

碳纳米管阳极微生物燃料电池产电特性的研究

梁鹏¹, 范明志¹, 曹效鑫¹, 黄霞^{1*}, 彭尹明¹, 王硕², 巩前明², 梁吉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. 清华大学机械工程系先进成形制造教育部重点实验室, 北京 100084)

摘要:考察了以碳纳米管(carbon nanotube, CN)、活性炭(activated carbon, AC)和柔性石墨(flexible graphite, FG)为阳极材料的 3 种微生物燃料电池(CN-MFC、AC-MFC 和 FG-MFC)的产电性能,其最大产电功率密度分别为 402、354 和 274 mW/m², CN-MFC 产电功率密度和库仑效率均高于 AC-MFC 和 FG-MFC. CN-MFC、AC-MFC 和 FG-MFC 的内阻分别为 263、301 和 381 Ω , 以碳纳米管为阳极材料可以有效降低 MFC 的阳极内阻. 稳定运行后 3 种 MFC 阳极蛋白质含量分别为 149、132 和 92 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$, 阳极上蛋白质含量与阳极内阻呈负相关. 碳纳米管和活性炭粉作为阳极的 MFC 表面累计孔体积均高于柔性石墨阳极. 3 种阳极材料中柔性石墨的导电性最好, 其次为碳纳米管, 活性炭最低, 与阳极内阻高低次序一致. 测量 CN-MFC、AC-MFC 和 FG-MFC 内阻所需的稳定时间分别为 1 800、1 200 和 300 s.

关键词:微生物燃料电池; 内阻; 碳纳米管

中图分类号: X382 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)08-2356-05

Electricity Generation by the Microbial Fuel Cells Using Carbon Nanotube as the Anode

LIANG Peng¹, FAN Ming-zhi¹, CAO Xiao-xin¹, HUANG Xia¹, PENG Yin-ming¹, WANG Shuo², GONG Qian-ming², LIANG Ji²

(1. Environmental Simulation and Pollution Control State Key Joint Laboratory, Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2. Key Laboratory for Advanced Materials Processing Technology of Ministry of Education, Department of Mechanical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: The characteristic of anode plays an important role in the performance of the microbial fuel cell (MFC). Thus, carbon nanotube (CN), flexible graphite (FG) and activated carbon (AC) were used as anode material in this study, and the performances of three MFCs (CN-MFC, FG-MFC and AC-MFC) were studied. The results show that CN is a kind of suitable material to be used as anode in the MFC. The maximal power densities of CN-MFC, FG-MFC and AC-MFC are 402, 354 and 274 mW/m², respectively. The CN-MFC shows a higher power density and coulombic efficiency compared with FG-MFC and AC-MFC. The CN-anode can reduce the internal resistance obviously. The internal resistances of CN-MFC, AC-MFC and FG-MFC are 263, 301 and 381 Ω , respectively. The protein contents on the CN-anode, AC-anode and FG-anode are 149, 132 and 92 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ after stable operation, and there is a positive relation between the protein content and internal resistance. The conductivity of the three types of MFCs from high to low was FG-MFC, CN-MFC and AC-MFC, which was accordant with the ohmic resistance. The stable times of CN-MFC, FG-MFC and AC-MFC, which were needed to measure the internal resistances, were 1 800, 1 200 and 300 s respectively.

Key words: microbial fuel cell(MFC); internal resistance; carbon nanotube

由于微生物燃料电池(microbial fuel cell, MFC)能够在净化污水的同时,将有机物中的化学能转化为电能,为节能降耗型污水处理新工艺的研究提供了一个新的思路,因此近年受到广泛关注^[1-6].但现有的 MFC 产电能力较低,这使 MFC 的实际应用受到限制^[7,8].因此,提高 MFC 的产电能力是目前研究的主要目标之一.

从 MFC 的构成来看,阳极作为产电微生物附着的载体,不仅影响产电微生物的附着量,同时还影响电子从微生物向阳极的传递^[9],对提高 MFC 产电能力有至关重要的影响.因此,从提高 MFC 的产电能力出发,选择具有潜力的阳极材料开展研究,解析阳

极材质和表面特性对微生物产电特性的影响,对提高 MFC 的产电能力具有十分重要的意义.目前得到广泛研究的平板型 MFC 的阳极材料可以分为 2 类,第 1 类是板式材料,如碳纸、石墨、柔性石墨等;第 2 类是通过粘结剂将粉状电极材料压制成板式,如 Zhang 等^[10]利用聚四氟乙烯作为粘结剂,将碳粉压制成平板作为 MFC 的阳极,扩大了 MFC 阳极材料

收稿日期: 2007-09-03; 修订日期: 2007-11-07

基金项目: 科技部国际科技合作计划项目(2006DFA91120); 清华大学基础研究基金项目(JC200706); 国家高技术研究发展计划(863)项目(2006AA062329)

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

的选择范围.

在 MFC 中,高性能的阳极要易于产电微生物附着生长,易于电子从微生物体内向阳极传递,同时要求阳极内部电阻小、导电性强、阳极电势稳定.碳纳米管由于具有特定的孔隙结构、极高的机械强度和韧性、很大的比表面积、很高的热稳定性和化学惰性、极强的导电性以及独特的一维纳米尺度,可能成为一种十分理想的电极材料^[11~13].Qiao 等^[14]将碳纳米管负载在聚苯胺上,利用 *E. coli* 作为产电微生物,其最大产电密度达到 42 mW/m²,说明碳纳米管可以提高 MFC 产电.

基于以上分析,本研究在一室型 MFC 中利用碳纳米管作为阳极材料,考察其产电特性.并用 2 种已研究的阳极材料——柔性石墨和活性炭,构建平板型 MFC(FG-MFC 和 AC-MFC),与碳纳米管阳极 MFC(CN-MFC)进行比较,测定 3 种阳极表面特性,并根据测定结果分析 3 种 MFC 产电性能和库仑效率的差异,初步确定碳纳米管作为阳极材料的优势所在.由于 3 种 MFC 阳极材料不同,利用放电法测定其内阻所需稳定时间不同,最后确定 3 种 MFC 对不同外电阻放电时的最小稳定时间,以准确测定 MFC 的内阻.

1 材料与方法

1.1 MFC 试验装置

试验采用一室型 MFC,同文献^[15]所示,一共 3 套.阴极均采用空气型阴极,包括膜电极(GEFC-MEA,将催化剂铂负载在质子膜 PEM 上,载量 0.5 mg/cm²,金能,北京)与扩散层(GDL-4,金能,北京),二者通过多孔板压在一起.

3 套一室型 MFC 的阳极分别为碳纳米管、柔性石墨、活性炭粉 3 种.其中碳纳米管通过采用气相沉积法制备,采用 5%(质量分数)的聚四氟乙烯(PTFE)作为粘合剂将碳纳米管粘合在一起;活性炭粉为日本东丽公司生产,采用 5%(质量分数)的 PTFE 作为粘合剂将活性炭粉粘合在一起;柔性石墨购于北京三业碳素公司,厚 1.5 cm.所有阳极面积均为 3 cm×3 cm.

阳极室容积为 36 cm³.阳极室中插入饱和甘汞电极(SCE,212 型,上海)作为参比电极,负载采用可调电阻箱(ZX21 型,天水).输出电压由信号采集系统(DAQ2213, Dalink, 台湾)自动记录存储,采集速率最小时间间隔可达 1 ms.

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,

在厌氧条件下经乙酸自配水驯养 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,主要成分为: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; pH 值在 7 左右^[16].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,使溶解氧浓度维持在 0.2 mg/L 以下,温度恒定在 25℃±3℃.

1.3 测试和计算方法

采用稳态放电法测定 MFC 的表观内阻^[16],采用标准分析方法测定进出水 COD 浓度^[17],阳极孔径分布采用压汞仪(Autopore IV 9510,美国)测定.利用万用电表测量 3 种阳极的导电性能(受试材料长 5 cm、宽 1 cm、厚 0.1 cm).先用 2 片有机玻璃板将测量材料压平,再用万用表内阻笔通过有机玻璃板上的预留孔接触阳极材料进行测定.阳极上的生物量以蛋白质含量表征.测定方法为:取下一定面积的阳极置于 5 mL 去离子水中,然后在 200 W 的功率下超声 5 min,使附着在电极上的细胞分散到溶液中.离心后(2 000 r/min, 2 min)取 0.5 mL 上清液与 0.5 mL NaOH(0.1 mol/L)混合均匀,采用改良型 Lowry 法测定蛋白质浓度^[18].库仑效率 *E* 按照式(1)^[19]计算:

$$E = \frac{\sum_{i=1}^n U_i t_i}{RF_i b_i \Delta S V} \times M \tag{1}$$

式中,*U_i* 为 *t_i* 时刻 MFC 输出电压(V),*R* 为外电阻值(Ω),*F_i* 为法拉第常数,96 485 C/mol,*b_i* 为 1 mol COD 所对应的电子数,等于 4 e⁻ mol/mol,Δ*S* 为 COD 去除浓度(mg/L),*V* 为使用基质体积(L).*M* 为氧分子量,等于 32 g/mol.

2 结果与分析

2.1 3 种 MFC 的产电及内阻分布

3 种 MFC 接种相同量的污泥、对外产电达到稳定后,利用放电法测定 MFC 内阻并计算得到最大产电功率如图 1 所示,其中的数据为 5 d 测定结果的平均值(每天测定 1 次),5 次数据的标准偏差作为误差限.从图 1 可以看出,在相同接种条件和运行条件下,碳纳米管、柔性石墨和活性炭作为阳极的 MFC 内阻分别为 263、301 和 381 Ω,所对应的最大产电功率密度分别为 402、354 和 274 mW/m².碳纳米管作为阳极时的最大产电功率密度最大,其内阻低是主要原因.

进一步利用电流中断法确定 3 种 MFC 的内阻

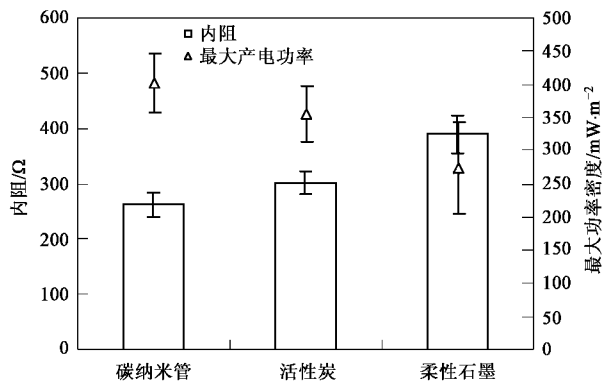


图1 3种MFC内阻及最大产电功率密度

Fig.1 Internal resistances and maximal power densities in the three type of MFCs

分布,如图2所示.碳纳米管阳极内阻和欧姆内阻均低于柔性石墨和活性炭阳极.和柔性石墨阳极相比,碳纳米管阳极可容纳更多微生物,所以CN-MFC阳极内阻最低.利用电流中断法测量得到的欧姆内阻FG-MFC最低,其次为CN-MFC,AC-MFC最高.和活性炭粉相比,碳纳米管导电性好,所以欧姆内阻最低,这与黄辉等^[20]利用阻抗谱试验发现纳米碳管电极的欧姆阻抗显著减少是一致的.而3种MFC的阴极内阻在150~160Ω,相差不大,说明3种MFC内阻的差异主要来自阳极内阻和欧姆内阻.

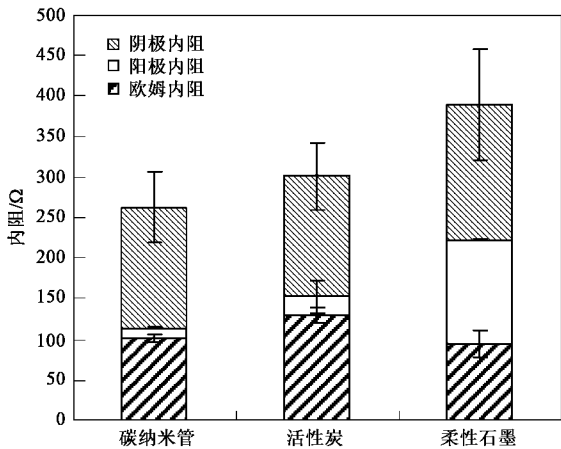


图2 3种MFC内阻的分布

Fig.2 Distributions of internal resistances in the three type of MFCs

2.2 3种MFC的库仑效率

库仑效率用于衡量MFC电子利用效率.3种MFC分别在外电阻为500Ω条件下稳定运行48h,测定基质降解情况,然后根据式(1)计算得到MFC的库仑效率,结果如图3所示.3种不同阳极MFC中,CN-MFC的库仑效率最高.CN-MFC、AC-MFC和

FG-MFC在外电阻为500Ω下电流强度分别为0.81、0.77和0.69mA,CN-MFC的电流密度最大,而有机物的降解(见图3中COD降解率)略低于其他2种MFC,所以碳纳米管为阳极的MFC的库仑效率最高.

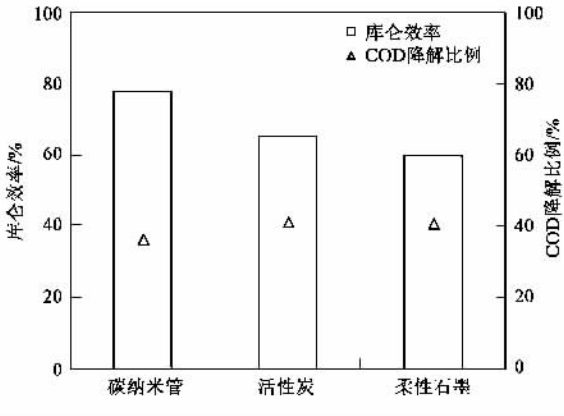


图3 3种阳极MFC的库仑效率

Fig.3 Coulombic efficiencies in the three type of MFCs

2.3 3种阳极累计孔体积比较

利用压汞仪测定3种阳极累计孔体积随孔径分布如图4所示.由于在通常情况单个细菌大小都在0.45μm以上,而阳极表面孔径只有在0.45μm以上产电菌方能在其中生长,因此,图4只列出孔径>0.45μm以上数据.从图4可以看出,碳纳米管和活性炭累计孔体积均高于柔性石墨,这是由于碳纳米管和活性炭粉颗粒粒径较小,使用PTFE作为粘结剂压制制成阳极后其表面孔体积较大.较大的孔体积为容纳更多的微生物提供了条件(蛋白质含量测定见2.4).

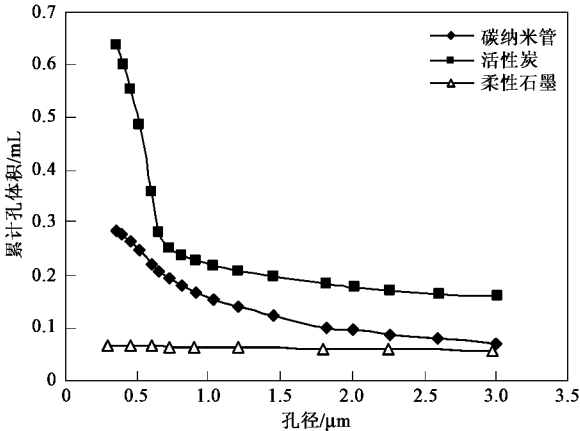


图4 3种阳极材料累计孔体积随孔径变化

Fig.4 Accumulative total volumes changed with apertures

2.4 3 种 MFC 中微生物的生长情况

3 种 MFC 运行稳定时测定阳极上蛋白质含量, 同时将相应的结果列在表 1. 3 种 MFC 阳极内阻大小与蛋白质含量呈负相关, 与黄霞等^[19]对比其他阳极材料结果类似. 碳纳米管上蛋白质密度最高, 说明在 MFC 中使用碳纳米管作为阳极对微生物的抑制作用不强, Morozan 等^[21]最新研究也表明, 碳纳米管作为 MFC 阳极时显示出良好的生物相容性.

表 1 3 种 MFC 阳极蛋白质含量与阳极内阻

项目	碳纳米管	活性炭	柔性石墨
蛋白质含量/ $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$	149	132	92
阳极内阻/ Ω	13	23	127

2.5 3 种阳极导电性比较

采用万用表测试 3 种阳极材料的导电性, 测试时表笔间距 4 cm, 每个材料测量 3 次, 取其平均值作为测量结果, 如图 5 所示. 3 种阳极材料中柔性石墨的导电性最好, 其次为碳纳米管, 活性炭最低.

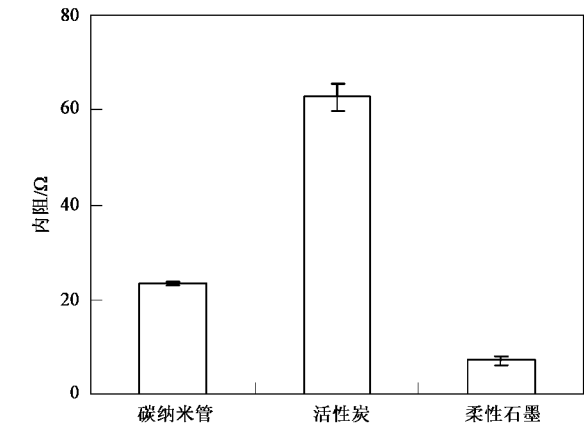


图 5 3 种阳极材料电阻

Fig.5 Conductivity of the three materials

2.6 3 种 MFC 内阻测定时的最小稳定时间

通过稳态放电法分别测定 CN-MFC、AC-MFC 和 FG-MFC 的内阻, 所得内阻随稳定时间的变化关系如图 6 所示. 可知, 随着稳定时间的增加, 3 种 MFC 的测定内阻增加. 对于 FG-MFC, 稳定时间 $> 300\text{ s}$ 时内阻的测定结果基本不变, 对于 AC-MFC, 稳定时间 $> 1\,200\text{ s}$ 时内阻的测定结果基本不变, 而 CN-MFC, 稳定时间至少需要 $1\,800\text{ s}$ 才能得到比较准确的内阻值. 为了 3 种 MFC 内阻测量一致, 文中前面涉及内阻时稳定时间均为 $1\,800\text{ s}$.

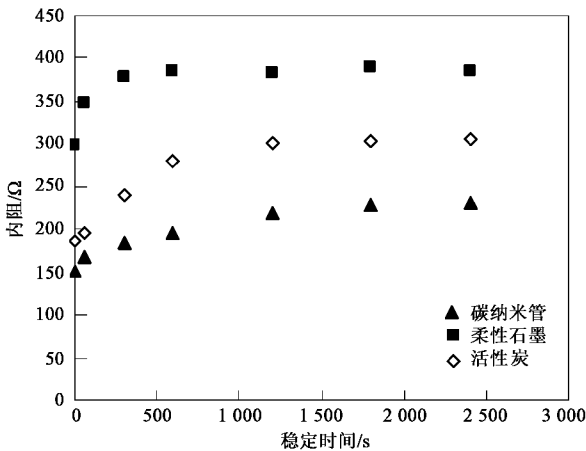


图 6 3 种不同阳极 MFC 内阻与稳定时间的关系

Fig.6 Relationship between internal resistances and steady time

3 讨论

3 种不同阳极材料的 MFC 中, 以碳纳米管作为阳极的 MFC 最大产电功率密度最高, 内阻最低, 同时库仑效率最高. 碳纳米管作为阳极的 MFC 内阻最低表现在阳极内阻最低和欧姆内阻最低两方面, 这都与阳极材料特性有关. 阳极材料特性包括表面孔体积、导电性和电容.

阳极内阻会影响阳极上发生电化学反应的快慢, 阳极上的产电微生物(阳极反应的催化剂)量越多, 电子从微生物体内向阳极的传递越快, 阳极内阻越小. 碳纳米管表面孔体积发达, 和柔性石墨相比, 能容纳更多的微生物. 试验测定结果表明碳纳米管上附着微生物的蛋白质含量高, 作为阳极催化剂的产电微生物密度越高, 阳极内阻越低. 与活性炭相比, 虽然碳纳米管阳极的表面孔体积较小, 但碳纳米管含有丰富的羧基等含氧基团, 还具有管壁缺陷等特性, 可促进电子转移^[22]. 以上原因都可能导致碳纳米管为阳极的 MFC 的阳极内阻降低.

欧姆内阻表征 MFC 内部电荷传递时受到的阻力, MFC 欧姆阻力包括带电离子(如质子)在电解质溶液中传递时受到的阻力和电子在电极中传递受到的阻力. 本研究中提到的 3 种 MFC 电解质溶液完全相同, 而电极对电子传递的阻力不同, 碳纳米管导电性好, 所以利用电流中断法测量得到的欧姆内阻最低, 这与黄辉等^[20]利用阻抗谱试验发现纳米碳管电极的欧姆阻抗显著减少是一致的. 添加多壁碳纳米管可能更有利于电极材料电子的传输, 提高电极材料的导电性^[23, 24].

同时, 碳纳米管具有良好的导电能力, 而且碳纳

米管的一维纳米尺度可能促进产电细菌细胞膜上的纳米丝(纤毛和鞭毛)对电子的传递^[23],使其内阻进一步下降.Morozan 等^[21]最近发现,碳纳米管和产电微生物具有生物相容性,利用这种性质,可能提高 MFC 的产电能力。

4 结论

(1) 碳纳米管、活性炭以及柔性石墨作为阳极的 MFC 最大产电功率密度分别为 402、354 和 274 mW/m²,其中碳纳米管阳极 MFC 产电功率密度最大.碳纳米管、活性炭以及柔性石墨作为阳极的 MFC 内阻分别为 263、301 和 381 Ω ,利用碳纳米管可以降低 MFC 的阳极内阻和欧姆内阻。

(2) 在相同外电阻条件下,碳纳米管阳极 MFC 的库仑效率要高于其他 2 种材料为阳极的 MFC。

(3) 碳纳米管和活性炭阳极表面累计孔体积均高于柔性石墨阳极,在接种相同混合菌条件下,碳纳米管阳极上蛋白质含量为 149 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$,活性炭阳极上蛋白质含量为 132 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$,柔性石墨阳极上蛋白质含量为 92 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$,阳极上蛋白质含量与阳极内阻呈负相关。

(4) 测量 CN-MFC、AC-MFC 和 FG-MFC 内阻所需的稳定时间分别为 1 800、1 200 和 300 s。

参考文献:

- [1] He Z, Angenent L T. Application of bacterial biocathodes in microbial fuel cells[J]. *Electroanalysis*, 2006, **18**(19-20): 2009-2015.
- [2] Logan B E, Hamelers B, Rozendal R, *et al.* Microbial Fuel Cells: Methodology and Technology [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, **40**(17): 5181-5192.
- [3] Lovley D R. Microbial fuel cells: novel microbial physiologies and engineering approaches [J]. *Current Opinion in Biotechnology*, 2006, **17**(3): 327-332.
- [4] Rabaey K, Verstraete W. Microbial fuel cells: novel biotechnology for energy generation [J]. *Trends in Biotechnology*, 2005, **23**(6): 291-298.
- [5] 黄霞,梁鹏,曹效鑫,等.无介体微生物燃料电池研究进展[J]. *中国给水排水*, 2007, **23**(4): 1-6.
- [6] 连静,冯雅丽,李浩然,等.微生物燃料电池的研究进展[J]. *过程工程学报*, 2006, **6**(2): 334-338.
- [7] He Z, Wagner N, Minteer S D, *et al.* An upflow microbial fuel cell

- with an interior cathode: Assessment of the internal resistance by impedance Spectroscopy [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, **40**(17): 5212-5217.
- [8] 冯雅丽,联静,杜竹玮,等.无介体微生物燃料电池研究进展[J]. *有色金属*, 2005, **57**(2): 47-50.
- [9] 冯雅丽,李浩然,连静,等.利用微生物电池研究微生物在矿物表面电子传递过程[J]. *北京科技大学学报*, 2006, **28**(11): 1009-1013.
- [10] Zhang T, Zeng Y L, Chen S L, *et al.* Improved performances of *E. coli*-catalyzed microbial fuel cells with composite graphite/PTEF anodes [J]. *Electrochemistry Communications*, 2007, **9**: 349-353.
- [11] 姜灵彦,刘蕾,罗旭,等.碳纳米管修饰电极及其在环境分析中的应用[J]. *化工时刊*, 2007, **21**(4): 64-67.
- [12] 钮金芬,姚秉华.多壁碳纳米管修饰电极的制备及其应用[J]. *化学分析计量*, 2006, **15**(4): 24-26.
- [13] 米红宇,张校刚,吕新美,等.碳纳米管的功能化及其电化学性能[J]. *无机化学学报*, 2007, **23**(1): 159-163.
- [14] Qiao Y, Li C M, Bao S J, *et al.* Carbon nanotube/polyaniline composite as anode material for microbial fuel cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2007, **170**: 79-84.
- [15] 梁鹏,范明志,曹效鑫,等.微生物燃料电池表观内阻的构成和测量[J]. *环境科学*, 2007, **28**(8): 1894-1898.
- [16] 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): 31-37.
- [17] 魏复盛,寇洪茹,洪水皆,等.水和废水监测分析方法[M].(第四版).北京:中国环境科学出版社,2002. 211-213.
- [18] 薛爱群,贾锋,齐顺章.细菌总蛋白含量测定方法的改进[J]. *微生物学通报*, 1994, **21**: 58-59.
- [19] 黄霞,范明志,梁鹏,等.微生物燃料电池阳极特性对产电性能的影响[J]. *中国给水排水*, 2007, **23**(3): 8-13.
- [20] 黄辉,张文魁,甘永平,等.纳米碳管作为氧扩散电极催化层第二相碳载体的电极特性[J]. *化学物理学报*, 2005, **18**(3): 428-432.
- [21] Morozan A, Stamatin L, Nastase F, *et al.* The biocompatibility microorganisms-carbon nanostructures for applications in microbial fuel cells[J]. *Phys Stat Sol (A)*, 2007, **204**(6): 1797-1803.
- [22] 李玉平,曹宏斌,张懿.生物电催化方法处理三氯乙酸的研究[J]. *环境科学*, 2005, **26**(4): 55-58.
- [23] 刘超,邓正华,万国祥.碳纳米管/活性炭复合电极的电容特性[J]. *电源技术*, 2005, **26**(1): 36-38.
- [24] 刘辰光,方海涛,王大伟.添加多壁碳纳米管活性炭电极材料电化学电容特性[J]. *新型炭材料*, 2003, **20**(3): 205-210.
- [25] Lee J Y, Phung N T, Chang I S, *et al.* Use of acetate for enrichment of electrochemically active microorganisms and their 16S rDNA analyses [J]. *FEMS Microbiology Letters*, 2003, **223**(2): 185-191.