

微生物燃料电池表观内阻的构成和测量

梁鹏¹, 范明志¹, 曹效鑫¹, 黄霞^{1*}, 王诚²

(1. 清华大学环境科学与工程系环境模拟与污染控制国家重点实验室, 北京 100084; 2. 清华大学核能与新能源技术研究院, 北京 100084)

摘要:将微生物燃料电池内部各种阻力用表观内阻统一表征, 在建立其等效电路的基础上将表观内阻分为欧姆内阻和非欧姆内阻 2 部分. 通过稳态放电法测量微生物燃料电池表观内阻, 在改变外电阻后稳定时间需要 60 s 以上方能保证测定准确性, 通过稳态放电法测定一室型微生物燃料电池的表观内阻为 289 Ω , 当外电阻等于表观内阻时微生物燃料电池对外输出功率达到最大, 为 241 mW/m²; 通过电流中断法测量一室型微生物燃料电池的欧姆内阻为 99 Ω , 测定结果与断电前电流强度无关; 当一室型微生物燃料电池对外供电分别处于活化极化区、欧姆极化区和浓差极化区时, 非欧姆电阻占总内阻的比例分别为 93%、66% 和 75%, 在电池对外供电达到最大时非欧姆占总内阻比例最低. 提高微生物燃料电池产电能力需要同时降低电池的欧姆内阻和非欧姆内阻.

关键词:微生物燃料电池; 表观内阻; 极化曲线

中图分类号: X382 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2007)08-1894-05

Composition and Measurement of the Apparent Internal Resistance in Microbial Fuel Cell

LIANG Peng¹, FAN Ming-zhi¹, CAO Xiao-xin¹, HUANG Xia¹, WANG Cheng²

(1. Environmental Simulation and Pollution Control State Key Joint Laboratory, Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2. Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: The electrochemical limitations on the performance of microbial fuel cells (MFCs) are mainly due to the internal resistance. The total resistance in the MFC was expressed as the apparent internal resistance (R_i) which was partitioned into ohmic resistance (R_Ω) and non-ohmic resistance (R_n), referring to the equivalent circuit of the MFC. In the one-chamber MFC, R_i and R_Ω were measured using the steady discharging method and the current interrupt method, and they were 289 Ω and 99 Ω , respectively. The maximal power density was 241 mW/m² when the external resistance equaled to the apparent internal resistance. The stabilization time of 60 s was enough to remove the influence of the capacitors in the steady discharging method. When the MFC was in the activation overpotential area, the ohmic overpotential area and the concentration overpotential area respectively, R_n accounted for 93%, 66% and 75% in R_i . The ratio of R_n to R_i was the lowest when power output of the one-chamber MFC reached its highest value. Decreasing R_n and R_Ω is the key to one-chamber MFC's output increasing.

Key words: microbial fuel cell; apparent internal resistance; polarization curve

利用微生物产电能力进行产电的装置称为微生物燃料电池(microbial fuel cell, MFC). 微生物燃料电池在净化污水的同时收获电能, 有可能降低污水处理的成本, 因而近年受到了广泛关注^[1-4]. 但是, 目前 MFC 输出功率很低, 国外文献中报道的最大输出功率密度在 600 ~ 4 300 mW/m²^[3,5], 比普通氢氧燃料电池低 3 ~ 4 个数量级. MFC 产电能力通常用最大输出功率密度衡量, 当外电阻等于电池的内阻时, 电池对外输出电能功率 P_m 达到最大^[6]:

$$P_m = E^2/4R_i, \quad (1)$$

式中, E 为电池电动势, R_i 为电池内阻. 由公式(1)可知, MFC 对外供电能力受 E 和 R_i 的影响, E 是 MFC 产能的推动力, R_i 则是 MFC 产能的阻力. 由于 MFC 中所发生的反应确定, 因此提高 E 的空间不

大, 而 R_i 和电池结构密切联系, 可以通过调整电池结构、优化电极以及运行方式等手段加以降低. 因此, 测量 MFC 内阻的构成是提高 MFC 产电能力的前提.

然而, 目前在 MFC 研究中, 对 MFC 的内阻测定方法没有专门进行研究, 相关方法不统一, 文献中涉及内阻的测定有 3 种方法: 电流中断法^[7]、交流阻抗法^[6]、极化曲线法^[7-9]. 这 3 种方法分为 2 类: 一类是暂态法, 包括电流中断法和交流阻抗法, 其中交流阻抗法在氢氧燃料电池测定中采用广泛^[10-12], 而在

收稿日期: 2006-10-09; 修订日期: 2006-11-29

基金项目: 国家自然科学基金项目(20577027)

作者简介: 梁鹏(1976 ~), 男, 博士, 主要研究方向为污水资源化与能源化, E-mail: liangpeng@tsinghua.edu.cn

* 通讯联系人, E-mail: xhuang@tsinghua.edu.cn

微生物燃料电池中通常用来测定欧姆内阻^[6];另一类是稳态法,通过稳态放电得到极化曲线,通过线性拟和得到电池的表观内阻^[9],包括欧姆电阻、活化电阻和传质电阻,当外电阻等于电池的表观内阻时,MFC对外供电能力最大,所以又称为最佳外电阻。因此,考察 MFC 对外最大供电能力时应测定 MFC 的表观内阻。

但表观内阻中的活化内阻和传质内阻测定值均随电流变化,同时受极化曲线法中稳定时间的影响,有关表观内阻测定条件尚需完善,如 Menicucci 等人^[8]发现改变外电阻的速度不同,所获得的 MFC 最大供电能力不同,所对应的表观内阻也不一致。本研究首先确定改变外电阻后的稳定时间对极化曲线测定的影响,以更准确地测定 MFC 的表观内阻,然后通过电流中断法确定 MFC 的欧姆内阻,参照等效电路,进而确定不同电流条件下 MFC 各部分内阻所占比例,以期为提高 MFC 产电能力提出合理的建议。

1 材料与方法

1.1 MFC 试验装置

试验装置如图 1 所示,采用应用广泛的一室型 MFC,阳极和阴极有效面积均为 9 cm²,阳极材料为碳纸(60 型,东丽公司,日本),质子膜(Nafion™ 115 和 112,杜邦公司,美国)与阴极(材料同阳极,一侧附着催化剂铂,载量 0.5 mg/cm²)热压成一体。阳极室容积为 36 cm³,利用磁力搅拌器(HJ-2 型,常州,中国)搅拌溶液,负载采用可调电阻箱(ZX21 型,天水,中国)。输出电压由信号采集系统(DAQ2213)自动记录存储,采集速率最小时间间隔可达 1 ms。

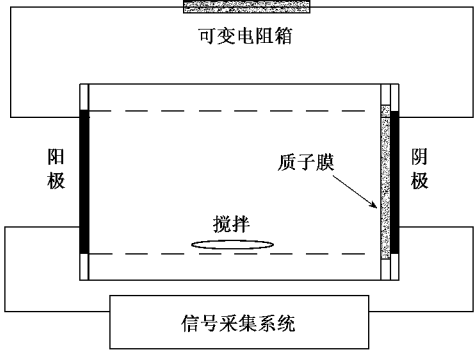


图 1 一室型 MFC 试验装置
Fig.1 Diagram of the one-chamber MFC

1.2 MFC 的微生物接种与运行

试验所用菌种取自北京清河污水厂厌氧污泥,

经乙酸自配水在厌氧条件下驯养 3 d 后作为接种污泥,接种量为 10 mL。阳极室供给的基质为乙酸自配水,主要成份为: CH₃COONa 1 640 mg/L; NH₄Cl 500 mg/L; KH₂PO₄ 300 mg/L; MgCl₂·6H₂O 100 mg/L; CaCl₂·2H₂O 100 mg/L; KCl 100 mg/L^[13]; pH 在 7 左右。阳极室上有盖密封,试验前将阳极室溶液曝氮气 2 min,以去除其中的 O₂,阳极室中溶解氧浓度维持在 0.2 mg/L 以下,温度恒定在 25℃ ± 3℃。

1.3 MFC 内部等效电路

电池在放电过程中需要克服 3 种阻力:电化学反应阻力(活化极化),由电化学反应顺利进行需要克服活化能的能垒引起;传质阻力,由反应物和生成物由于传质限制引起;欧姆阻力,由电解质中离子(质子)和电极中电子传递受到的阻力引起。这 3 种阻力分别对应 3 种电阻,分别为电化学反应电阻、传质电阻和欧姆电阻。参考氢氧燃料电池^[14,15],建立 MFC 内部等效电路如图 2。图 2 中 R_Ω 代表欧姆内阻, R_a 代表阳极及其双电层所产生的非欧姆内阻, R_c 代表阴极及其双电层所产生的非欧姆内阻, R_a + R_c 即为 MFC 的非欧姆内阻 R_n,代表 MFC 电化学反应电阻和传质电阻之和, C_a 和 C_c 分别表示阳极和阴极的双电层电容。

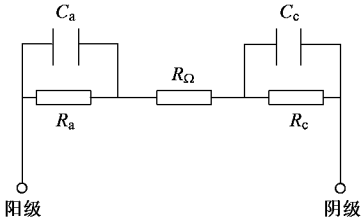


图 2 一室型 MFC 内部等效电路
Fig.2 Equivalent circuit of the one-chamber MFC

1.4 内阻测试方法

采用稳态放电法测定 MFC 的表观内阻。稳态放电法是通过测量 MFC 在不同外电阻条件下,稳定放电时的外电阻电压,通过 $I = U/R$ 得到电流,进而得到极化曲线,将极化曲线的欧姆极化区部分数据线性拟和所得斜率即为表观内阻。如图 2 中电容的存在,改变外电阻后需要一定的稳定时间,本研究考察测定表观内阻所需的最小稳定时间。

采用电流中断法测定 MFC 欧姆电阻。电流中断法是将稳定放电的 MFC 外电路突然断开,通过高频采样器测定阳极-阴极之间的电压随时间变化,得到电流中断瞬间电压升高值 ΔU ,电路断开前电流为

I , 因此欧姆电阻 R_{Ω} 等于 $\Delta U/I$. 试验所用高频采样卡为 DAQ2213 (Dalink, 台湾), 采样频率为 1 000 Hz, 采用数据自动存储, 从采用数据中可以读出电路中断时电压突跃值 ΔU .

2 结果与分析

2.1 微生物燃料电池的启动

在一室型 MFC 中接种驯化后活性污泥, 在外电阻为 10 000 Ω 条件下, 输出电压随时间变化如图 3 所示. 接种污泥 60 h 以后电压上升到 600 mV 并持续稳定, 而后每天更换基质, 去除悬浮细菌对产电的影响.

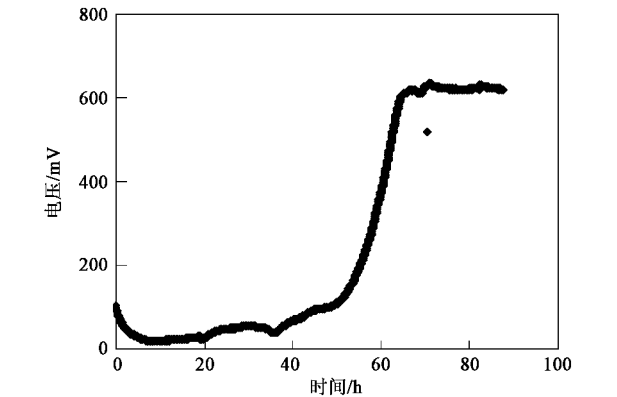


图 3 接种污泥后电压随时间变化(外电阻为10 000 Ω)
Fig. 3 U changing with time at external resistance of 10 000 Ω after inoculation

2.2 微生物燃料电池表观内阻的确定

MFC 稳定运行 3 d 后, 对 MFC 进行稳态放电试验. 首先将外电阻 R 调整到 90 000 Ω 并稳定 1 h 后开始测试, 逐渐将外电阻调小, 直至 12 Ω , 外电阻从 90 000 Ω 下降到 10 000 Ω 步长为 20 000 Ω , 从 10 000 Ω 下降到 1 000 Ω 步长为 1 000 Ω , 从 1 000 Ω 下降到 100 Ω 步长为 200 Ω , 从 100 Ω 到 12 Ω 步长为 10 Ω (12 Ω 系操作中误将电阻箱 $\times 1$ 档拨动到 2). 输出电压 U 通过采样系统自动存储, 采样频率为 1 Hz. 由于电阻变化的步长可能影响到改变电阻后电池所需稳定时间, 本试验将改变电阻后稳定时间适当延长, 确定在 5 min (2.3 试验证实, 在外电阻步长改变为 200 Ω 时稳定时间为 60 s).

极化曲线出现 3 个区域, 分别为 I 活化极化区、II 欧姆极化区和 III 浓差极化区 (图 4). 在欧姆极化区电池对外输出功率最大, 极化曲线呈线性关系, 拟和直线斜率即为电池表观内阻, 等于 289 Ω . 电池在外电阻等于该数值时对外输出功率最大, 为 241

mW/m². 对于试验所用一室型 MFC, 外电阻的范围在 100 ~ 1 000 Ω 间变动时所得数据为欧姆极化区.

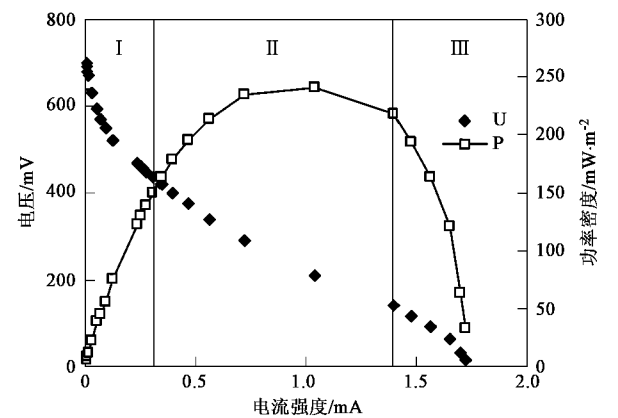


图 4 输出电压和功率与电流强度的关系
Fig. 4 Polarization curve and power density-current curve

2.3 稳定时间对表观内阻测量的影响

如前所述, 表观内阻的测定受极化曲线稳定时间的影响. 为了确定改变外电阻后稳定时间对表观内阻测定的影响, 将外电阻从 2 000 Ω 开始逐步下降至 80 Ω , 外电阻改变后维持 3 min, 利用采集卡采集整个试验过程中外电阻两端的电压, 采集时间间隔为 1 s. 将改变外电阻后 1、3、10、20、60、120 和 180 s 的外电阻电压和对应电流作图得到极化曲线, 对其欧姆极化区数据进行线性拟合, 得到不同稳定时间下表观内阻, 如图 5. 测定得到的表观内阻随稳定时间增加而增加. 当稳定时间从 1 s 增加到 60 s, 表观内阻从 228 Ω 迅速增加到 289 Ω , 而当稳定时间从 60 s 增加到 180 s, 表观内阻仅从 289 Ω 增加到 291 Ω . 改变外电阻后稳定时间大约 60 s 通过极化曲线拟合得到的表观内阻是稳定的, 此时图 2 中电容 C 完全放电, 不会对测量产生影响. 上述结果表明, 图 4 中的

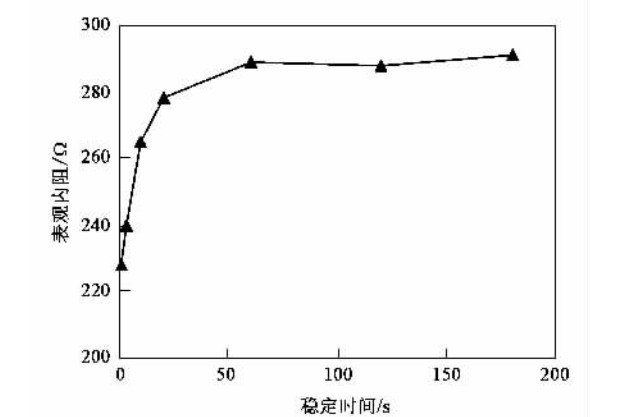


图 5 稳定时间对表观内阻的影响
Fig. 5 Apparent resistance changing with steady time

极化曲线测试中,调整外电阻稳定时间为5 min是完全足够的.

2.4 微生物燃料电池欧姆内阻的测定

微生物燃料电池欧姆内阻的测定可以采用电流中断法.该方法比较简单,便于直观理解.当 MFC 在外电阻为 200 Ω 条件下处于稳定放电时突然中断电路(此时为时间零点),电池两端电压随时间的变化如图 6(数据采样间隔时间为 0.001 s),电压从 208 mV 突跃至 311 mV,阶跃电压 Δ*U* 为 103 mV.电压阶跃后和时间呈指数关系上升(类似于电容充电曲线).电压突跃的主要原因是电流突然中断后电池内欧姆损失在极短时间内降为 0^[16].断电前电流强度可以通过 $I = U/R$ 计算得到,欧姆内阻 R_{Ω} 等于阶跃电压除以断电前电流强度,为 99 Ω.

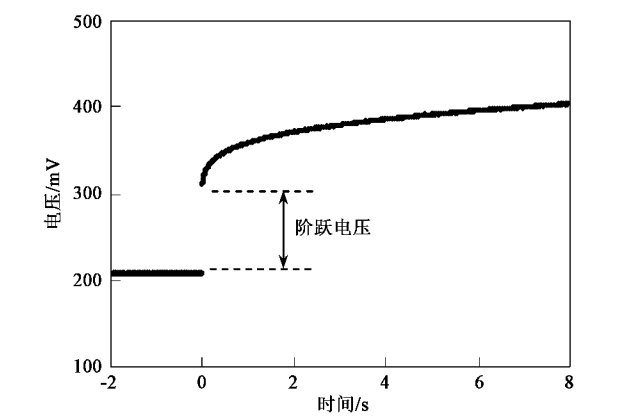


图 6 外电阻为 200 Ω 电流中断后电压随时间的变化
Fig.6 *U* changing with time after current interruption
at external resistance of 200 Ω

同理,对外电阻分别为 100、400、600、800 和 1 000 Ω 稳定运行的 MFC 实行电流中断,测得的电压变化及计算得到的欧姆内阻如表 1.可见,虽然断电前外电阻不同,电流强度有差异,但通过电流中断法测得的内阻基本一致,相对偏差不到 5%.不同电流强度对欧姆内阻没有影响.

表 1 不同外电阻稳定运行时采用电流中断法测得欧姆内阻
Table 1 Ohmic resistances measured by current-interrupt method
at different external resistances

外电阻 /Ω	<i>I</i> /mA	断电前电压 /mV	断电后电压 /mV	欧姆内阻 /Ω
100	1.40	140	279	99
200	1.04	208	311	99
400	0.73	290	358	93
600	0.57	340	394	95
800	0.47	374	423	104
1 000	0.40	400	442	103

2.5 不同电流强度下 MFC 表观内阻构成

由图 2 中等效电路可以得到,MFC 的表观内阻可以分为欧姆内阻和非欧姆内阻,对不同外电阻放电得到的极化曲线可以分为 3 个区域,分别是活化极化区、欧姆极化区和浓差极化区.活化极化区的表观内阻是通过外电阻 90 000 Ω 到 50 000 Ω 时的极化曲线直线拟合得到,此时电流密度很小,根据 Butler-Volmer 公式, *U* 和 *I* 呈线性关系,可以进行直线拟合.欧姆极化区的表观内阻是通过外电阻 1 000 Ω 到 100 Ω 时的极化曲线直线直接拟合得到.浓差极化区的表观内阻是通过电阻在 30 Ω 到 12 Ω 时的极化曲线直线拟合得到,此时电流密度很大, *U* 和 *I* 也近似呈线性关系.表观内阻减去欧姆内阻可以得到非欧姆内阻,如表 2.

由表 2 可以看出,非欧姆内阻在表观内阻中所占比例较大,尤其是在外电阻较大,电流强度较小的活化极化区,表现出的活化阻力大,非欧姆电阻占表观内阻的 93%;外电阻较小时,电流强度较大的浓差极化区的非欧姆电阻占表观内阻的 75%,主要由传质阻力构成;在欧姆极化区,非欧姆阻力最小,为 66%.上述分析表明在降低 MFC 内阻的措施中,需要着重降低非欧姆内阻.

表 2 不同极化曲线区域 MFC 内阻分布
Table 2 Distribution of internal resistances in
different parts of polarization curve

极化曲线分区	R_i/Ω	R_{Ω}/Ω	R_n/Ω	R_n 比例/%
活化极化区	1 497	99	1 398	93
欧姆化区	289	99	190	66
浓差极化区	400	99	301	75

3 讨论

MFC 的内阻,是指电流通过电池内部受到的阻力,是和电池放电相联系的,而电源负荷下的电压是由总极化决定,因此仅仅强调欧姆极化而忽略电化学极化和浓差极化是不全面的.

在 MFC 对外放电过程中,电化学极化、浓差极化和欧姆极化始终存在,只是在不同电流密度下所贡献的比例不同,前 2 种极化受电流密度影响较大,而欧姆极化则和电流强度无关.将电池极化曲线划分为活化极化区、欧姆极化区和浓差极化区本身就是相对的,在欧姆极化区并不是不存在电化学极化和浓差极化.在氢氧燃料电池中已有研究者通过试验验证和模型建立说明在欧姆极化区仍然存在电化学极化和浓差极化^[17].本研究将 MFC 表观内阻的拟

合限定在欧姆极化区,主要是从电池对外输出功率最大出发,所得到的表观内阻仍包括活化内阻、传质内阻以及欧姆内阻,从数据上看,非欧姆内阻部分所占比重更大.因此,在进一步降低内阻的措施上,应考虑同时降低欧姆内阻(如降低阳极和阴极距离,增加电解质离子强度等)、传质内阻(加大搅拌强度或者使基质穿过阳极)和电化学反应电阻(提高有效微生物附着量).

4 结论

(1) 以一室型 MFC 为对象,通过 MFC 对不同外电阻放电得到极化曲线,将极化曲线的欧姆极化段线性拟和得到表观内阻为 291 Ω ,当外电阻等于该值时,电池对外输出功率最大.

(2) 改变外电阻后需要一定的稳定时间方能消除由于电极双电层充放电对表观内阻测量带来的影响,本研究中采用的 MFC 对不同外电阻放电稳定时间需要 60 s 以上方能保证测定准确性.

(3) 通过电流中断法测量得到一室型 MFC 欧姆内阻平均值为 99 Ω ,占表观内阻的 33%,与断电前电流强度无关.

(4) 降低 MFC 表观内阻可以分别降低其欧姆内阻和非欧姆内阻,本研究所使用的 MFC 非欧姆内阻所占比重约为 66%,这是由于电化学反应和传质造成的阻力要高于电荷在 MFC 内部传递所受阻力.

参考文献:

- [1] Rabaey K, Verhaege M. Microbial fuel cells: novel biotechnology for energy generation [J]. Trends in Biotechnology, 2005, **23**(6): 291 ~ 298.
- [2] Logan B E. Simultaneous wastewater treatment and biological electricity generation [J]. Water Science and Technology, 2005, **52** (1-2): 31 ~ 37.
- [3] Cheng S H, Liu H, Logan B E. Power Densities Using Different Cathode Catalysts (Pt and CoTMPP) and Polymer Binders (Nafion and PTFE) in Single Chamber Microbial Fuel Cells [J]. Environmental Science Technology, 2006, **40**: 364 ~ 369.
- [4] Cheng S H, Liu H, Logan B E. Increased performance of single-chamber microbial fuel cells using an improved cathode structure

- [J]. Electrochemistry Communications, 2006, **8**: 489 ~ 494.
- [5] Rabaey K, Boon N, Siciliano S D, *et al.* Biofuel cells select for microbial consortia that self-mediate electron transfer [J]. Applied and Environmental Microbiology, 2004, **70**: 5373 ~ 5382.
- [6] Cheng S A, Liu H, Logan B E. Increased power generation in a continuous flow MFC with advective flow through the porous anode and reduced electrode spacing [J]. Environmental Science Technology, 2006, **40**: 2426 ~ 2432.
- [7] Aelterman P, Rabaey K, Pham H T, *et al.* Continuous Electricity Generation at High Voltages and Currents Using Stacked Microbial Fuel Cells [J]. Environmental Science Technology, 2006, **40**: 3388 ~ 3394.
- [8] Menicucci J, Beyenal H, Marsili E, *et al.* Procedure for Determining Maximum Sustainable Power Generated by Microbial Fuel Cells Environ [J]. Environmental Science Technology, 2006, **40**(3): 1062 ~ 1068.
- [9] 莫志军,胡林会,朱新坚. 燃料电池表观内阻的在线测量[J]. 电源技术, 2005, **29**(2): 95 ~ 98.
- [10] Makharia R, Mathias M F, Bakerb D R. Measurement of Catalyst Layer Electrolyte Resistance in PEFCs Using Electrochemical Impedance Spectroscopy [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2005, **152** (5): A970 ~ A977.
- [11] Katsounis A, Balomenou S P, Tsiplakides D, *et al.* The role of potential-dependent electrolyte resistance in the performance, steady-state multiplicities and oscillations of PEM fuel cells: Experimental investigation and macroscopic modeling [J]. Electrochimica Acta, 2005, **50**: 5132 ~ 5143.
- [12] Diard J P, Gorrec B L, Montella C, *et al.* Impedance measurements of polymer electrolyte membrane fuel cells running on constant load [J]. Journal of Power Sources, 1998, **74**: 244 ~ 245.
- [13] Cheng S A, Liu H, Logan B E. Production of Electricity from Acetate or Butyrate Using a Single-Chamber Microbial Fuel Cell [J]. Environmental Science Technology, 2005, **39**: 658 ~ 662.
- [14] 郭建伟,毛宗强,徐景明. 采用交流阻抗法对质子交换膜燃料电池(PEMFC)电化学反应行为的研究[J]. 高等学校化学学报, 2003, **8**: 1477 ~ 1481.
- [15] Khan M J, Iqbal M T. Modeling and Analysis of Electro-chemical, Thermal, and Reactant Flow Dynamics for a PEM Fuel Cell System [J]. Fuel Cells, 2005, **4**: 463 ~ 475.
- [16] 詹姆斯,安德鲁. 燃料电池系统——原理,设计,应用[M]. 北京: 科学出版社, 2006. 35 ~ 42.
- [17] Wagner N, Schnumberger W, Muller B, *et al.* Electrochemical impedance spectra of solid-oxide fuel cells and polymer membrane fuel cells [J]. Electrochimica Acta, 1998, **43**(24): 3785 ~ 3793.