

微生物燃料电池电极材料研究进展

慕琪, 王许云, 贾云

青岛科技大学化工学院, 青岛 266042

摘要 微生物燃料电池(MFC)是一种具备污水处理和产电功能的生物电化学技术装置,在微生物催化下将有机能转化成电能。综述了MFC电极材料的研究进展,评述了阳极材料及其功能的修饰、阴极催化剂对污水处理和MFC产电性能的进展,指出MFC电极材料设计和研究是未来的发展重点。

关键词 微生物燃料电池;电极材料;功能修饰

中图分类号 O646, X382, X703

文献标志码 A

doi 10.3981/j.issn.1000-7857.2015.14.004

Latest research development of electrode materials for microbial fuel cells

QI Qi, WANG Xuyun, JIA Yun

College of Chemical Engineering, Qingdao University of Science & Technology, QingDao 266042, China

Abstract The microbial fuel cell (MFC) is a promising bio-electrochemical system, which can directly convert the organic chemical energy into the electrical energy with microbes as the catalyst to degrade the organic sewage and produce electricity at the same time. This paper presents a comprehensive review of the latest studies of electrode materials, including the modification and the functionalization of anode materials, and of the cathode catalyst. Additionally, the direction of the electrode design and research in the MFC is suggested.

Keywords microbial fuel cells; electrode materials; modification of function

微生物燃料电池(microbial fuel cell, MFC)作为新型的能源回收技术,从20世纪60年代末开始成为研究热点。MFC以产电微生物为催化剂,将废水中的有机能转换为电能,且无污染物生成。其工作原理如图1所示,在阳极室中,有机物(葡萄糖)经产电微生物催化生成质子和电子,电子经外电路到达阴极,质子在溶液中迁移,透过质子交换膜(proton exchange membrane fuel, PEM)到达阴极,在阴极催化剂作用下,电子受体(如氧气)与质子和电子反应生成水。电子不断定向迁移,当连接外电阻时,产生电流。

电极是MFC的重要组成部分,其材料的选取影响产电性能和污水处理的效果。阳极材料作为产电微生物催化反应的界面,其生物相容性、比表面积、导电性及化学稳定性等直

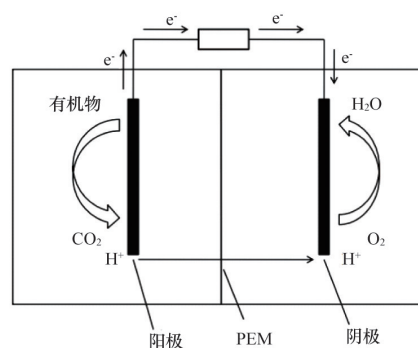


图1 微生物燃料电池工作原理(以双室为例)

Fig. 1 Working principle of microbial fuel cell (with double-chamber microbial fuel cell as an example)

收稿日期:2015-05-01;修回日期:2015-05-29

基金项目:山东省自然科学基金项目(ZR2013BM012);山东省高等学校科研计划项目(J111LB62)

作者简介:慕琪,硕士研究生,研究方向为微生物燃料电池,电子信箱:565999894@qq.com;王许云(通信作者),副教授,研究方向为微生物燃料电池,电子信箱:wangxy@qust.edu.cn

引用格式:慕琪,王许云,贾云.微生物燃料电池电极材料研究进展[J].科技导报,2015,33(14):28-31.

接影响微生物在阳极材料上的吸附生长、电子传递能力、电极阻抗大小及阴极氧还原的速率。阴极材料作为电子和质子的受体,氧还原反应速率决定MFC产电和污水处理效能,因此需要制备高活性、高稳定性、廉价的阴极催化剂,提高产电性能。

1 阳极材料

微生物燃料电池中,阳极材料作为载体,不仅影响产电微生物的附着量,还影响电子从微生物向阳极的传递,因此,阳极材料的选择对MFC性能有至关重要的影响。目前最常用的阳极材料有碳、石墨等,为进一步提高MFC的产电性能,对阳极材料的改性和修饰成为研究热点。

1.1 传统碳材料

碳布、石墨棒、石墨纤维刷及活性炭等材料作为阳极已在MFC中广泛应用。这些材料易导电、耐腐蚀且价格低廉,微生物在其表面容易附着生长,但产电性能不高。

1.2 碳材料的修饰

碳材料的高温氨化处理可提高MFC的产电性能。Wang等^[1]用高温氨气处理石墨纤维刷,MFC最大输出功率提高,经X-射线光电子能谱分析得到,其N/C比增加;Saito等^[2]改变N/C比发现,当碳布表面的N/C比从0.7升到3.8时,最大输出功率密度从938 $\text{mW}\cdot\text{m}^{-2}$ 降至707 $\text{mW}\cdot\text{m}^{-2}$ 。因此,在不影响微生物生长和电子传递的情况下,阳极材料的弱氨化处理有助于带负电微生物的吸附。

碳材料的酸化处理也可提高MFC的产电性能。Feng等^[3]将聚吡咯和蒽醌-2,6-二磺酸处理的碳毡应用于双室MFC,最大输出功率是未修饰电极的13倍。

碳材料中加入少量金属离子或金属化合物,也可提高MFC的产电性能。Kim等^[4]将铁氧化物涂覆于多孔碳纸上,应用于MFC中,最大输出功率密度由8 $\text{mW}\cdot\text{m}^{-2}$ 增加到30 $\text{mW}\cdot\text{m}^{-2}$ 。陈胜利等^[5]合成了一种以聚-4-乙炔基吡啶为骨架、中性红单体为氧化还原活性中心的氧化还原水凝胶,具有良好导电性和生物相容性,用其修饰的碳纸作阳极,可缩短微生物的驯化周期,MFC功率密度也有明显提高。

1.3 碳纳米管及其复合材料

碳纳米管(carbon nanotubes, CNTs)具有特定的孔隙结构,因其具有比表面积大、导电性好、热稳定性好等特性,被广泛应用于MFC的研究中。阳极内阻影响阳极上发生电化学反应的速率,一般而言,阳极吸附的产电微生物越多,电子从微生物向阳极传递的速率越快,阳极内阻越小。而CNTs表面孔体积发达,与石墨相比,更有利于微生物的附着,即CNTs可有效降低MFC的阳极内阻,促进微生物向电极传递电子。作为MFC催化剂载体,CNTs有较好的应用前景,而且CNTs修饰的阳极的MFC的最大产电功率密度和库仑效率均高于活性炭和石墨,多壁CNTs修饰石墨电极可将MFC的最大输出功率提高6倍。Tsai等^[6]用CNTs作电极处理污水,提高了输出电压和功率密度,然而细胞中的毒性抑制了细胞的

增值;Sun等^[7]用CNTs修饰的碳纸作阳极,内阻从1163 Ω 降至258 Ω ,MFC最大输出功率提升了20%。毫无疑问,CNTs可提高MFC的产电性能,但其生物相容性问题仍有待解决。

导电聚合物如聚苯胺(Polyaniline, PANI)生物相容性好,用PANI修饰铂电极作MFC阳极,电流密度增加1倍以上。虽然PANI可促进MFC中微生物的电催化作用,但具有不利于电子传递的导电性,限制了在MFC中的应用。为克服这一局限性,有研究将聚苯胺/碳纳米管(PANI/CNTs)复合材料应用于MFC。Qiao等^[8]用化学聚合法将PANI负载于CNTs上,其电极表面积增大,电子传递能力提高,MFC最大功率密度大幅提升。郑聪聪等^[9]采用循环伏安法制得PANI/MWNT复合材料,当MWNT质量分数为5%时,最大输出电压为967.7 mV,运行一周后COD(chemical oxygen demand)去除率达到95.3%。复合电极使厌氧流化床微生物燃料电池(AFBMFC)启动时间缩短,产电稳定性提高。刘兴倩等^[10]采用循环伏安法制备聚3,4-乙炔二氧噻吩/多壁碳纳米管(PEDOT/MWCNTs)复合材料,并应用于AFBMFC中,稳定运行后,最大输出功率密度达到217 $\text{mW}\cdot\text{m}^{-2}$,开路电压837.8 mV,运行后COD去除率达到96.4%。说明厌氧流化床中,复合阳极在MFC中具有良好的产电性能和污水处理效果,其中碳纳米管的加入在一定程度上提高了复合阳极的导电性,并改善了微生物的附着情况。

1.4 石墨烯及其复合材料

石墨烯是一种新型的“三维”碳纤维材料,具有独特的蜂窝点阵结构,因具备比表面积大、导电性能好、电催化活性高及稳定性好等性质,在电化学领域得到广泛应用。化学法合成石墨烯过程中未使用毒性金属催化剂,为石墨烯应用于MFC提供了可能。Huang等^[11]首次证实石墨烯的网状结构可促进微生物胞外电子向电极转移,将其应用于MFC中,电流密度和功率密度与碳棒电极相比增加了4倍。Zhang等^[12]将石墨烯修饰的不锈钢电极应用于MFC中,由于电极面积的增大及微生物数量的增多,最大功率密度达2668 $\text{mW}\cdot\text{m}^{-2}$ 。

研究发现,石墨烯生物相容性较差,不利于微生物的附着,为了提高产电性能,可将生物相容性好的导电聚合物与石墨烯制备成复合材料修饰阳极。有研究采用循环伏安法制得GR/PANI复合材料,电极的导电性加强,同时阳极阻抗降低。何海波等^[13]将GR/PANI复合膜阳极应用于MFC,运行稳定后,开路电压、最大功率密度、COD去除率分别为834.6 mV、230.2 $\text{mW}\cdot\text{m}^{-2}$ 和95.14%,分别比未修饰电极提高25%、111%、10.3%。说明石墨烯的加入可大幅度提高电压的输出和增强处理污水能力。该新型GR/PANI复合膜MFC阳极材料为MFC的阳极制备提供了一种新的途径。

2 阴极材料

在MFC中,阴极接受阳极传递的电子和质子后与氧化性物质反应,氧还原速度的快慢决定产电的能力。对于传统的MFC,以液态铁氰化钾为电子受体,有较高的输出功率,但需

要不断的添加,且易形成二次污染;而双室MFC中的质子交换膜,会影响功率的输出。Min等^[14]设计了简单实用的空气阴极MFC,以氧为电子受体,运行稳定后,发现功率密度从 $262 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-2}$ 升至 $494 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-2}$,表观内阻降低,且可以持续性产电,符合可持续发展的原则。空气阴极常采用碳布或碳纤维刷为基本材料,但直接使用效果不佳,可通过高活性催化剂改善。催化剂可降低反应活化电势,从而加快反应速率,因此,寻求高活性的廉价催化剂是MFC的研究重点。

2.1 贵金属铂基催化剂

目前,高分散Pt/C是使用最广泛的空气阴极催化剂,使用铂催化剂后,MFC的输出功率大幅提高,然而,铂催化剂价格昂贵且易中毒,限制了其在MFC中的应用,为克服不足,努力在某种程度上减少催化剂中贵金属铂的用量。Cheng等^[15]发现负载于阴极电极上的铂催化剂用量在 $0.1 \sim 2 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 范围的变动并没有显著影响其催化活性,另一研究表明,增大铂纳米粒子的比表面积并使其均匀分散于CNTs表面,铂催化活性可增大4倍^[16]。然而在不影响微生物燃料电池产电性能的情况下,进一步提高贵金属的利用率或研制新型的取代铂及基于铂合金的催化剂具有重要的意义。

2.2 非贵金属氧化物催化剂

Morris等^[17]发现以 PbO_2 代替铂阴极催化剂,电池最大功率密度提高2~4倍,成本降低2~17倍,但 PbO_2 阴极的铅渗漏及毒性限制了其广泛应用。Zhang等^[18]研究了 $\alpha\text{-MnO}_2$ 、 $\beta\text{-MnO}_2$ 和 $\gamma\text{-MnO}_2$ 3种晶形氧化物空气阴极的电催化活性。线性伏安扫描曲线显示,3种化合物在中性介质条件下均可电催化氧化还原,其中 $\beta\text{-MnO}_2$ 呈现出最高的电催化活性,可能由于其具有较高的比表面和平均氧化态,电池最大功率密度达 $172 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-2}$;Roche等^[19]将碳载氧化锰(MnO_2/C)应用于双室MFC,发现在室温中性条件下,可以提高MFC的产电电压和输出功率密度,表现出良好的催化活性;涂丽杏等^[20]考察了在 95°C 下用羧基改性的碳纳米管为载体负载Pt的氧还原性能,可提高电池的最大功率密度和开路电压,猜测其原因是羧基化过程在CNT表面引入了丰富的含氧基团。

价格低廉的钙钛矿型复合氧化物(ABO_3),掺杂后具有优良的结构与氧还原性能。Dong等^[21]将 $\text{La}_{0.4}\text{Ca}_{0.6}\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ 负载在碳载体上,应用于MFC中,功率密度可达 $405 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-2}$,是Pt/C阴极催化剂($560 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-2}$)的73.8%,远高于碳阴极催化剂的产电性能($339 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-2}$)。近年来,由钙钛矿与导电聚合物制备的复合材料已表现出优异的性能。

PANI作为良好的导电聚合物,在电容器、传感器和电池等诸多领域具有广阔的应用前景。刘慧等^[22]用 $\text{PANI}/\text{BaCe}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 材料作阴极催化剂,实验表明PANI的加入可有效防止颗粒团聚,提高导电率。白立俊等^[23]采用溶胶凝胶法制备 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$ 钙钛矿型材料,再采用原位复合技术制备 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3/\text{PANI}$ 复合材料。将其作为阴极催化剂应用到单室MFC,当PANI质量分数为6%时,开路电压为642.7 mV,功

率密度为 $258.9 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-2}$,是Pt/C阴极催化剂的75%。由此可见,将钙钛矿催化氧化还原的特性与聚苯胺的导电性结合,可提高复合材料的物化性能,表现出良好的协同增效作用,可作为一种新型的阴极催化剂。

3 结论

MFC作为新型的清洁能源技术,在处理污水的同时将污水中的有机能转化成电能且无污染,近年来已引起了广泛关注。虽然研究有了一定的成果,但其输出功率密度远不能满足工业化应用的需求,污水处理效率还有待提高。

电极材料是影响产电的一个重要因素,设计和研发高性能的电极材料,包括高导电性、高生物相容性的阳极材料,以及廉价、高催化剂活性和高稳定性的阴极材料,提高MFC的产电性能和污水处理效果,是亟待进一步研究的课题。

参考文献(References)

- [1] Wang X, Cheng S A, Feng Y J, et al. Use of carbon mesh anodes and the effect of different pretreatment methods on power production in microbial fuel cells[J]. Environmental Science & Technology, 2009, 43(17): 6870-6874.
- [2] Saito T, Mehanna M, Wang X, et al. Effect of nitrogen addition on the performance of microbial fuel cell anodes[J]. Bioresource Technology, 2011, 102(1): 395-398.
- [3] Feng C H, Ma L, Li F B, et al. A polypyrrole/anthraquinone-2,6-disulphonic disodium salt (PPy/AQDS)-modified anode to improve performance of microbial fuel cells[J]. Biosensors and Bioelectronics, 2010, 2(6): 1516-1520.
- [4] Kim J R, Min B, Logan B E. Evaluation of procedures to acclimate a microbial fuel cell for electricity production[J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2005, 68(1): 23-30.
- [5] Wang K P, Chen S L. The synthesise of electron-conducting redox hydrogel and its application in microbial fuel cell[J]. Journal of Electrochemistry, 2010, 16(1): 20-24.
- [6] Tsai H Y, Wu C C, Lee C Y, et al. Microbial fuel cell performance of multiwall carbon nanotubes on carbon cloth as electrodes[J]. Journal of Power Sources, 2009, 194(1): 199-205.
- [7] Sun J J, Zhao H Z, Yang Q Z, et al. A novel layer-by-layer self-assembled carbon nanotube-based anode: Preparation, characterization, and application in microbial fuel cell[J]. Electro-chemical Acta, 2010, 55(9): 3041-3047.
- [8] 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(1): 79-84.
- [9] 郑聪聪, 郭庆杰, 王许云, 等. MFC聚苯胺碳纳米管阳极电化学法制备及其性能[J]. 化工学报, 2012, 63(5): 1559-1606. Zheng Congcong, Guo Qingjie, Wang Xuyun, et al. Preparation and performance of graphite anode modified electrochemically by polyaniline and carbon nanotubes for MFC[J]. CIESC Journal, 2012, 63(5): 1559-1606.
- [10] 刘兴倩, 王许云, 郭庆杰. PEDOT/MWCNTs复合阳极的制备及在MFC中的应用[J]. 化工学报, 2013, 64(5): 1773-1779. Liu Xingqian, Wang Xuyun, Guo Qingjie. Preparation and application

- of PEDOT/MWCNTs composite anode for MFC[J]. *CIESC Journal*, 2013, 64(5): 1773-1779.
- [11] Huang Y X, Liu X W, Xie J F, et al. Graphene oxide nanoribbons greatly enhance extracellular electron transfer in bio-electrochemical systems[J]. *Chemical Communications*, 2011, 47(20): 5795-5797.
- [12] Zhang Y, Mo G, Li X, et al. A graphene modified anode to improve the performance of microbial fuel cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196(13): 5402-5407.
- [13] 何海波, 王许云, 白立俊, 等. 石墨烯/聚苯胺复合阳极的制备及在MFC中的应用[J]. *化工学报*, 2014, 65(6): 2186-2192.
He Haibo, Wang Xuyun, Bai Lijun, et al. Preparation and application of GR/PANI composite anode for MFC[J]. *CIESC Journal*, 2014, 65(6): 2186-2192.
- [14] Min B, Logan B E. Continuous electricity generation from domestic wastewater and organic substrates in a flat microbial fuel cell[J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(21): 5809-5814.
- [15] Cheng S, 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(1): 364-369.
- [16] Sanchez D V P, Huynh P, Kozlov M E, et al. Carbon nanotube/platinum(Pt) sheet as an improved cathode for microbial fuel cells[J]. *Energy & Fuels*, 2010, 24(11): 5897-5902.
- [17] Morris J M, Jin S, Wang J Q, et al. Lead dioxide as an alternative catalyst to platinum in microbial fuel cells[J]. *Electrochemistry Communications*, 2007, 9(7): 1730-1734.
- [18] Zhang L X, Liu C S, Zhuang L, et al. Manganese dioxide as an alternative cathodic catalyst to platinum in microbial fuel cells[J]. *Biosens Bioelectron*, 2009, 24(9): 2825-2829.
- [19] Roche I, Katuri K, Scott K. A microbial fuel cell using manganese oxide oxygen reduction catalysts[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2010, 40(1): 13-21.
- [20] 涂丽杏, 朱能武, 吴平霄, 等. 羧基化碳纳米管载铂催化剂对微生物燃料电池阴极氧还原性能的影响[J]. *环境科学*, 2013, 34(4): 1617-1622.
Tu Lixing, Zhu Nengwu, Wu Pingxiao, et al. Influence of carboxylic carbon nanotube supported platinum catalyst on cathode oxygen reduction performance of MFC[J]. *Environmental Science*, 2013, 34(4): 1617-1622.
- [21] Dong H, Yu H B, Wang X, et al. Carbon-supported perovskite oxides as oxygen reduction reaction catalyst in single chambered microbial fuel cells[J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2013, 88(5): 774-778.
- [22] 刘慧, 刘瑞泉. 聚苯胺/BaCe_{0.9}Gd_{0.1}O_{3-δ}材料的制备、表征与氨敏性能研究[J]. *电子元件与材料*, 2013, 32(1): 27-30.
Liu Hui, Liu Ruiquan. Preparation and characterization ammonia sensing property study of polyaniline/BaCe_{0.9}Gd_{0.1}O_{3-δ} material[J]. *Electronic Components and Materials*, 2013, 32(1): 27-30.
- [23] 白立俊, 王许云, 何海波. 微生物燃料电池La_{0.7}Sr_{0.3}CoO₃/PANI阴极催化剂的制备及催化性能[J]. *中国科技论文*, 2014, 9(3): 341-345.
Bai Lijun, Wang Xuyun, He Haibo. Preparation and characterization of La_{0.7}Sr_{0.3}CoO₃/PANI as cathode catalysts for microbial fuel cell[J]. *China Science Paper*, 2014, 9(3): 341-345.

(编辑 陈华蛟)

·学术动态·



中国科学技术协会

“第四届山地城镇可持续发展专家论坛”征文

中国科协拟于2015年8月在新疆伊宁举办第四届山地城镇可持续发展专家论坛。

主办:中国科协

承办:中国城市规划学会、新疆生产建设兵团科协、新疆维吾尔自治区住房和城乡建设厅

时间:2015年8月

地点:新疆维吾尔自治区伊宁市

主题:“一带一路”战略与山地城镇交通规划建设

研讨内容:

1)“一带一路”战略与山地城镇交通规划策略与方法:“一带一路”战略下山地城镇交通发展现状与展望、“一带一路”战略下山地城镇智慧交通与规划创新。

2)“一带一路”战略与山地城镇交通设施建设:重大交通设施和山地城镇空间布局、重点交通工程和山地城镇低碳建设。

面向交通、经济、地理、规划、建筑、土木工程、资源、土地、生态等相关学科专家征集论文。

详见中国科协网<http://www.cast.org.cn/n35081/n35488/16437986.html>。