

# 微生物燃料电池聚苯胺膜阳极的制备及性能

慕琪, 王许云, 何海波, 贾云

青岛科技大学化工学院, 青岛 266042

**摘要** 分别用恒电压法、脉冲极化法、循环伏安法制备聚苯胺(PANI)膜阳极,并应用于固定床微生物燃料电池(MFC),考察其产电及污水处理性能。结果表明,与恒电压法和脉冲极化法相比,循环伏安法制备的PANI膜阳极导电性最好,且其电极电阻(3.65 Ω)与恒电压法制备的电极电阻(55.45 Ω)相比降低了51.8 Ω。循环伏安法制备的PANI膜阳极应用于MFC,最大功率密度和开路电压分别为 $215.6 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-2}$ 和849.3 mV,比恒电压法制备的PANI膜阳极MFC最大功率密度和开路电压分别提高了50.6%和45.1%。与恒电压法和脉冲极化法相比,循环伏安法制备的PANI膜阳极,可一定程度上缩短MFC启动时间,增加电池产电稳定性,提高MFC对污水有机物的去除率,为MFC高性能阳极的制备提供了一种新途径。

**关键词** 循环伏安法;聚苯胺;微生物燃料电池

**中图分类号** O646, X382, X703

**文献标志码** A

**doi** 10.3981/j.issn.1000-7857.2015.14.015

## Preparation and performance of PANI film anodes for MFC

QI Qi, WANG Xuyun, HE Haibo, JIA Yun

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

**Abstract** The PANI film anodes are prepared by the potentiostatic method, the pulse polarization and the cyclic voltammetry (CV), and are applied in a fixed bed microbial fuel cell to investigate the performances of the electricity generation and the wastewater treatment, respectively. It is shown that the PANI film anode modified by the CV enjoys the best conductivity, as compared with those obtained by the potentiostatic method and the pulse polarization, and the electrode resistance is greatly decreased from 55.45 Ω of that prepared by the potentiostatic method to 3.65 Ω. The PANI film anode prepared by the CV is applied in the MFC, the maximum power density and the open circuit voltage reach  $215.6 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-2}$  and 849.3 mV, respectively, 50.6% and 45.1% higher than those of the PANI film anode modified by the potentiostatic method. Compared with the potentiostatic method and the pulse polarization, with the CV being used to modify the PANI film anode, the MFC startup time can be shortened, the electrical stability increased and the sewage removal rate improved. It is a new way to prepare the high performance anode for the MFC.

**Keywords** cyclic voltammetry; PANI; microbial fuel cell

微生物燃料电池(microbial fuel cell, MFC)是一种以产电微生物为阳极催化剂,将污水中有机物的化学能直接转变为电能的装置<sup>[1]</sup>,在污水处理和新能源开发领域具有广泛的应用前景<sup>[2,3]</sup>。但目前其产电性能和污水处理能力较低,限制了MFC的工业化应用。

影响MFC产电性能的因素很多,其中阳极材料<sup>[4]</sup>具有负载微生物、传递电子、氧化底物等作用,是影响MFC产电的重要因素之一。目前对MFC阳极的研究,主要是通过对阳极材料的改性,提高微生物与MFC阳极之间的电子传递速率,包括利用阳极金属或金属氧化物改性,以及利用导电高分子,

收稿日期:2015-05-03;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(J11LB62)

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,何海波,等.微生物燃料电池聚苯胺膜阳极的制备及性能[J].科技导报,2015,33(14):82-86.

如聚苯胺(PANI)<sup>[5]</sup>、聚吡咯<sup>[6]</sup>、聚噻吩<sup>[7]</sup>等对阳极进行改性。其中,聚苯胺作为一种典型的 $\pi$ 电子共轭结构的高分子聚合物,因其制备方法简单、原料易得、有较好的环境稳定性和较高的电导率而广泛应用于电极改性领域。电化学合成法是利用电能聚合苯胺,其最大优点是在聚合的同时进行酸掺杂。电化学合成法主要包括恒电压法、脉冲极化法、循环伏安法和恒电流法等。侯丽波等<sup>[8]</sup>采用恒电流和恒电压法在硫酸、硝酸基质中制得颗粒状聚苯胺;温靖邦等<sup>[9]</sup>采用脉冲极化法在硫酸基质中制得纳米级纤维状聚苯胺;陈忠平等<sup>[10]</sup>采用循环伏安法制备不同形貌的聚苯胺修饰阳极,较大程度上提高了导电性。但尚未见到将电化学方法制备的PANI膜阳极应用于MFC中,考察其产电稳定性、产电性能及污水处理能力。

本研究使用电化学工作站,分别采用恒电压法、脉冲极化法、循环伏安法3种不同电化学沉积法,将PANI修饰到石墨棒阳极,考察3种不同膜阳极的电化学性能及对MFC产电性能和污水处理性能的影响。

## 1 实验部分

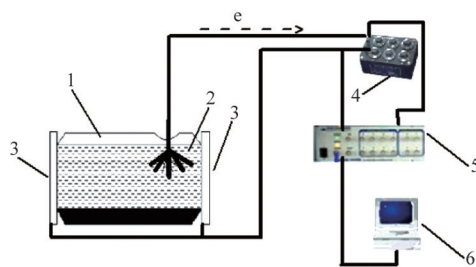
### 1.1 试剂与仪器

试剂:苯胺(天津市大茂化学试剂厂),硫酸(烟台三和化学试剂有限公司),乙醇(成都市科龙化工试剂厂),双氧水(莱阳经济技术开发区精细化工厂),均为分析纯。

仪器:CHI832B电化学工作站(上海辰华仪器公司);三电极体系:以石墨棒为工作电极,铂片电极为对电极,饱和甘汞电极为参比电极;场发射扫描电子显微镜(日本电子株式会社);KQ5200型超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司);ZY21型可调电阻箱(上海精密科学仪器有限公司);USB-1608FS型数据采集卡(MCC Corporation)。

### 1.2 MFC实验装置

图1为实验所用的固定床MFC装置示意图,反应器采用有机玻璃制备,容积为0.5 L。



1—固定床阳极室;2—阳极;3—空气阴极;4—电阻;5—数据采集系统;6—计算机

图1 固定床MFC装置示意

Fig. 1 Schematic diagram of the fixed bed MFC

阳极是不同电化学方法制备的膜电极,电极长度为4.5 cm;阴极是负载Pt/C催化剂的碳布(半径为2 cm,铂含量为 $0.35 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ )。阳极室由粒径为0.45~0.9 mm的椰壳活性炭

填充,外电阻采用可调电阻箱,通过数据采集卡进行数据采集。

### 1.3 微生物接种及MFC运行

微生物燃料电池所用接种污泥取自青岛李村污水处理厂厌氧生物池,在 $28^\circ\text{C}$ 下恒温厌氧培养30 d<sup>[11]</sup>。实验以学校食堂废水为基质,控制废水温度为 $30^\circ\text{C}$ 左右。外电阻为 $90000 \Omega$ ,将阳极放置到阳极室中,连接电路,运行MFC,待电压稳定后进行数据采集。当电压降至400 mV时,认为一个间歇周期结束。

### 1.4 阳极制备

将石墨棒依次在 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的HCl溶液、无水乙醇及去离子水中超声清洗,随后在 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的HCl溶液中进行扫描活化。

以石墨棒电极为工作电极,饱和甘汞电极为参比电极,铂片电极为辅助电极组成三电极体系。其中悬浊电解液主要成分:PANI单体浓度 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,支持电解质 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 浓度 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。通氮除氧20 min后,在溶液静止的情况下,利用三电极体系和电化学工作站对电极进行电化学修饰。

分别采用恒电压法(聚合电位为 $0.7 \text{ V}^{[12]}$ ,聚合时间为720 s)、正脉冲极化法(脉冲电位范围0~0.9 V,导通时间为3 ms,关断时间为9 ms,经过160次脉冲电位聚合苯胺)、循环伏安法(扫速速度为 $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ,扫描范围为 $-0.1 \sim 1.1 \text{ V}$ ,初始电压为 $-0.1 \text{ V}$ ,扫描圈数30圈)将PANI电沉积到石墨棒电极上,扫描结束后,用去离子水进行清洗。然后,放在通风处1 d自然晾干。

### 1.5 测定项目与方法

电化学性能测试:通过场发射扫描电镜分析不同的形貌;通过在含有铁氰化钾( $0.001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )的磷酸盐缓冲溶液( $\text{pH}=7$ )中扫描的循环伏安图考察其导电性;通过交流阻抗法考察不同的交流阻抗图谱。

极化曲线和功率密度曲线测试:采用稳态放电法,测试不同外阻值下的输出电压值。通过式(1)和式(2)分别计算出相应的电流和功率密度,可绘出电压极化曲线和功率密度曲线,从而确定最大功率密度、最大输出电压和表观内阻。

$$I = \frac{U}{R} \quad (1)$$

$$P = \frac{U^2}{RA} \quad (2)$$

式中, $U$ 为输出电压,mV; $R$ 为外电阻, $\Omega$ ; $I$ 为电流,mA; $A$ 为阳极面积, $\text{m}^2$ ; $P$ 为输出功率密度, $\text{mW} \cdot \text{m}^{-2}$ 。

有机物去除率测试:通过废水中化学需氧量(chemical oxygen demand,COD)的变化来表征。采用重铬酸钾法,通过式(3)可计算出COD去除率 $\alpha$ :

$$\alpha = \frac{\text{COD}_0 - \text{COD}_t}{\text{COD}_0} \times 100\% \quad (3)$$

式中, $\text{COD}_0$ 为初始COD值, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ; $\text{COD}_t$ 为装置运行一段时间以后废水的COD值, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 场发射扫描电镜分析

图2(a)、(b)、(c)分别为恒电压法、脉冲极化法、循环伏安法制备的PANI膜阳极在电子扫描显微镜下放大 $1 \times 10^4$ 倍后的SEM图。可以看出,恒电压法(图2(a))制备得到大颗粒状聚苯胺,颗粒致密的堆积在一起,粒径约 $1 \mu\text{m}$ ;脉冲极化法(图2(b))制备得到略显长条的小颗粒状聚苯胺,颗粒堆积较为疏松,粒径约 $100 \text{ nm}$ ;循环伏安法(图2(c))制备得到纤维状聚苯胺,众多PANI缠绕在一起,形成了网络化结构,且中间有许多空洞,形成较大的比表面积,纤维状PANI的直径约在几十到一百纳米之间。

不同电化学方法制得不同表观形貌的膜电极,主要是因为PANI在聚合过程中的成核机理和生长机理不同<sup>[13]</sup>。图2

(a)中是在三维下连续成核,得到致密的PANI膜;图2(b)中得到了小颗粒的PANI膜结构,这是由于苯胺聚合存在自催化现象,颗粒状的PANI对自身的再次聚合是一种良好的催化剂,在这种催化作用下,PANI生长模式发生了改变,在平行于表面单层方向上的聚合速率高于垂直方向的速率,当到达一定程度后,这些膜发生卷曲现象,得到小颗粒的形貌;图2(c)中循环伏安法得到的是纤维状PANI膜结构,连续性的循环伏安扫描使得小颗粒状的PANI首尾连接在一起,此时PANI的成核机理和生长机理更多的是二维生长。从SEM图可以看出,图2(c)中循环伏安法制备的PANI膜呈现网络化纤维状结构,且含有很多的孔洞,大大增加电极表面的比表面积,为MFC阳极室内的微生物提供更多的附着位点。

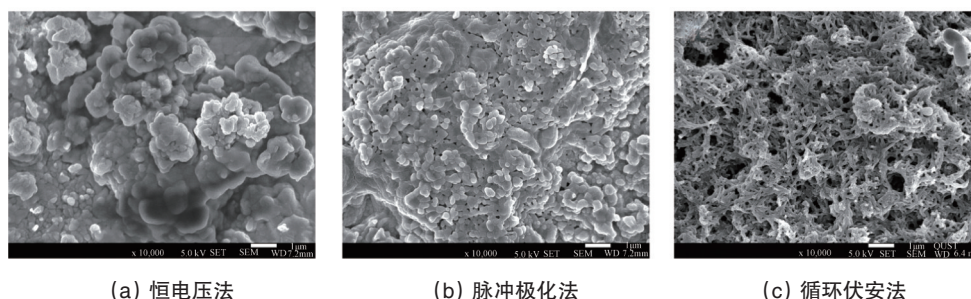


图2 3种不同电化学方法制备PANI膜电极的SEM

Fig. 2 SEM images of electrodes of PANI film prepared by three different electrochemical methods

### 2.2 电极电化性能分析

循环伏安法是修饰膜电极最常用的电化学制备方法之一。在制备聚苯胺修饰的阳极时,循环伏安图上各个电流峰值电位及其图形因扫描电压的不同而不同。当电位扫描范围的上限大于 $1.3 \text{ V}$ 时,聚苯胺降解速率加快,PANI膜结构也会发生变化;当扫描电位上限低于 $0.8 \text{ V}$ 时,苯胺难以聚合<sup>[14]</sup>。因此,本实验选择 $-0.1 \sim 1.1 \text{ V}$ 作为循环伏安法表征PANI膜电极的扫描范围。

图3为恒电压法、脉冲极化法、循环伏安法制备的PANI膜电极,在含有 $0.001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 铁氰化钾的磷酸盐缓冲溶液( $\text{pH}=7$ )中得到的循环伏安图。

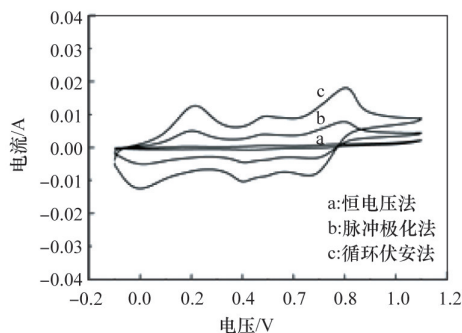


图3 3种不同电化学方法制备PANI膜电极的循环伏安图

Fig. 3 Cyclic voltammogram of electrodes of PANI film prepared by three different electrochemical methods

由图3可以看出,3种电极的CV曲线变化趋势大致相同,即 $0.7 \text{ V}$ 处氧化峰减弱, $0.2 \text{ V}$ 处氧化峰增强。主要原因是 $0.7 \text{ V}$ 处发生的氧化聚合反应随着苯胺单体浓度降低而减弱,所以氧化峰电流变小; $0.2 \text{ V}$ 处因苯胺氧化为正离子基团使氧化峰增强。

CV闭合曲线的面积由氧化还原过程中移进和移出的电荷电量决定,闭合面积越大,代表该电极膜传递电荷的能力越强,导电性越好。从图3可以看出,循环伏安法制备的电极包覆面积最大(即导电性最好),脉冲极化法电极次之,恒电压法电极最弱。

### 2.3 交流阻抗分析

在一定的偏置电压下测定交流阻抗复数平面图,可以测试出膜电极在发生氧化反应时的电极电阻、电容及电极膜表面质子的扩散类型。

图4中,a、b、c分别表示恒电压法、脉冲极化法、循环伏安法制备的PANI膜电极,在含有 $0.001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 铁氰化钾的磷酸盐缓冲溶液( $\text{pH}=7$ )中,偏置电压为 $0.2 \text{ V}$ 时扫描的交流阻抗复数平面(electrochemical impedance spectroscopy, EIS)图。图4中,EIS曲线由高频区的半圆弧和低频区的直线两部分组成。在中低频区的直线部分,直线斜率越接近 $90^\circ$ ,电极越具有纯电容特性。如图4所示,a的直线斜率约为 $30^\circ$ ;b的直线斜率约为 $90^\circ$ ,具有较好的电容特性;c的直线斜率接近于 $45^\circ$ ,这是多孔电极阻抗曲线的典型特征。而高频区的半圆

弧的产生是电子通过电极膜层时发生欧姆极化形成,其半径可表示电极的阻抗值,半径越小,表示该电极电阻越小,电极表面传递电子的能力越强。可以看出a、b、c三种电极的电阻值分别为55.45、4.13、3.65 Ω。综上所述,采用循环伏安法制备的PANI膜电极导电性能最好。

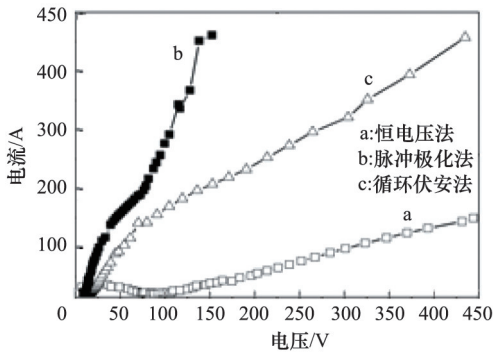


图4 3种不同电化学方法制备PANI膜电极的交流阻抗复数平面图

Fig. 4 EIS of electrodes of PANI film prepared by three different electrochemical methods

#### 2.4 MFC产电性能分析

图5中,a、b、c分别表示恒电压法、脉冲极化法、循环伏安法制备的PANI膜阳极MFC启动后的电压极化曲线,对a、b、c三条极化曲线进行线性拟合可得到MFC开路电压与电流之间的线性拟合方程,如表1所示。

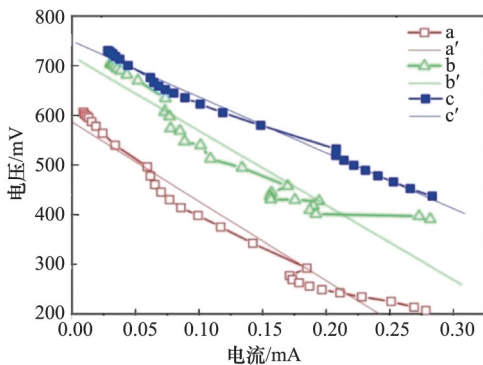


图5 3种不同电化学方法制备PANI膜电极MFC的极化曲线

Fig. 5 Polarization curves of of MFC with PANI film electrode prepared by three different electrochemical methods

表1 欧姆内阻拟合方程

Table 1 Internal resistance fitted equation

电化学方法	拟合线性方程	内阻/Ω	开路电压/mV
恒电压法	$U=585.3-1554.9I$	1554.9	585.3
脉冲极化法	$U=719.4-1336.7I$	1336.7	719.4
循环伏安法	$U=849.3-1124.2I$	1124.2	849.3

其中,拟合直线的斜率的相反数和纵坐标截距表示的是启动后微生物燃料电池整个系统的电阻值和开路电压。由拟合直线方程可以求出,恒电压法、脉冲极化法、循环伏安法的MFC电阻分别为1554.9、1336.7、1124.2 Ω,开路电压分别为585.3、719.4、849.3 V。

图6中,a、b、c分别表示恒电压法、脉冲极化法、循环伏安法制备的PANI膜阳极MFC启动后的功率密度曲线,从图中可以看出,a、b、c3种电化学方法制备PANI膜阳极MFC启动后最大功率密度分别为143.2、187.8、215.6  $\text{mW}\cdot\text{m}^{-2}$ 。

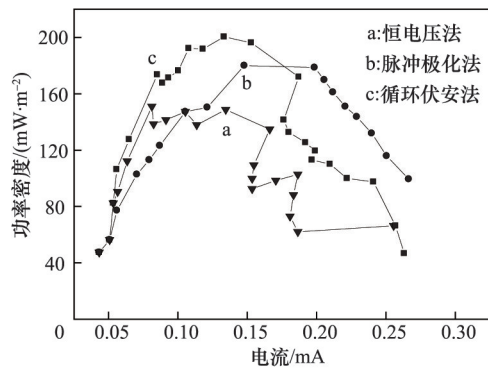


图6 3种不同电化学方法制备PANI膜阳极MFC的功率密度曲线

Fig. 6 Power density curve of the MFC with PANI film electrode prepared by three different electrochemical methods

综上所述,将循环伏安法制备的PANI膜阳极应用于MFC中,其产电性能在3种电化学方法中最好。可能原因是使用循环伏安法制备的聚苯胺膜电极,其膜呈网络纤维状结构,且中间存在很多孔洞,该结构大大增加了电极的表面积,可为阳极室内的微生物提供更多的附着位点。该电极表面生成分子链较长的大分子PANI,长链的PANI具有较好的传递电子能力。

#### 2.5 产电稳定性测定

图7中,a、b、c分别表示恒电压法、脉冲极化法、循环伏安法制备的PANI膜阳极MFC启动前后12天的电压变化曲线。

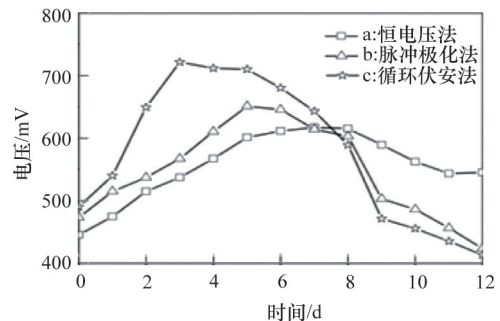


图7 3种不同电化学方法制备PANI膜阳极在运行周期内MFC的电压变化曲线

Fig. 7 Daily average voltages of the MFC with PANI film electrode prepared by three different electrochemical methods in running cycle

从图7可以看出, MFC刚启动时, c曲线电压上升速率最快, b次之, a最慢。这与阳极表面生物膜形成的快慢有关, 使用循环伏安法制备的PANI膜具有良好的生物相容性和大的比表面积, 适合微生物的繁殖和生长, 所以生物膜形成较快。接着运行一段时间后, 由于3种电极中, c电极的阳极氧化反应最快, 使得固定床内污水中的有机质迅速减少, 所以在第5天时c的电压开始出现下降。在有机质充足的条件下, c输出的电压值高于a、b的, 且较为稳定。

## 2.6 污水处理效果测定

图8中, a、b、c分别表示恒电压法、脉冲极化法、循环伏安法制备PANI膜阳极MFC启动后前12天的COD变化曲线图, 在电池启动后, c的COD下降速率最快, b次之, a最慢。运行4d后, c处理污水的COD去除率达到90.8%, b的COD去除率达到84.5%, a的COD去除率更低。说明3种电化学方法制备PANI膜电极应用于MFC中污水处理能力为:a<b<c。一方面因为循环伏安法制备的PANI膜电极比表面积大, 使得更多的微生物参与反应, 阳极氧化反应加快; 另一方面, c电极导电性能良好, 可以加快电子从阳极膜表面到达电极内部的传递速率。所以, 循环伏安法制备的PANI膜电极MFC污水处理能力较强。

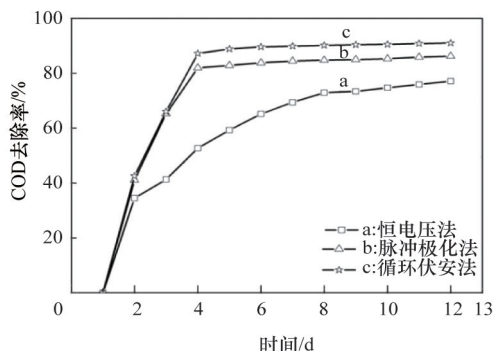


图8 3种不同电化学方法制备PANI膜阳极在运行周期内MFC的COD变化曲线

Fig. 8 The COD of the MFC with PANI film electrode prepared by three different electrochemical methods in running cycle

## 3 结论

分别采用恒电压法、脉冲极化法、循环伏安法3种不同的电化学方法制备聚苯胺膜阳极, 并将其应用于MFC, 考查不同电化学修饰法制备的PANI膜阳极对MFC产电性能和污水处理能力的影响。

1) 使用循环伏安法制备的PANI膜呈网络纤维状结构, 比表面积大, 可为微生物生长提供更多的附着位点。

2) 与恒电压法和脉冲极化法相比, 循环伏安法制备的PANI膜阳极传递电荷的能力最强, 导电性最好, 其电极电阻(3.65 Ω)相对于使用恒电压法制备的电极(55.45 Ω)降低了51.8 Ω。循环伏安法制备的PANI膜阳极应用于MFC, 最大功率密度和开路电压分别为215.6 mW·m<sup>-2</sup>和849.3 mV, 比恒电

压法制备的PANI膜阳极MFC最大功率密度和开路电压分别提高了50.6%和45.1%。

3) 与恒电压法和脉冲极化法相比, 循环伏安法制备的PANI膜MFC阳极材料, 可一定程度上缩短MFC启动时间, 增加电池产电稳定性, 提高MFC对污水有机物的去除率。

## 参考文献(References)

- [1] Liu D, Liu J H, Liu H Z. Research and progress of microbial fuel cells [J]. Journal of Chemical Industry & Engineering, 2007, 28(5): 26-28.
- [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] Liu H, Ramnarayanan R, Logan B E. Production of electricity during wastewater treatment using a single chamber microbial fuel cell[J]. Environmental Science & Technology, 2004, 38(7): 2281-2285.
- [4] Cao X X, Fan M Z, Liang P, et al. Effects of anode potential on the electricity generation performance of geobacter sulfurreducens[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2009, 30(5): 983-987.
- [5] 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): 1599-1606.
- [6] 迟美玲. 提高微生物燃料电池性能的电极材料研究[D]. 天津: 南开大学, 2011. Chi Meiling. Study on the electrode materials to improve the performances of microbial fuel cells[D]. Tianjin: Nankai University, 2011.
- [7] 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.
- [8] Hou L B, Jia M Q, Hu G. Preparation of polyaniline electrochemical films and their properties[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology, 2004, 31(4): 65-69.
- [9] Wen J B, Zhou H H, Li S L, et al. Growth process of nano-fibrous polyaniline film on stainless steel[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2006, 22(1): 106-109.
- [10] Chen Z P, Chu D B, Chen J H, et al. Influence of scanning modes of cyclic voltammetry on the surface morphology of polyaniline films[J]. Acta Polymerica Sinica, 2007, 7(6): 536-540.
- [11] Zhao S J, Guo Q J, Wang X Y, et al. Electricity generation using an anaerobic fluidized bed microbial fuel cell[J]. Journal of Environmental Sciences, 2010, 30(3): 513-518.
- [12] Cai L T, Yao S B, Zhou S M. The effects of magnetic field on the electro polymerization of aniline[J]. Electrochemistry, 1995, 1(2): 159-165.
- [13] Fu Y, Ma J B. Electropolymerization of polyaniline by potentiostatic method and its electrochemical behavior[J]. Chemical Research and Application, 1998, 10(2): 133-137.
- [14] Long J M, Wang S L, Wang J. Preparation of conductive polyaniline film on stainless steel by electrochemical polymerization[J]. Journal of Materials Protection, 2003, 36(12): 23-26.

(编辑 陈华姣)