约需要消耗1kWh的能量。以美国为例，每年消耗的电能中，有4%用于废水处理。如果将MFC技术引入废水处理领域，阳极用有机废水作燃料，会使废水处理过程不再是耗能的，而是产能的过程。2004年，Liu等第一次在MFC中处理生活污水并验证了其产电特性(表4)。表4中列举了已报道的10种有机废水在MFC中的产电情况，从中可以看出，由于使用的MFC构型、溶液电导率和阴极电子受体等不同，获得的功率输出和CE均不同。但总体上来看，使用实际废水的功率输出一般比使用纯物质作底物时要低很多。究其原因，第一，实际废水的电导率比较低。考虑到实际应用，一般不向废水中加入NaCl等导电物质。

溶液的电导率直接影响了MFC的内阻，电导率越低，MFC的内阻越大，输出功率越低。第二，溶液中不加入磷酸盐缓冲液(PBS)，质子传递速率降低。由于质子不能高速有效地从阳极传递到阴极，会在高电流输出的情况下导致阳极的质子积累。阳极pH降低，阴极pH升高，进而会抑制阳极产电菌的活性，使阳极电位升高以及阴极电位降低(基于能斯特方程)，最终导致输出功率降低。第三，由于实际废水成分复杂，其中可能会有一些难生化降解的物质。微生物很难直接利用这些物质直接产电。与前面提到的纤维素产电过程相似，这些物质的降解需要发酵细菌的共同作用。因此，在使用实际废水的MFC中，功率输出受到发酵菌和产电菌代谢速率的共同影响。此外，根据式(3)所示，MFC的功率输出与底物的浓度，在这里为废水的BOD或COD浓度相关，较低的废水浓度不利于产电。因此，考虑到未来应用，淀粉废水、啤酒废水和秸秆水解液等含有较高浓度糖类或小分子酸类有机废物的废水更适宜作为MFC底物进行电能回收。

表4 各种有机废水的产电特性<sup>1)</sup>  
 Table 4 Performance of MFC using wastewaters as substrates

废水种类	MFC 构型	初始 COD /mg·L <sup>-1</sup>	COD 去除率 /%	最大功率 /W·m <sup>-3</sup>	CE/%	文献
生活污水	大型单室	50 - 220	80	1.5	3 - 12	[25]
生活污水	单室空气阴极	200 - 300	—	3.7	20	[26]
淀粉废水	双室 H 型	400	—	4.0	—	[27]
医院废水	管状双室	332	—	8.0	22	[28]
猪粪废水	单室空气阴极	359 - 2 840	88 - 92	6.5	10 - 26	[29]
屠宰废水	单室空气阴极	570 - 2 843	>86	2.0	5.2 - 15.4	[18]
谷类废水 <sup>*</sup>	双室 H 型	595	95	0.59	27.1 - 40.5	[7]
秸秆水解液 <sup>*</sup>	单室空气阴极	250 - 1 000	60 - 70	9.3	20 - 30	[30]
垃圾渗滤液 <sup>*</sup>	单室空气阴极	9.8 - 4 900	70 - 98	6.8	3.4 - 21.2	[31]
啤酒废水	单室空气阴极	84 - 2 240	54 - 98	5.1	10 - 27	[32]
造纸废水	单室空气阴极	181 - 1 464	29	0.23	—	[33]
生物柴油废弃物 <sup>*</sup>	单室空气阴极	390 - 3 920	86 - 95	12	6	未发表

1)\* 表示加入 PBS 缓冲溶液

## 2.2 以天然固体有机物为底物的产电过程

Velasquez-Orta等使用了1株大型海藻(*Ulva lactuca*)和1株微藻(*Chlorella vulgaris*)的粉末分别作为MFC底物,分别获得了980mW/m<sup>2</sup>和760mW/m<sup>2</sup>的最大功率输出(空气阴极MFC)。相比之下, *Chlorella vulgaris*粉末具有较高的单位生物质能量产率(2.5kWh/kg),而*Ulva lactuca*具有较高的COD降解率(73%)。

利用单室空气阴极MFC,冯玉杰等以天然玉米秸秆为底物,用实验室筛选和保存的纤维素降解菌*Chaetomium* spp.和*Bacillus* spp.与纤维素降解混合菌群PCS-S和H-C为秸秆降解的生物催化剂,研究了以秸秆为底物进行生物产电可行性。结果表明,在MFC系统内,纤维素降解纯菌和混合菌群均能降解纤维素,但没有电流产生。加入生活污水作产电菌源后,秸秆在纤维素降解混合菌群H-C和产电菌联合作用下降解并产生电流,秸秆降解率达到45%,此时得到的以汽爆秸秆作为底物时的最大功率密度为406mW/m<sup>2</sup>,这仅比葡萄糖作为底物时所得到的最大功率密度510mW/m<sup>2</sup>

低20%。在上述系统中直接加入原始秸秆也可获得高达331mW/m<sup>2</sup>

的最大功率输出,总体能量效率(3.6%)比使用汽爆预处理时(1.6%)高出1.25倍。该研究在世界上首次将MFC的底物范围延伸到天然难降解有机固体废弃物,极大地拓展了MFC可利用的底物范围。

## 3 结论与展望

MFC技术底物类型非常广泛,从各种简单的小分子酸、醇到复杂的纤维素、蛋白质、苯系物,乃至各类有机废水均可以作为燃料供给MFC产电。由于小分子酸和葡萄糖等简单有机物较容易被微生物利用,功率密度和能量效率高,因此不考虑成本而言,它们最适宜作为MFC的底物。然而自然界中含量最大的且分布最广泛的生物质大多生物难降解(如纤维素类物质),当使用这些物质作为MFC底物时,可以使用物理、化学手段进行预处理,破坏其表面结构或将其初步降解为生物较容易利用的有机物。或者针对该类物质驯化天然微生物降解菌群,将复杂有机物分解为简单有机物,再供给产电菌群回收电能。对于具有生物毒性的有机物,将其单独作为底物产电功率输出较低且降解速率较慢。为了在MFC中将其高效快速降解,可以采用外加葡萄糖的方法为产电菌提供降解动力,或者通过外加电压的方法,在阴极对有毒污染物进行生物辅助电化学分解。有机废水作为底物的MFC需要使用原始废水进行接种和驯化,筛选出适宜的产电微生物群落,提高功率输出。

MFC未来可以被广泛地用于废弃生物质能源回收。在偏远的经济欠发达地区,可以用有机废水或秸秆等生物质为阳极燃料,串联一系列MFC作为分散式电源,供给当地居民使用。植物通过光合作用产生蔗糖和其它低分子糖类。在每年的特定时期中,这些糖通过茎运输到植物体内各处。人们也可以获得这些植物的汁液,然后利用这些汁液流供给MFC发电。一些物质诸如枫木糖浆已经过测试,转化效率高达50%。MFC排出的矿物质能被树木或者植物回收利用。利用这种方法,森林将是一个连续的绿色能源提供系统,将光能直接转化为电能。此外,利用藻类吸收环境中过量的CO<sub>2</sub>,在太阳光的照射下将其转化为生物质并在MFC中转化为电能。MFC的出水继续用于藻类生长,而后继续将藻类放入MFC发电,从而形成一个基于藻类的可持续零碳排生物产能循环系统,这也是MFC的未来应用方向之一。由

于电压信号与底物浓度间存在相关性，微型MFC也将作为生物传感器应用于BOD在线监测和生物毒性监测等方面。

然而，当人们将MFC由实验室规模放大时，功率密度大规模降低。考虑到实际应用，在构型设计、电极材料选择等方面还存在很多问题，MFC的成本、功率输出以及底物利用效率是制约该技术走

向实用化的瓶颈问题。废水处理MFC，一方面人们要尽量减小阴阳极之间的距离来减小内阻；另一方面，又要尽可能扩大有效的容积以满足废水处理的需要。此外，MFC中廉价的电极材料、阴极非贵金属催化剂、廉价分隔介质的开发等问题也急需解决。因此，随着对MFC产电过程和细胞间电子传递机制认识的逐步深入，未来人们将构建大规模高功率输出的多元生物质MFC。

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/84398.html>