

双室和单室微生物燃料电池的研究及比较

贾斌, 李小明, 刘志华, 杨麒, 廖德祥, 曾光明, 邹高龙, 胡劲梅, 刘精今

(湖南大学环境科学与工程学院, 湖南长沙410082)

摘要：微生物燃料电池(MFC)可分为双室和单室燃料电池。简述了双室和单室MFC的工作机制，综述了双室MFC中阳极(材料)、阴极(材料)、分割材料和单室MFC中“二合一”、“三合一”型以及无膜型电池的特点，比较并分析了双室和单室MFC在构型上的优缺点，以及两者在内阻、功率密度和库仑效率等方面产生差异的原因，展望了MFC的发展前景。

微生物燃料电池(MFC)是新型的生物反应器，是在电化学技术基础上发展起来的以微生物为催化剂将储存在有机物中的化学能转变为电能的装置^[1, 2]。MFC除了具有一般燃料电池效率高、无污染等优点外，还具有燃料来源广泛(自然界大量存在的葡萄糖、淀粉等可再生有机物都可作为燃料)、反应条件温和(可在常温、常压和中性条件下反应)等特点。影响MFC产电性能的因素^[3]主要包括微生物的接种、化学底物(燃料)^[4]、质子交换膜材料的类型^[5](以及无质子交换膜)、电池的内阻和外阻、溶液的离子强度、电极材料及间隔、有无介体等。

20世纪60年代，人们对MFC的研究兴趣相对较高，但由于其他能源的成本很低，而且可利用的MFC缺乏效率和长期的稳定性，因此MFC的研究没有得到进一步深入发展。近三四年，MFC的研究开始升温，主要成果包括改进后的MFC在特定的应用领域能与传统的能源竞争；通过对电池装置的改进，MFC已具有在有机废水中产生电能的能力，并且发现一些微生物有提高产电效率同时增强电池稳定性的能力^[6]。

在双室MFC得到发展的同时，单室MFC也得到了发展。LIU等^[7]和LEROPOULOS等^[8]

分别证实了单室电池能成功应用于MFC中。LIU等^[9]4040发现，单室MFC去掉质子交换膜后，产电性能显著增加。

1 MFC的产电机理及结构

1.1 双室MFC

1.1.1 双室MFC产电机理

双室MFC由两个电极室组成，一个为厌氧室(阳极室)，另一个为好氧室(阴极室)。在厌氧室，物质被微生物氧化，电子被外加载体或者介体(铁氰化钾、硫堇、中性红)^[10, 11]转移到阳极，或者直接通过微生物呼吸酶转移到阳极。阳极室与阴极室在电池内部用质子交换膜连通，外部通过导线连接构成循环电路。在好氧室，电子通过外电路、质子通过质子交换膜分别到达阴极化合形成水。图1为双室MFC示意图。

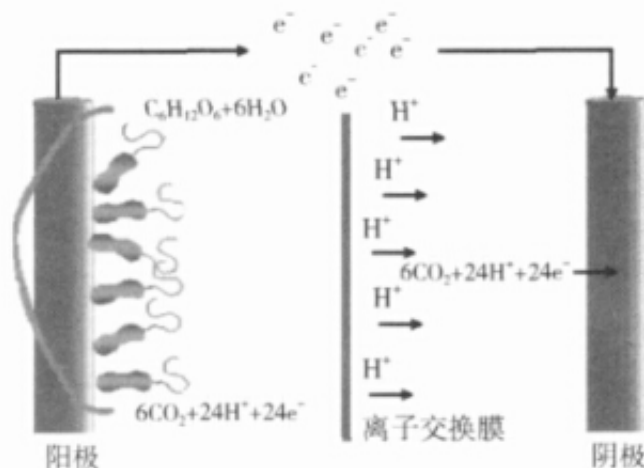


图 1 双室 MFC 示意图

Fig. 1 Principle of the two-chambered microbial fuel cell

1.1.2 双室 MFC 组成

双室 MFC 主要由阳极(材料)、阴极(材料)和分割材料等组成。

阳极的主要作用是微生物附着生长提供场所，并将电子顺利地传递到电路中。因此，阳极材料不但要适合微生物生长，而且应具有良好的导电性能，现阶段较常用的阳极材料为碳制品如石墨、碳毡、聚阴离子和铂(PANI - Pt)的混合材料和碳纸等。

阳极材料的

选择是 MFC 研究的重点之一

。一般可用功率密度表示电池的产电性能。功率密度(mW/m^2 或 mW/m^3)

$= UI/A =$

U^2/RA (式中：U

为电压，V；I 为电流，mA；R 为

电阻， Ω ；A 为阳极表面积或反应容器的体积， m^2 或 m^3)。PRASAD 等^[12]

选择了 3 种不同的阳极材料(石墨、碳毡和 PANI - Pt)对 MFC 产电性能的影响进行了比较。结果表明，最大功率密度以 PANI-Pt 产生的最高，为 $2900mW/m^3$ ；其次为碳毡产生的，为 $340mW/m^3$

；普通石墨电极产生的最大功率密度最低，仅为 $690mW/m^3$

。通过电镜扫描发现，导致上述 3 种材料产生的最大功率密度不同的原因之一是微生物在不同材料上附着的形式和数量不同。

以往对 MFC 的研究大多是针对电池的阳极，近几年随着研究的深入，阴极的功能优化也引起了人们的注意。由于 MFC 阴极的氧气在中性条件下发生还原反应的动力学系数较低，从而制约着整个反应的反应速度，因此阴极反应速率的提高对 MFC 产电效率的提高起重要作用。利用更高效的电解液例如 ferricyanide 代替氧气，电池的能量输出将会大幅度提高。但是，如果 $Fe(III)$ 转化为 $Fe(II)$ 时，必须更换 $Fe(III)$ 溶液，而氧气系统可以连续运行^{[13]489}。

LIU 等^[14]

研究比较了以相同的微生物 *R. ferrire-ducens* (10% (体积分数) 接种量) 作为接种体、1mmol/L 的葡萄糖作为燃料、阴极室加氧曝气的条件下， $Fe(III)$ - 氨三乙酸 ($Fe(III)$ -NTA)

和铁氰化钾 ($K_3Fe(CN)_6$)

分别作为阴极

的电子受体时，两者在产电性

能方面的差异，结果显示，向阴极室投加 $Fe(III)$ -NTA 和 $K_3Fe(CN)_6$

对 MFC 产电能力的提高有显著影响。当阴极室 $Fe(III)$ -NTA 投加量为 10mmol/L 时燃料电池的库仑效率为 57%，与不投加时库仑效率 30% 相比几乎提高了 1 倍，与阴极室投加 10m

mol/LK₃Fe(CN)₆

库伦效率64%相比相差不多。结果进一步显示Fe()NTA

和K₃Fe(CN)₆对于提升阴极电子转移能力有类似作用, 都能作为常用的阴极电子受体。

分割材料的作用是阻止阴极室的DO直接进入阳极室中, 因此需要对阳极室和阴极室进行分隔。质子膜是目前主要的分割材料, 由于膜的价格较昂贵, 因此通过采用其他的分隔材料(如盐桥、玻璃珠、玻璃纤维和碳纸等)降低MFC的制造成本。JANG等^[15]

以玻璃纤维和玻璃珠为原料代替质子交换膜构成无膜MFC, 电池的内阻高达3.9M Ω , 4周后MFC运行稳定, 电流为2mA, 电流产率低于10%。

MIN等^[16]^[1675]

比较了膜和盐

桥在内阻和产电效率方面的

差异, 质子交换膜的内阻为1286 Ω , 最大功率密度为38

mW/m²; 盐桥的内阻为19920 Ω , 最大功率密度为2mW/m²。盐桥内阻过大是造成最大功率密度下降的主要原因。

1.2单室MFC

1.2.1单室MFC产电机理

单室MFC省去了阴极室, 物质(燃料)在单室阳极处被微生物氧化, 电子由阳极传递到外电路到达阴极, 质子转移到阴极处经过质子交换膜(或质子交换膜不存在)到达阴极, 阴极暴露在空气中, 氧气作为直接的电子受体。图2为单室MFC示意图。

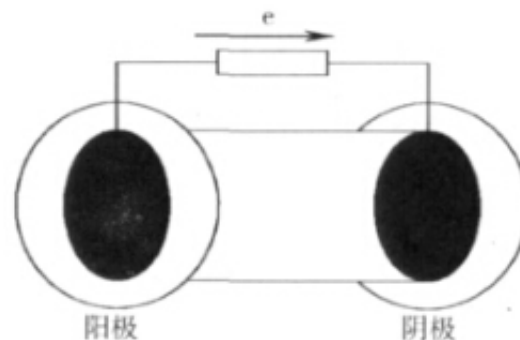


图2 单室MFC示意图

Fig. 2 Principle of the single-chamber microbial fuel cell

1.2.2单室MFC组成

单室MFC从电极型式上可以分为“二合一”型和“三合一”型以及无膜型电池3种。

“二合一”型MFC的阴极和质子膜压合在一起, 阳极独立。由于阳极和质子膜具有一段距离(两者间是阳极溶液), 从质子膜渗透的氧对阳极的影响较小。在ZHANG等^[17]

的研究中应用了“二合一”型单室MFC。MFC的阳极和阴极分别位于圆柱形阳极室(长为3.0cm, 直径为1.8cm)的两端, 阳极由石墨颗粒和聚四氟乙烯(PTFE)乳胶混合物热压形成, 厚度为0.15mm, 阴极为催化层和混合层组成的空气阴极, 质子交换膜(PEM)的一侧是很薄的Pt/C催化层(Pt质量分数为40%), 另一侧没有涂层覆盖, 直接与阳极室相连。当阳极的PTFE的质量分数在24%~36%时

, 电池的最大功率密度达到了760mW/m², 这比目前报道的利用微生物E.coli有介体的MFC的产电效率高得多。

“三合一”型MFC是将阳极、质子膜和阴极依次压合在一起, 最大程度降低阳极和阴极之间的距离, 其内阻小。

曹效鑫等^[18]^[1252]

为了降低内阻、尽可能提高MFC的输出功率, 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, 并考察了其在接种厌氧污泥条件下对乙酸自配水的产电特性。该“三合一”型MFC在稳定运行条件下, 电池内阻约为10~30 Ω , 远低于现已报道的其他形式的MFC的内阻。目前, 该“三合一”型MFC最大功率密度

约300mW/m²，库仑效率约50%。

在空气阴极MFC中，PEM膜的去除有助于电池最大功率密度的提升。空气阴极无膜单室MFC的库仑效率一般在9%~12%。与之

相比，双室MFC在阴极室

充满液体、有质子交换膜存在的条件，库仑效率一般在40%~90%^{[9]4040}。CHENG等^{[13]489}

在单室无质子交换膜的MFC的阴极外侧增加了混合层，发现增加4层混合层最合适，与不增加混合层时的MFC相比，库仑效率增加167%，最大功率密度增加42%。库仑效率的提高是由于能量输出的增加和操作周期的增加(减小了物质由阴极透过的氧气直接降解造成的损失)。

2双室和单室MFC的比较

2.1构型的比较

图3为常见的双室MFC的构型^{[19]469}。

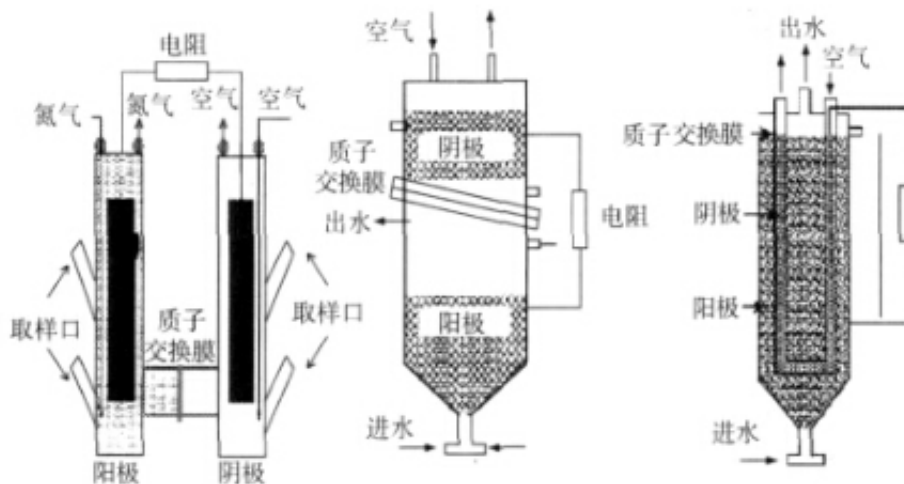


图3 双室MFC构型示意图

Fig. 3 Structure of the two-chambered microbial fuel cell

双室的优点是可以在阳极室和阴极室中分别设置参比电极，便于分别对阳极、质子交换膜(或分隔材料)和阴极进行研究。但是，双室MFC由于阴极传质阻力较大，同时阴极室和阳极室间存在一定距离，其电阻较高，导致功率密度较低，通常低于100mW/m²

。现有的MFC一般有阴、阳两个极室，中间由质子交换膜隔开，这种结构不利于电池在构型上的放大。

图4为常见的单室MFC的构型^{[19]471}。

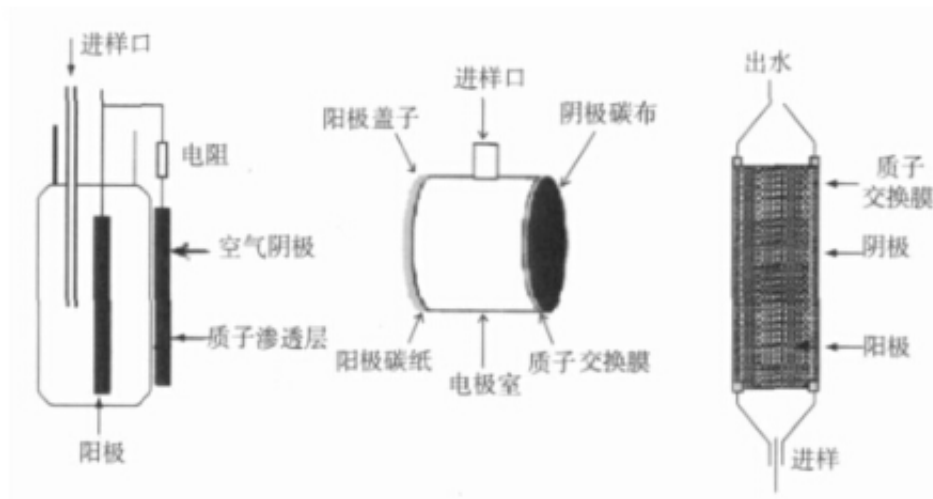


图 4 单室 MFC 构型示意图

Fig. 4 Structure of the single-chamber microbial fuel cell

单室的优点是阳极和阴极距离较近，阴极传质速率得到了提高，因无需曝气而降低了运行费用，占地小，结构简单，可以通过去除质子交换膜而进一步提高MFC的电能输出。由此可见，能量消耗最小、运行成本最低、输出电能最大是人们追求的目标。因此，研究和开发直接空气阴极系统的MFC，将具有一定的竞争力。但是，阳极和阴极距离过小，氧气容易透过质子交换膜传递到阳极上，对产电微生物有一定影响，同时也降低了电池的库仑效率。

2.2 MFC的内阻、功率密度和库仑效率的比较

2.2.1 内阻的比较

曹效鑫等^[18]¹²⁵⁴、尤世界等^[20]和MIN等^[16]¹⁶⁷⁵对不同MFC的内阻进行了研究，结果见表1。

表 1 单室与双室 MFC 的内阻
Table 1 The inter resistance of single-chamber and two-chambered MFC

MFC 类型	单室 (无膜)	单室 (“三合一”) (质子交换膜)	双室 (质子交换膜)	双室 (盐桥)
内阻/ Ω	317.21	10~30	1 286	19 920
参考文献	[20]	[18]	[16]	[16]

表1显示，单室MFC的内阻小于双室MFC的内阻。一般认为MFC内阻从结构上可分为阳极、阴极的贡献以及阴阳极之间电解质和分割材料的贡献4部分。单室MFC阴阳极之间的距离相对较小，从而有效地降低了电解质部分的贡献，并且单室MFC采用“二合一”、“三合一”膜或者采用无膜结构，其产生的阻力小于双室MFC中质子交换膜或盐桥产生的阻力，由此降低了分割材料产生的电阻。

2.2.2 功率密度的比较

MIN等^[21]、KIM等^[22]²⁵⁶⁸、OH等^[23, 24]、LIU等^[25]分别对单室和双室MFC的特性进行了研究，结果见表2。

表 2 单室与双室 MFC 的功率密度和库仑效率
Table 2 The power density and coulombic efficiency of single-chamber and two-chambered MFC

燃料	单/双室	功率密度 / (mW · m ⁻²)	库仑效率 / %	参考文献
养猪废水	双室	45		[21]
养猪废水	单室	261		[21]
乙醇	双室	40	42~61	[22]
乙醇	单室	488	10	[22]
食物废水	双室	8 177		[23]
食物废水	单室	371 710		[23]
乙酸盐	双室	56	45	[24]
乙酸盐	单室	506	13	[25]

表2显示，

同种燃料条件下，

单室MFC的功率密度大于

双室MFC的功率密度。其主要原因是系统内阻不同^{[16]1684}

。由功率密度计算式可知，电阻越大，功率密度越小。单室和双室MFC中，微生物的驯化程度、活性和反应条件将影响微生物反应动力学，进而影响最大功率密度。此外，单室MFC利用不同的物质作为燃料得到不同的功率密度，说明燃料的种类也能影响MFC的能量输出。

2.2.3库仑效率的比较

造成单室MFC普遍比双室MFC库仑效率低的一个重要原因是氧气氧化了应由微生物氧化的物质，造成了物质的损失。氧气渗入无膜空气阴极MFC的速率是渗入同样阴极但是含有质子交换膜MFC的速率的3.7倍^{[9]4042}。此外，电极室阴极表面附着的水以蒸气态损失并在电极室形成气体环境，是MFC库仑效率下降的原因之一。

3展望

制约MFC功率密度的最大因素是电子传递过程。电子转移速率由电子供体与受体间的距离等多种因素决定。理论和实验均表明，随传递距离的增加，电子转移速率呈指数下降的趋势。MFC在结构上减小电极室的容积、增加溶液的导电性能有利于提升电池的功率密度^{[22]2570}

。将混合菌种接

种到MFC中，有利于减小渗透氧

气对阳极室的负面影响，从而提升MFC的库仑效率^{[16]1685}

。因此，降低单室MFC氧气透过率，减小双室MFC传质阻力和内阻，提高MFC的功率密度，开发高活性的微生物菌种，进一步优化MFC的设计和运行参数，将使MFC在产能产电、污水处理、生物产氢和生物传感器等方面具有更好的应用前景^{[19]479}。

参考文献

[1]BULLEN RA, ARNOTT C, LAKEMAN J B, et al. Biofuel cells and their development[J]. Biosensors and Bioelectronics, 2006, 21(11): 2015-2045.

[2]BOND D R, HOLMES D E, TENDER L M, et al. Electrode-re-ducing microorganisms that harvest energy from marine sedi-ments[J]. Science, 2002, 295 : 483-485.

[3]GIL G C, CHANG I S, KIM B H, et al. Operational parameters affecting the performnace of a mediator-less microbial

- fuel cell[J].Biosensors and Bioelectronics , 2003 , 18(4) : 327-334.
- [4]LOWY D A , TENDERL M , ZEIKUSJ G , et al. Harvesting en-ergy from the marine sediment-water interface : kinetic activity of anode materials[J].Biosensors and Bioelectronics , 2006 , 21(11) : 2058-2063.
- [5]GRZEBYK M , POZNIAK G. Microbialfuel cells (MFCs) with interpolymer cation exchange membranes[J]. Separation and Purification Technology , 2005 , 41(3) : 321-328.
- [6]LOVLEYD R. Microbial fuel cells : novel microbial physiologies and engineering approaches[J]. Current Opinionin Biotechnol-ogy , 2006 , 17(3) : 327-332.
- [7]LIU H , RAMNARAYANAN R , LOGAN B E.Production of e-lectricity during wastewater treatment using a single chamber microbial fuel cell[J]. Environmental Science and Technology , 2004 , 38 (7) : 2281-2285.
- [8]LEROPOULOS L A , GREENMAN J , MEL HUI SH C , et al.Comparative studyof three types ofmicrobial fuel cell[J]. En-zyne and Microbial Technology , 2005 , 37(2) : 238-245.
- [9]LIU H , LOGAN B E. Electricity generation using anaircathode single chamber microbial fuel cell in thepresence and absence ofa proton exchange membrane[J]. Environmental Science and Technology , 2004 , 38 (14).
- [10]DELANEY G M , BENNETTO H P , MASON J R , etal. Elec-tron-transfer coupling in microbialfuel cells[J]. Chem. Technol.Biotechnol. , 1984 , 34(1) : 13-27.
- [11]LITHGOW A M , ROMERO L , SANCHEZ I C , etal. Inter-ception of electron-transport chain in bacteria with hydrophilic redox mediators[J]. Chemical Research , 1986 , 5(3) : 178-179.
- [12]PRASADD , ARUN S , MURUGESAN M , et al. Direct elec-tron transfer with yeast cells and construction of a mediator-less microbial fuelcell[J]. Biosensors and Bioelectronics , 2007 , 22 (11) : 2604-2610.
- [13]CHENG Shaoan , LIU Hong , LOGAN B E , et al. Increased performanceof single-chamber microbial fuel cells using an improved cathode structure[J]. Electrochemistry Communica-tions , 2006 , 8(3) .
- [14]LIU Zhidan , LI Haoran. Effects of bio-and abio-factors on e-lectricity production in a mediatorless microbial fuelcell[J].Biochemical Engineering Journal , 2007 , 36(3) : 209-214.
- [15]JANGJ K , PHAM T H , CHANG I S , et al. Construction and operation of anovel mediator-and membrane-less microbial fuelcell[J]. ProcessBiochemistry , 2004 , 39(8) : 1007-1012.
- [16]MIN B , CHENG S A , LOGANB E. Electricity generation u-sing membrane and salt bridge microbial fuel cells[J]. Water Research , 2005 , 39 (9) .
- [17]ZHANG Tian , ZENG Yulong , CHEN Shengli , et al. Improved performances of E. coli-catalyzed microbial fuel cells with composite graphite/ PTFE anodes[J]. Electrochemistry Com-munications , 2007 , 9 (3) : 349-353.
- [18]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) .
- [19]DU Zhuwei , LI Haoran , GU Tingyue. A state ofthe art review on microbial fuel cells : a promising technology for wastewater treatment and bioenergy[J]. Biotechnology Advances , 2007 , 25(5) .
- [20]尤世界 , 赵庆良 , 姜君秋 . 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.
- [21]MIN B , KIM J R , OH S E , et al. Electricity generation from swine wastewater using microbial fuel cells[J]. Water Re-search , 2005 , 39 (20) : 4961-4968.
- [22]KIM J R , JUNG S H , REGAN J M , et al. Electricity genera-tion and microbial community analysis of alcohol powered mi-

icrobial fuel cells[J].Bioresource Technology , 2007 , 98 (13) .

[23]OH S E , LOGAN B E. Proton exchange membrane and elec-trodesurface areas as factors that a direct power generation in microbial fuel cells[J]. Appl.Microbiol. Biotechnol. , 2005 , 70(2) : 162-169.

[24]OH S , MINB , LOGANB E. Cathode performance as a factor in electricity generation in microbial fuel cells[J]. Environ-mental Science and Technology , 2004 , 38 (18) : 4900-4904.

[25]LIU H , CHENG S , LOGAN B E. A power generation in fed-batch microbial fuel cells as a function of ionic strength , tem-perature , and reactor configuration[J]. Environmental Science and Technology , 2005 , 39 (14) : 5488-5493.

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/96628.html>