

阳极初始电势对微生物燃料电池产电的影响

范明志, 梁鹏, 曹效鑫, 黄霞*

(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)

摘要:在微生物燃料电池中, 阳极电势会对产电菌的富集和生长产生影响. 为进一步明确阳极电势的作用, 确定适合微生物生长的最佳阳极电势, 在微生物燃料电池的阳极室中设置附加电路以改变阳极的初始电势, 考察阳极初始电势对产电微生物的影响. 将阳极初始电势设为 350 mV 时, 产电微生物的生长明显变慢. 而阳极初始电势为 -200 mV 和 200 mV 时, 微生物的生长速度基本相同. 稳定运行后, 阳极初始电势分别为 350、200 和 -200 mV 的微生物燃料电池, 阳极内阻分别为 71、43 和 80 Ω . 通过变性梯度凝胶电泳(DGGE)分析微生物燃料电池稳定产电前后阳极微生物群落结构, 虽然 3 个微生物燃料电池的阳极初始电势不同, 但稳定后微生物群落结构相似, *Clostridium sticklandii*、*Pseudomonas mendocina*、*Paenibacillus taejonensis* 在阳极的富集量最多, MFC 对这 3 种细菌的强化富集作用最明显.

关键词:微生物燃料电池; 阳极电势; 产电微生物; 群落结构

中图分类号: X382 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)01-0263-05

Effect of the Initial Anode Potential on Electricity Generation in Microbial Fuel Cell

FAN Ming-zhi, LIANG Peng, CAO Xiao-xin, HUANG Xia

(Environmental Simulation and Pollution Control State Key Joint Laboratory, Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: The initial anode potential of the microbial fuel cell (MFC) was changed by additional circuit in the anode chamber, and the influence of the initial anode potential on the electricigens was studied. When the initial anode potential was 350 mV (vs $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$), the growth of microorganisms was much slower than that of the microorganisms which grew on the anode with an initial potential of -200 mV or 200 mV (vs $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$). After stable electricity generation, the anode resistances of the three MFCs, which had initial anode potentials of 350 mV, 200 mV and -200 mV respectively, were 71 Ω , 43 Ω and 80 Ω . The community structures in MFCs, before and after the electricity generation, were also studied by denaturing gradient gel electrophoresis (DGGE). *Clostridium sticklandii*, *Pseudomonas mendocina* and *Paenibacillus taejonensis* were the three most enriched strains on the anode.

Key words: microbial fuel cell; anode potential; electricigens; community structure

作为一种新型的污水处理工艺, 微生物燃料电池(microbial fuel cell, MFC)由于在处理污水的同时, 可以将有机物中的化学能转变为电能加以利用, 起到降低能耗的作用, 因而近年受到各国科研工作者越来越多的重视^[1~5].

MFC 通常由阳极、阴极和质子膜 3 部分构成^[6~9]. 在现有的微生物燃料电池研究中, 存在 2 个问题: 一是产电微生物的驯化不易控制, 短则一两天^[10~12], 长则十几天^[13, 14]; 二是 MFC 的内阻偏大, 输出功率低^[15]. 因此, 如何缩短产电微生物的驯化时间以及降低 MFC 内阻从而提高 MFC 的产电能力, 是 MFC 实用化过程中必须解决的问题. 黄霞等^[16]比较了阳极的不同特性对 MFC 产电性能的影响, 初步发现较低的阳极电势对微生物的富集生长具有促进作用. 而在 Finkelstein 等^[17]的研究中, 却得到了相反的结论, 较高的阳极电势可以加快微生物的富集速度. 可见, 控制合适的阳极电势, 有利于加快微生物的驯化速度, 提高 MFC 的产电性能. 然而, 对于 2 篇

文章出现的相反结论, 是否可以认为存在 1 个最佳阳极电势, 目前鲜见相关研究, 而且不同阳极电势对 MFC 阳极微生物群落结构的影响还有待分析. 基于以上分析, 本研究通过在阳极室中设置附加电路控制 MFC 阳极初始电势, 考察了不同的阳极初始电势对产电微生物富集速度和产电性能的影响, 初步确定了适合产电微生物生长的最佳阳极电势范围, 并利用分子生物学手段对阳极上微生物群落结构进行解析.

1 材料与方法

1.1 试验装置

采用两室型微生物燃料电池, 结构如图 1 所示.

收稿日期: 2007-02-07; 修订日期: 2007-05-27

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863)项目(2006AA062329); 国家自然科学基金项目(20577027)

作者简介: 范明志(1983~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为污水资源化与能源化, E-mail: fanmz02@mails.tsinghua.edu.cn

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

阴极室和阳极室由 250 mL 的广口玻璃瓶制成,2 室底部连通,中间通过夹具将质子膜(Nafion™ 212, 杜邦公司)固定在中央,将 2 室溶液隔开.阳极室加橡胶塞保证厌氧环境,并利用磁力搅拌器(HJ-2 型,常州)进行搅拌,同时用蠕动泵(BT100-1L, 保定兰格)将基质通过进水管连续加到阳极室中,等量的基质从出水口流出,实现连续运行.阳极室中放置饱和甘汞参比电极(212 型,上海)用以测定阳极电势,阴极室底部设曝气头供氧.阳极和阴极材料均为碳纸(60 型,东丽公司,日本),阴极表面铂载量为 0.5 mg/cm².阳极和阴极的尺寸均为 25 mm × 35 mm,通过石墨杆夹具固定并用以传递电荷,夹具表面涂 1 层环氧胶绝缘,防止产电微生物在其表面附着生长.负载采用可调电阻箱(ZX21 型,天水).

附加电路如图 1 所示.在阳极室中加入 1 根石墨棒作为对照电极,将阳极和石墨棒分别接到 1.5 V 直流电源两端,并以变阻器进行调节.试验中,通过控制变阻器,使阳极和参比电极之间的初始电势维持在某一特定值,3 组 MFC 的设置分别为:1 号,无附加电路;2 号,采用附加电路控制阳极初始电势为 350 mV(vs 饱和甘汞电极);3 号,采用附加电路控制阳极初始电势为 -200 mV(vs 饱和甘汞电极).

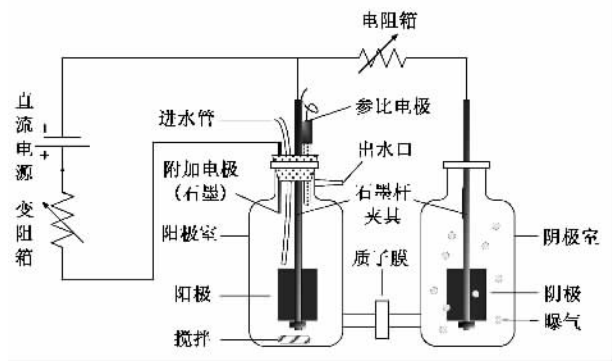


图 1 实验装置示意

Fig.1 Diagram of the MFC and the additional circuit

1.2 接种及运行

混合菌种取自于北京市清河污水处理厂厌氧污泥.将污泥先在室温下以 1.64 g/L 的乙酸钠溶液为基质厌氧培养 24 h,然后取污泥 20 mL 加入阳极室.阳极基质为乙酸自配水,具体成分为:CH₃COONa, 1.64 g/L; NH₄Cl, 0.5 g/L; KH₂PO₄, 0.3 g/L; NaHCO₃, 2.5 g/L; KCl, 0.1 g/L; MgCl₂, 0.1 g/L; CaCl₂, 0.1 g/L^[18].阴极溶液为 8.8 g/L NaCl 溶液,连续曝气供氧.MFC 间歇运行 2 d 后改为连续运行,流速为 0.3 mL/min.

1.3 测定方法

阳极电势 U_a 和输出电压 U 由信号采集系统(DAQ2213)自动记录存储,外电阻 R 通过可调电阻箱控制,电流根据公式 $I = U/R$ 计算得到.

采用稳态放电法测定 MFC 的阳极内阻.即测定 MFC 在不同外阻条件下稳定放电时的阳极电势 U_a ,得到 U_a 随电流 I 变化的极化曲线,将极化曲线的欧姆极化区数据线性拟合,所得斜率即为阳极内阻^[19].

微生物群落结构分析:MFC 接种后,从接种污泥中留取 10 mL 样品,置于 -20℃ 冰箱内冷冻保存.当 3 组 MFC 的试验全部结束后,将 3 片阳极取下,剪碎后分别放入 10 mL 去离子水中,并在 200 W 的功率下超声 5 min,使电极上的细胞分散到溶液中.离心后,将上清液与保存的污泥原液一起进行总 DNA 提取、PCR 扩增和变性梯度凝胶电泳(DGGE)分析,并对结果进行 DNA 测序^[20].

2 结果与讨论

2.1 阳极初始电势对 MFC 启动期的影响

MFC 接种活性污泥后,要经过一个启动期产电才能达到稳定,阳极电势的变化反映了阳极上产电微生物数量和活性的变化^[16],因此通过监测阳极电势的变化,可以了解产电微生物的生长情况.3 组 MFC 接种后,在 5 000 Ω 外阻条件下运行,阳极电势随时间的变化如图 2 所示.从图 2 中可以看出,在无附加电路的条件下,1 号 MFC 的阳极电势在前 50 h 内缓慢下降,随后阳极电势出现突降,在大约 20 h 内降至 -500 mV,并维持稳定.这种电势变化趋势也是试验中最常见的.当利用附加电路给 MFC 阳极施加一个正电压后,MFC 的启动期明显变长,阳极电

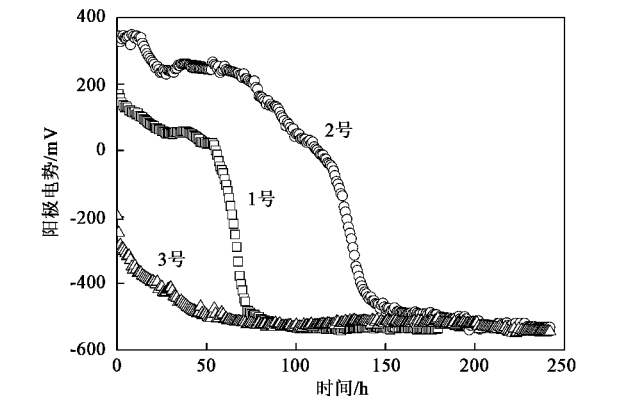


图 2 阳极电势(vs 饱和甘汞电极)随时间的变化(外阻 5 000 Ω)

Fig.2 Development of anode potential in MFCs

势经过约 120 h 的缓慢下降后,才出现电势突降并达到稳定,启动时间比无附加电路情况下延长了 1 倍.而向阳极施加负电压后,阳极电势没有出现明显的缓降和突降阶段,比较平缓地降低,并几乎与 1 号 MFC 同时达到稳定.

输出电流随时间的变化如图 3 所示,2 号 MFC 的初始电流为负值,并且在很长时间内缓慢增加,当输出电流达到 0.02 ~ 0.03 mA 时,出现迅速增长.1 号 MFC 经过 50 h 后输出电流达到 0.02 mA,随后输出电流也出现迅速增长.而 3 号 MFC 初始电流较高,平稳增加并达到稳定,没有出现电流迅速增加这一过程.当产电稳定后,3 种 MFC 的输出电流基本一致.

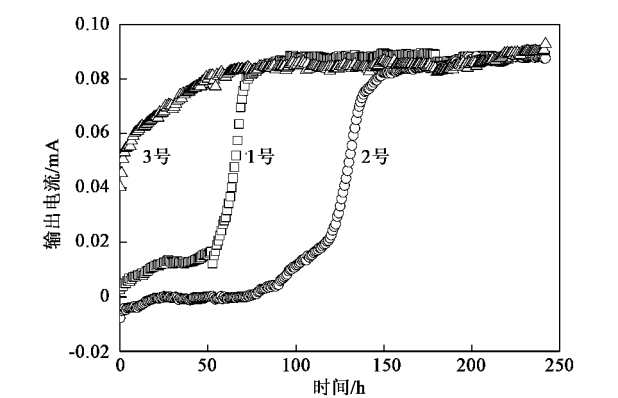


图 3 输出电流随时间的变化(外阻 5 000 Ω)
Fig.3 Development of current in MFCs

在 MFC 中,产电微生物将阳极作为电子受体,其分解有机物产生的电子,通过细胞色素或纤毛直接传递到阳极,从而利用这一过程中电子释放的能量作为自身生长的需要^[2,17].因此,阳极电势越高,微生物获得的能量越多,生长越快,这一结论也在 Finkelstein 等^[17]的试验中得到了证实.但是在本试验中,增加阳极初始电势后,反而使微生物的生长变得缓慢,需要较长的时间才能使 MFC 达到稳定.分析其原因是过高的阳极电势导致阴阳极间的电势差过小,产生的电子无法顺利传递到阴极,从而限制了电子从微生物体内向阳极的传递,微生物生长受到限制.微生物利用电子传递到阳极时释放的能量进行生命活动,因此,一方面要求阳极具有较高的电势,使单位电子释放更多的能量,另一方面也要求 MFC 具有一定的输出电流,才能使足够多的电子释放能量以保证微生物对能量的需要.通过附加电路提高阳极电势后,MFC 的输出电流变小,甚至出现反向电流,虽然单位电子释放的能量较多,但由于电

流微弱,微生物实际所获得的总能量很少,所以在接种初期产电微生物无法获得充足的能量,生长缓慢.可见,在 MFC 的启动初期,阳极电势不宜过高.

2.2 阳极初始电势对 MFC 稳定期产电能力的影响

内阻是评价 MFC 产电性能的一个重要指标.在两室型 MFC 中,利用极化曲线测得的阳极内阻包括 3 部分:活化阻力、浓差阻力和欧姆阻力.活化阻力是由微生物的代谢过程以及电子的传递引起的,浓差阻力是由反应物和生成物的在电极表面的迁移引起的,而欧姆阻力是阳极和参比电极之间电解液的阻力.由于各组反应器之间的溶液环境相同,阳极和参比电极的相对位置也相同,因此浓差阻力和欧姆阻力相差不大,阳极内阻之间的差异体现在活化阻力的差异.电极上的生物量越大,活化阻力越小,阳极内阻越小^[16].因此,阳极内阻的大小,不仅表现出 MFC 的产电性能,也反应了产电微生物的生长情况.当产电稳定后,1 号、2 号和 3 号 MFC 的阳极内阻分别为 43、71 和 80 Ω .从 DGGE 的结果(见图 4)也可以看出,1 号 MFC 的生物量最大,3 号 MFC 的生物量最小,这与阳极内阻的大小是相符的.以上结果说明不同的阳极初始电势也会对产电稳定后的生物量造成影响.

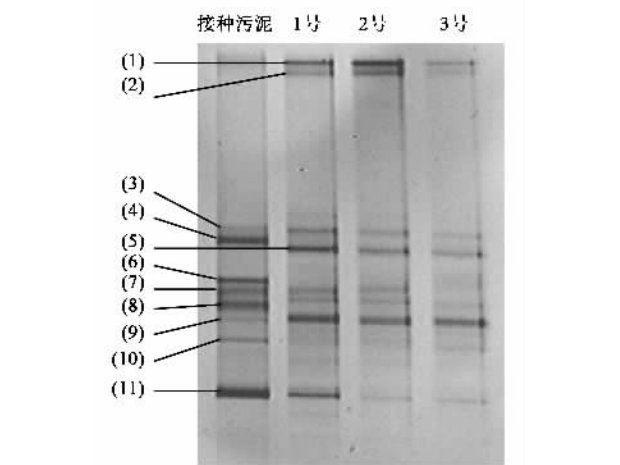


图 4 DGGE 分析结果
Fig.4 Results of DGGE

为进一步明确阳极初始电势对 MFC 稳定后产电效果的影响,改变阳极初始电势重复本试验,将 2 次试验的结果进行比较如表 1 所示.可以看出,过高或过低的阳极初始电势都会对 MFC 稳定后的阳极内阻造成不利的影响,因此,将阳极初始电势设置为 40 ~ 200 mV,有利于提高 MFC 稳定后的产电效果.

表 1 不同阳极初始电势条件下的阳极内阻

阳极初始电势/mV	阳极内阻/ Ω
450	142
350	71
300	70
200	43
40	46
-200	80

2.3 阳极微生物群落结构分析

3 组 MFC 与原接种污泥的 DGGE 分析结果如图 4 所示,4 个样品共得到 11 条比较清晰的条带.其中,条带(1)(2)(5)和(9)在 MFC 中得到了明显的强化作用,而其他几个条带都有不同程度的削弱或消失.说明在 MFC 中,微生物群落结构发生了变化.能够利用产电过程获得能量的微生物竞争性更强,在阳极上得到富集;而对于不能实现产电过程的微生物,则无法在阳极生长.当阳极初始电势不同时,阳极上微生物群落的 DGGE 结果差别不大,只是条带(1)和(2)在 3 号 MFC 中的富集作用小于在 1 号和 2 号 MFC 中的富集作用.DNA 测序结果表明,条带(2)属于混合菌,条带(1)、(5)和(9)分别为 *Clostridium sticklandii*、*Pseudomonas mendocina* 和 *Paenibacillus taejonensis*, 同源性均在 95% 以上.3 组 MFC 中,条带(9)是含量最多也是强化富集作用最明显的一类菌.由于目前报道的可以产电的纯菌种类有限, *Clostridium sticklandii*、*Pseudomonas mendocina* 和 *Paenibacillus taejonensis* 这 3 种菌的产电能力还有待研究,但从图 4 可以得到如下结论:MFC 运行过程对接种的混合菌具有一定的选择作用,部分不占优势的菌得到富集[如条带(2)],部分菌逐渐消失[如条带(4)、(6)、(8)、(10)].虽然阳极起始电压不同,但主要群落结构类似,但微生物总量不同,初始电势 - 200 mV 时的微生物量低于初始电压为 350 mV 和 200 mV.

3 结论

(1) 在 MFC 的启动期,对阳极施加不同的初始电势,MFC 产电达到稳定的时间不同.阳极初始电势分别为 350、200 和 - 200 mV 时,稳定时间分别约为 150、70 和 65 h.MFC 中阳极电势和输出电流都会影响产电微生物的富集和生长.

(2) 不同阳极初始电势对 MFC 稳定后的阳极内阻具有显著影响,当阳极初始电势为 40 mV 和 200 mV 时,阳极内阻最小,分别为 46 Ω 和 43 Ω .过

高或过低的电势都会影响到微生物的生长,从而增大阳极内阻,最佳阳极初始电势范围是 40 ~ 200 mV.

(3) MFC 稳定产电前后的微生物群落结构发生变化,但对于不同阳极初始电势的条件下,群落结构之间的差异并不明显,初始电势 - 200 mV 时的微生物量低于初始电势为 350 mV 和 200 mV.在 MFC 阳极上共得到 3 种强化富集的菌种,分别为 *Clostridium sticklandii*、*Pseudomonas mendocina* 和 *Paenibacillus taejonensis*. 其中 *Paenibacillus taejonensis* 在 3 组 MFC 中含量最多,强化富集作用最明显.

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] Cheng S, Liu H, Logan B E. Power densities using different cathode catalysts (Pt and CoTMP) and polymer binders (Nafion and PTFE) in single chamber microbial fuel cells [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, **40**(1): 364-369.

[7] Cheng S, Liu H, Logan B E. Increased performance of single-chamber microbial fuel cells using an improved cathode structure [J]. *Electrochemistry Communications*, 2006, **8**(3): 489-494.

[8] Liu H, Logan B E. Electricity generation using an air-cathode single chamber microbial fuel cell in the presence and absence of a proton exchange membrane [J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, **38**(14): 4040-4046.

[9] Rhoads A, Beyenal H, Lewandowski Z. Microbial fuel cell using anaerobic respiration as an anodic reaction and biomineralized manganese as a cathodic reactant [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, **39**(12): 4666-4671.

[10] Grzebyk M, Pozniak G. Microbial fuel cells (MFCs) with interpolymer cation exchange membranes [J]. *Separation and Purification Technology*, 2005, **41**(3): 321-328.

[11] Heilmann J, Logan B E. Production of electricity from proteins using a microbial fuel cell [J]. *Water Environment Research*, 2006, **78**(5): 531-537.

[12] Min B, Kim J R, Oh S E, *et al.* Electricity generation from swine wastewater using microbial fuel cells [J]. *Water Research*, 2005, **39**(20): 4961-4968.

[13]

Jang J K, Pham T H, Chang I S, *et al.* Construction and operation of a novel mediator-and membrane-less microbial fuel cell [J]. Process Biochemistry, 2004, **39**(8): 1007-1012.

[14]

Chaudhuri S K, Lovley D R. Electricity generation by direct oxidation of glucose in mediatorless microbial fuel cells [J]. Nature Biotechnology, 2003, **21**(10): 1229-1232.

[15]

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.

[16]

黄霞, 范明志, 梁鹏, 等. 阳极材料特性对 MFC 产电的影响 [J]. 中国给水排水, 2007, **23**(3): 8-13.

[17]

Finkelstein D A, Tender L M, Zeikus J G. Effect of electrode potential on electrode-reducing microbiota [J]. Environmental Science & Technology, 2006, **40**(22): 6990-6995.

[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): 1252-1257.

[19]

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.

[20]

邢薇, 左剑恶, 孙寓姣, 等. 利用 FISH 和 DGGE 对产甲烷颗粒污泥中微生物种群的研究[J]. 环境科学, 2006, **27**(11): 2268-2272.

2006 年环境科学技术类期刊总被引频次和影响因子排序表¹⁾

(中国科学技术信息研究所 2007 年 11 月 15 日发布)

代码	期刊名称	总被引频次			影响因子		
		数值	学科排名	离均差率	数值	学科排名	离均差率
Z027	JOURNAL OF ENVIRONMENTAL SCIENCES	352	26	-0.61	0.406	22	-0.40
Z549	安全与环境学报	563	21	-0.37	0.744	13	0.11
Z029	长江流域资源与环境	811	12	-0.09	0.830	11	0.23
Z024	城市环境与城市生态	611	18	-0.32	0.301	27	-0.55
Z015	电镀与环保	330	27	-0.63	0.444	20	-0.34
Z544	防灾减灾工程学报	99	31	-0.89	0.348	26	-0.48
Z013	工业水处理	1 021	10	0.14	0.406	22	-0.40
Z032	工业用水与废水	288	28	-0.68	0.207	31	-0.69
Z010	海洋环境科学	642	15	-0.28	0.653	14	-0.03
Z009	化工环保	595	19	-0.34	0.944	7	0.40
Z017	环境保护科学	274	29	-0.69	0.246	30	-0.63
Z005	环境工程	569	20	-0.36	0.371	25	-0.45
Z004	环境科学	2 899	1	2.24	1.310	3	0.95
Z003	环境科学学报	2 362	2	1.64	1.076	5	0.60
Z002	环境科学研究	1 141	8	0.27	1.089	4	0.62
Z025	环境科学与技术	687	14	-0.23	0.397	24	-0.41
Z019	环境污染与防治	701	13	-0.22	0.462	19	-0.31
Z021	环境污染治理技术与设备	1 503	6	0.68	0.550	16	-0.18
Z008	农业环境科学学报	1 779	5	0.99	0.879	8	0.31
H784	生态环境	975	11	0.09	0.837	10	0.24
Z023	生态与农村环境学报	627	16	-0.30	0.838	9	0.25
Z016	水处理技术	614	17	-0.31	0.268	29	-0.60
Z007	四川环境	419	25	-0.53	0.413	21	-0.39
T953	消防科学与技术	254	30	-0.72	0.291	28	-0.57
Z551	植物资源与环境学报	517	23	-0.42	0.638	15	-0.05
G129	中国安全科学学报	1 060	9	0.18	0.828	12	0.23
Z030	中国环境监测	445	24	-0.50	0.480	18	-0.29
Z001	中国环境科学	2 045	3	1.28	1.062	6	0.58
Z546	中国人口资源与环境	518	22	-0.42	0.513	17	-0.24
Z022	资源科学	1 152	7	0.29	1.350	2	1.01
Z012	自然资源学报	1 926	4	1.15	1.675	1	1.49
平均值		896			0.673		

1) 数据源于: 中国科学技术信息研究所. 2007 年版中国科技期刊引证报告(核心版)[M]. 北京: 科学技术文献出版社, 2007. 212.

2) 《环境科学》2002 ~ 2007 连续 6 年荣获“百种中国杰出学术期刊”称号.