

2016-02-29

Electricity Generation of Microbial Fuel Cell Using Stainless Steel Mesh as Cathode

Hong-yan DAI

Hui-min YANG

Xian LIU

Xuan JIAN

Xiu-li SONG

Zhen-hai LIANG

College of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Tai yuan 030024, China; liangzhenh@sina.com

Recommended Citation

Hong-yan DAI, Hui-min YANG, Xian LIU, Xuan JIAN, Xiu-li SONG, Zhen-hai LIANG. Electricity Generation of Microbial Fuel Cell Using Stainless Steel Mesh as Cathode[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2016 , 22(1): 75-80.

DOI: 10.13208/j.electrochem.150928

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol22/iss1/9>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

DOI: 10.13208/j.electrochem.150928

Artical ID:1006-3471(2016)01-0075-06

Cite this: *J. Electrochem.* 2016, 22(1): 75-80

Http://electrochem.xmu.edu.cn

不锈钢网阴极微生物燃料电池的产电性能研究

代红艳^{1,2}, 杨慧敏¹, 刘 宪¹, 简 选¹, 宋秀丽^{1,3}, 梁镇海^{1*}

(1. 太原理工大学化学化工学院, 山西 太原 030024; 2. 太原学院环境工程系, 山西 太原 030032;
3. 太原师范学院化学系, 山西 太原 030031)

摘要: 构建了一个以曝气池污泥为阳极接种微生物、碳毡为阳极、无任何修饰的不锈钢网为阴极的双室微生物燃料电池. 通过输出电压、功率密度以及电化学阻抗等考察了阴极面积对电池产电性能的影响, 并对电池的长期运行稳定性进行评价. 研究表明, 不锈钢网作为微生物燃料电池的阴极性能稳定. 当不锈钢网面积为 $2 \times 2 \text{ cm}^2$ 时, 最大输出电压达到 0.411 V, 功率密度为 $0.303 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$, 内阻 841Ω , 极化内阻 80Ω . 增大阴极面积至 $2 \times 4 \text{ cm}^2$, 最大输出电压能达到 0.499 V, 内阻减小至 793Ω . 不锈钢网价格便宜, 具有长期运行稳定性, 适宜做 MFCs 的阴极.

关键词: 不锈钢网; 微生物燃料电池; 阴极; 产电; 稳定性

中图分类号: O646

文献标识码: A

据国际能源署 2012 年的统计, 当前世界每年至少需要消耗 $5.3 \times 10^{20} \text{ J}$ 的能源, 其中超过 80% 来源于传统化石燃料的转化^[1]. 然而, 化石燃料在地球上的储量已不足以满足人们的需求, 且化石燃料的使用引起严重的环境污染和温室效应, 因此可再生清洁能源的开发和利用越来越受人们的重视. 微生物燃料电池 (Microbial Fuel Cells, MFCs) 是一种既能处理废水又能产电的装置, 近年来受到各国学者的广泛关注^[2-4]. 在双室微生物燃料电池中, 阳极微生物分解水中的有机物产生电子和质子, 质子通过阳离子膜或质子交换膜到达阴极室, 电子通过外电路到达阴极并与阴极电子受体结合, 从而产生电流^[5]. 微生物燃料电池中常用的电子受体为氧气和铁氰化钾. 当以铁氰化钾为电子受体时, 阴极一般为铂电极或碳纸^[6-7]. 铂的价格昂贵, 在开采和提取的过程中还会造成严重的环境污染^[8], 此外, 废水中的一些化学物质 (如硫化物、磷酸根等) 容易导致铂催化剂中毒^[9-10]. 碳纸虽然价格较便宜, 但质地很脆, 在制作及使用过程中容易被破坏, 使用寿命有限. 不锈钢是一种性质稳定、价格低廉、结实耐用、对微生物无毒害作用的材料, 被广泛用做微生物电解池的阴极, 但在微生物燃料电池中, 不锈钢一般被用作生物阴极的生物附着体或电子采集器^[11-12], 而不做任何修饰直接

作为微生物燃料电池的阴极则鲜见报道. 因此, 本文以两种不同面积的不锈钢网做微生物燃料电池阴极, 以铁氰化钾为电子受体, 通过电能产出、电流密度、功率密度及内阻等方面对其产电能力进行研究, 并与铂网阴极进行比较, 考察其作为微生物燃料电池阴极材料的性能及寿命.

1 试验材料与方法

1.1 装置及材料

采用双室型微生物燃料电池, 其结构见图 1. 阳极室和阴极室均由有侧臂的玻璃瓶制成, 内径 4 cm, 高 8 cm, 有效容积为 90 mL. 两室底部由内径为 2.5 cm 的玻璃管相连, 中间通过球形夹将阳离子交换膜固定在中央, 使两室的液体分开. 阳极和阴极分别置于两室中, 阳极为碳毡 (BJSY-10, 三业碳素有限公司, 北京), 面积为 $2 \times 4 \text{ cm}^2$, 厚 1 cm, 阴极为废旧不锈钢网或铂网. 阳极和阴极由包皮铜导线连接, 并与多阻值电阻箱串联. 同时运行 3 组 MFC, 其中 1#MFC 的阴极为铂网 ($2 \times 2 \text{ cm}^2$, 50 目), 2# 和 3# MFC 的阴极为不锈钢网 (大小分别为 $2 \times 2 \text{ cm}^2$ 和 $2 \times 4 \text{ cm}^2$). 试验中所用废旧不锈钢网的成分接近 ss304, 具体组成为 Fe 70.6%、Cr 18.3%、Ni 8.5%、Si 0.8%、Mn 1.8%. 图 2 为所用废旧不锈钢网放大 50 倍的 SEM 照片, 网线直径 $120 \sim 150 \mu\text{m}$, 孔径 $450 \sim 525 \mu\text{m}$.

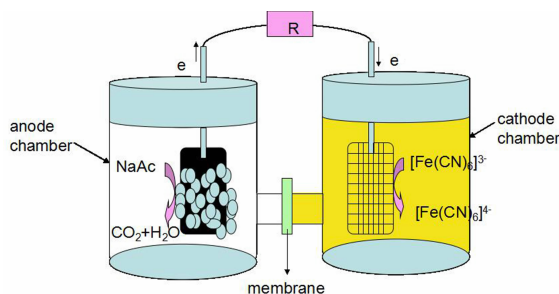


图 1 双室微生物燃料电池装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of a dual-chamber MFC

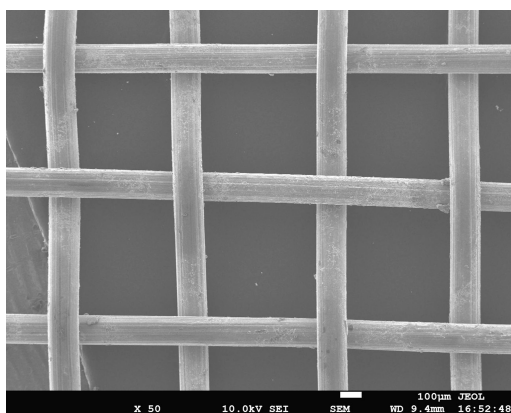


图 2 不锈钢网的 SEM 照片

Fig. 2 SEM image of the stainless steel mesh

1.2 反应器的启动和运行

采用太原市杨家堡污水处理厂曝气池污泥作为接种污泥,接种量为 25%。在接种前先将污泥在 35℃ 下以 1 g·L⁻¹ 的乙酸钠溶液为基质厌氧培养 24 h,弃去上清液,以底部污泥作为接种体接种到阳极室。阳极液的成分为 1 g·L⁻¹ NaAc、6.64 g·L⁻¹ NaH₂PO₄·2H₂O、20.64 g·L⁻¹ Na₂HPO₄·12H₂O、0.31 g·L⁻¹ NH₄Cl、0.13 g·L⁻¹ KCl 及微量元素 20 mL·L⁻¹。阴极液为 0.1 mol·L⁻¹ 的磷酸盐缓冲溶液 + 2 g·L⁻¹ NaCl + 0.1 mol·L⁻¹ 铁氰化钾。

反应器采用间歇运行方式,启动阶段前两个周期每 4 天更换 1 次阳极液和阴极液,后两个周期每 2 天更换 1 次;正式运行阶段每 2 天更换 1 次,每次更换阳极液和阴极液各 80 mL。反应器放置在恒温培养箱中,温度保持 35℃。整个试验过程中除测定极化曲线外,外加电阻为 1000 Ω。

1.3 计算和测量

微生物燃料电池的输出电压用万用表测定,每隔 30 min 记录一次数据。电流密度和功率密度

根据阴极尺寸面积计算。在电池运行稳定后,通过改变外阻的方式测定反应器的功率密度输出,设置不同的外阻条件:开路、10000~20 Ω 及短路,每隔 20 min 改变一个外阻值,当电压稳定后记录相应的电压,每个变化电阻上的数据采集 3 次,根据欧姆定律 $P = UI/A$ 计算 3 次的平均值作为最终功率密度,其中 U 为输出电压, I 为电流, A 为阴极尺寸面积。

1.4 电化学测试和微观形貌分析

所有电化学测试均在电化学工作站 (Princeton Applied Research, America) 上进行。当电池运行稳定后断开电阻,将 Ag/AgCl 标准电极插在阴极室作为参比电极,以阴极为工作电极、阳极为对电极,对电池的阴极进行电化学阻抗 (扫描范围为 100 kHz~5 mHz) 和极化曲线测定。使用热场发射扫描电镜 (JSM-7001F 型) 观察阳极表面微生物和不锈钢网的形貌。

2 结果与讨论

2.1 微生物燃料电池的启动

图 3 为 3 组电池启动阶段的电压输出。从图 3 中可以看出,在电池运行的最初 4 天,3 组电池输出的电压都比较低,1# 电池的最大电压只有 0.165 V,2# 和 3# 电池的最大电压更低 (分别为 0.112 V 和 0.135 V)。但在第 5 天更换营养液后,3 组电池的输出电压迅速增大,1# 电池的输出电压在 3 h 内就达到 0.51 V,2# 和 3# 电池的电压增长较 1# 电池稍缓,但随后也达到了 0.392 V 和 0.435 V。第 9 天更换营养液后,电池电压迅速增大,达到最大电压后持续一段时间,随着燃料的耗尽,电压又迅速下降。在第 10 天结束时,3 组电池的输出电压降至 0.049 V、0.081 V、0.066 V。第 11 天更换营养液后,电压输出情况与前一周基本相同,表明电池运行达到稳定状态,完成微生物燃料电池的启动。用无菌剪刀剪下一点阳极碳毡,通过扫描电镜对其表面进行观察 (图 4)。从 SEM 照片中可以看到在碳毡上布满了杆状细菌,这些细菌杆长 1.4 μm,杆的直径为 400 nm,细菌与细菌之间有网状粘稠物质连接。

2.2 正式运行阶段的电压输出

启动成功后进入正式实验阶段,图 5A 为 3 组电池 4 个周期的电压输出。从图中可以看出,同大多数微生物燃料电池相同^[13],在更换完液体后,3 组电池的输出电压迅速上升,达到最大电压后持

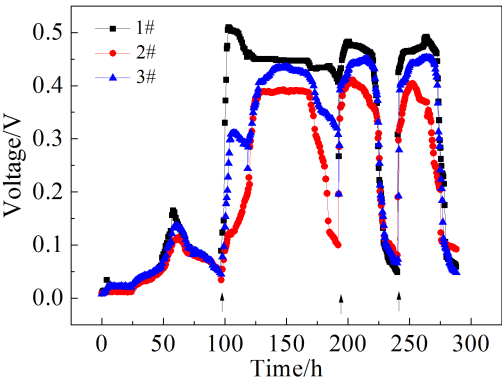


图 3 微生物燃料电池启动阶段的电压输出(箭头表示更换阳极液和阴极液)

Fig. 3 The voltage output of MFCs during the start-up period (the arrows indicate the replacements of anode and cathode liquids)

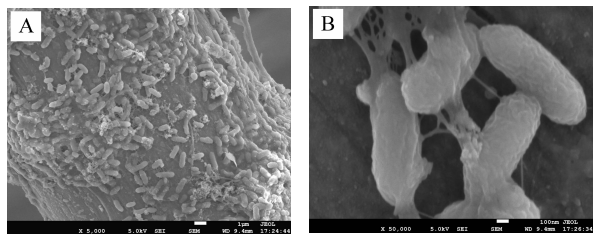


图 4 碳毡阳极上微生物膜的 SEM 照片

A. 低倍数; B. 高倍数

Fig. 4 SEM micrographs of the biofilm on the carbon felt anode electrode

A. Low magnification; B. High magnification

续一段时间,随着燃料的耗尽,电压又迅速下降。1# 电池($2 \times 2 \text{ cm}^2$ 铂网阴极)输出电压最高,最大电压可达 0.548 V 。2# 电池($2 \times 2 \text{ cm}^2$ 不锈钢网阴极)的最大输出电压为 0.406 V ,比 1# 电池低 25.9% 。3# 电池的阴极面积比 2# 电池的大 1 倍,最大输出电压为 0.492 V ,比 2# 电池高 21.2% ,比 1# 电池低 10.2% ,比文献^[14]运行的结构相似的电池最大输出电压 (0.421 V ,阴极为 $5 \times 5 \text{ cm}^2$ 碳纸)高 16.9% 。阴极面积增大致使输出电压增高的原因可能是由于电极面积增大降低了电极的电流密度所致。电流密度降低使得阴极极化减小,阴极电势升高,从而提高了电池的性能。

3 组电池在 4 个周期的运行过程中输出电压重现性都很好。为考察不锈钢阴极的稳定性能,这 3 组电池又运行了 28 个周期(每个周期 2 天,约 56 天),每个周期的最大输出电压如图 5B 所示。从

图 5B 中可以看出,在 28 个运行周期内,1# 电池的最大输出电压在 $0.51 \text{ V} \sim 0.545 \text{ V}$ 之间,略有下降的趋势。铂网表面由白色慢慢转变为黑色,这可能是阴极液中的磷酸根使铂网中毒,使得铂网活性下降的缘故^[10]。2# 和 3# 电池的最大输出电压保持在 $0.398 \text{ V} \sim 0.411 \text{ V}$ 和 $0.488 \text{ V} \sim 0.499 \text{ V}$ 之间,且均无下降的趋势,电极表面也没有变黑的现象。在 56 天的运行中,1# 电池每个周期的输出电量在 $45.4\text{C} \sim 63.8\text{C}$ 之间,电量输出不太稳定;2# 电池的输电量在 $42.8\text{C} \sim 52.3\text{C}$ 之间,3# 电池的输电量在 $55.4\text{C} \sim 58.7\text{C}$ 之间,电量输出相对较稳定,这表明不锈钢网做微生物燃料电池的阴极有很好的长期运行稳定性。

2.3 功率输出和极化曲线

通过改变外电阻的方式得到 3 组电池的面积功率密度曲线和电压-电流曲线(图 6)。从图 6A 中可以看出,3 组电池产生的最大面积功率密度分别是 $0.518, 0.303, 0.223 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$,相应的体积功率密度为 $2.591, 1.514, 2.229 \text{ W} \cdot \text{m}^{-3}$ (相对阴极液体积)。虽

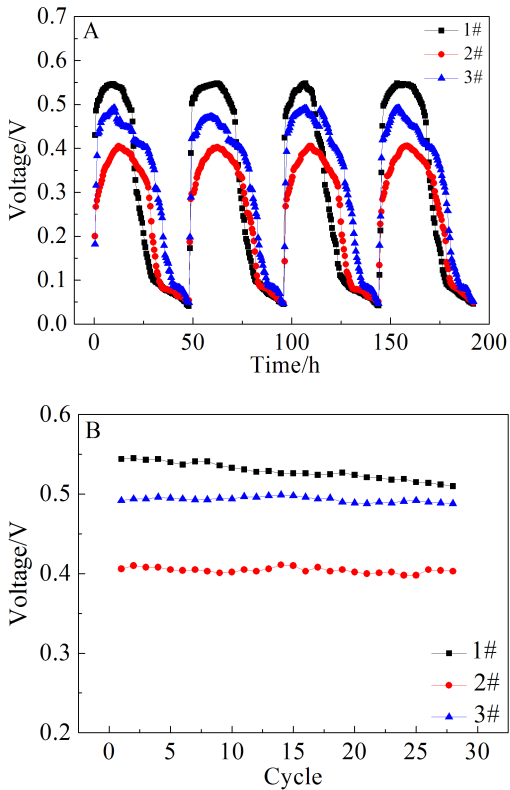


图 5 微生物燃料电池电压-时间曲线(A)和电压-周期曲线(B)

Fig. 5 The voltage-time curves (A) and voltage-cycle curves (B) of different MFCs

然 2#、3# 电池的面积功率密度和体积功率密度都比 1# 电池的低,但与文献^[14]运行相同结构的电池(最大功率密度 $0.181 \text{ W} \cdot \text{m}^{-3}$, 阴极为 $5 \times 5 \text{ cm}^2$ 碳纸)相比,具有很大优势.由此可见,不锈钢网比碳纸更适合做 MFCs 的阴极材料.如图 6B 所示,3 组电池的电压和电流之间呈明显的线性关系.根据欧姆定律,电压-电流曲线的直线部分斜率的大小可以反映 MFCs 内阻的大小^[15].对电压-电流关系曲线的直线段进行线性拟合,得出 1# 电池内阻为 661Ω ,2# 电池内阻为 841Ω ,3# 电池内阻为 793Ω .将不锈钢面积增加 1 倍后,电池内阻减小了 48Ω .以上试验结果说明,增加阴极面积可以减小电池内阻,提高电池性能.

图 7 为 3 组电池阳极和阴极的极化曲线.随着电流密度的增加,3 组电池的阳极电势的变化趋势几乎相同,且上升幅度很小,但阴极电势则下降幅度较大,说明在此体系中阴极是影响电池性能的决定性因素^[16].从图中可看出,与铂网相比,不锈钢网阴极电势下降较多,说明不锈钢网的极化现象比铂网严重.

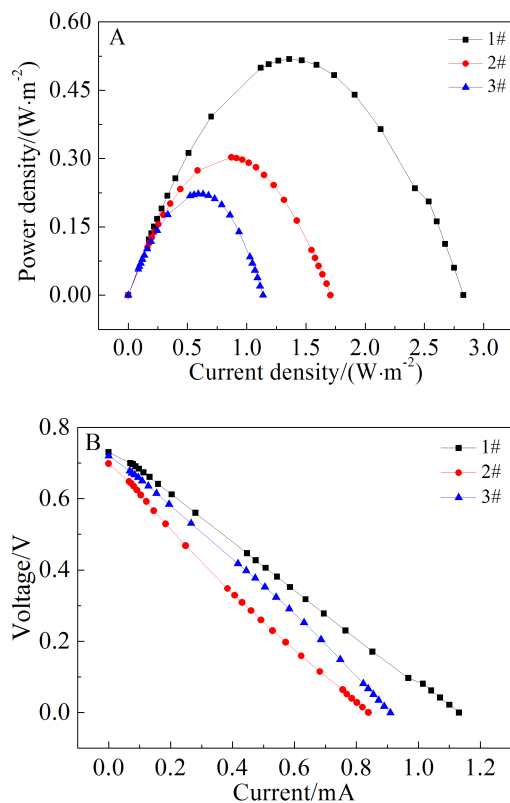


图 6 功率密度曲线(A)和电压-电流曲线(B)

Fig. 6 Power density-current density curves (A) and cell voltage-current density curves (B) of different MFCs

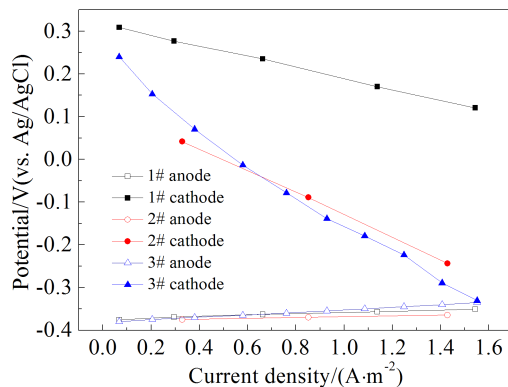


图 7 阳极和阴极极化曲线

Fig. 7 Anode and cathode polarization curves of different MFCs

2.4 电化学交流阻抗

内阻是影响 MFC 功率输出的重要因素,利用电化学阻抗谱 (Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS) 能够对电池内阻进行定量分析^[17].通常电池内阻主要分为极化内阻、欧姆内阻和扩散内阻 3 部分.阴极的材质主要影响电池的极化内阻.图 8 为 3 组电池的 Nyquist 曲线图.在 Nyquist 曲线图中,半圆的直径为电池的极化内阻^[18].如图所示,2# 不锈钢网阴极的极化内阻大约是 80Ω ,比 1# 铂网阴极的极化内阻 (60Ω) 大 33.3% ,3# 不锈钢网阴极的极化内阻大约为 150Ω ,比 2# 大将近 1 倍,证明不锈钢网的面积对电池的极化内阻影响较大.与不锈钢生物阴极^[18]相比(极化内阻为 820Ω),裸不锈钢阴极的极化内阻还是非常小的.

3 结 论

通过运行 3 组微生物燃料电池考察了不做任何修饰的废旧不锈钢网做阴极材料的可行性.研

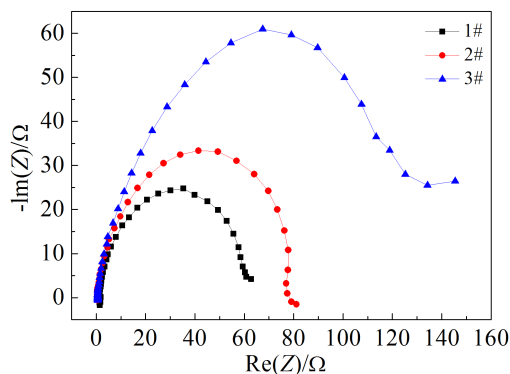


图 8 微生物燃料电池阴极的交流阻抗图

Fig. 8 Nyquist plots of the cathodes in different MFCs

究结果表明,增加阴极面积可以提高电池的输出电压和减小电池内阻。2# 电池的最大输出电压为 0.411 V,内阻为 841 Ω ;增大阴极面积后最大输出电压最高可以达到 0.499 V,内阻减小至 793 Ω 。2# 和 3# 电池的输出功率和阴极极化内阻分别为 0.303、0.223 $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$ 和 80、150 Ω 。与铂网阴极相比,不锈钢网阴极具有很好的长期运行稳定性。与其他非铂阴极相比,无论是电压和功率输出还是阴极阻抗,不锈钢作为微生物燃料电池的阴极材料都具有相当的竞争优势。不锈钢价格便宜、具有长期运行稳定性,适宜做 MFCs 的阴极。

参考文献(References):

- [1] Xie X, Ye M, Hsu P C, et al. Microbial battery for efficient energy recovery[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2013, 110 (40): 15925-15930.
- [2] Lv Z S, Xie D H, Li F S, et al. Microbial fuel cell as a bio-capacitor by using pseudo-capacitive anode materials[J]. Journal of Power Sources, 2014, 246: 642-649.
- [3] Cusick R D, Kiely P D, Logan B E. A monetary comparison of energy recovered from microbial fuel cells and microbial electrolysis cells fed winery or domestic wastewaters[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35(17): 8855-8861.
- [4] Wang C T, Chen W J, Huang R Y. Influence of growth curve phase on electricity performance of microbial fuel cell by *Escherichia coli*[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35(13): 7217-7223.
- [5] 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.
- [6] Zhao Y, Li P, Wang X B, et al. Influence of initial biofilm growth on electrochemical behavior in dual-chambered mediator microbial fuel cell[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2012, 40(8): 967-972.
- [7] Wei L L, Han H L, Shen J Q. Effects of cathodic electron acceptors and potassium ferricyanide concentrations on the performance of microbial fuel cell[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 37(17): 12980-12986.
- [8] Freguia S, Rabaey K, Yuan Z, et al. Non-catalyzed cathodic oxygen reduction at graphite granules in microbial fuel cells[J]. Electrochimica Acta, 2007, 53(2): 598-603.
- [9] Logen B E, Call D, Cheng S, et al. Microbial electrolysis cells for high yield hydrogen gas production from organic matter[J]. Environmental Science & Technology, 2008, 42 (23): 8630-8640.
- [10] De Silva Muñoz L, Bergel A, Féron D et al. Hydrogen production by electrolysis of a phosphate solution on a stainless steel cathode[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35(16): 8561-8568.
- [11] Zhang Y P, Sun J, Hu Y Y, et al. Bio-cathode materials evaluation in microbial fuel cells: A comparison of graphite felt, carbon paper and stainless steel mesh materials[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 37(22): 16935-16942.
- [12] You S J, Wang X H, Zhang J N, et al. Fabrication of stainless steel mesh gas diffusion electrode for power generation in microbial fuel cell[J]. Biosensors and Bioelectronics, 2011, 26(5): 2142-2146.
- [13] Feng C H, Wan Q Y, Lv Z S, et al. One-step fabrication of membraneless microbial fuel cell cathode by electropolymerization of polypyrrole onto stainless steel mesh[J]. Biosensors and Bioelectronics, 2011, 26(9): 3953-3957.
- [14] Wei L L, Han H L, Shen J Q. Effects of cathodic electron acceptors and potassium ferricyanide concentrations on the performance of microbial fuel cell[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 37(17): 12980-12986.
- [15] Pinto R P, Srinivasan B, Guiot S R, et al. The effect of real-time external resistance optimization on microbial fuel cell performance[J]. Water Research, 2011, 45(4): 1571-1578.
- [16] Zhang Y P, Hu Y Y, Li S Z, et al. Manganese dioxide-coated carbon nanotubes as an improved cathodic catalyst for oxygen reduction in a microbial fuel cell[J]. Journal of Power Sources, 2011, 196(22): 9284-9289.
- [17] Zhang J N(张金娜), Zhao Q L(赵庆良), You S J(尤世界), et al. Power generation in biocathode microbial fuel cell with different cathode materials[J]. Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报), 2010, 31 (1): 162-166.
- [18] He Z, Mansfeld F. Exploring the use of electrochemical impedance spectroscopy (EIS) in microbial fuel cell studies[J]. Energy & Environmental Science, 2009, 2 (2): 215-219.

Electricity Generation of Microbial Fuel Cell Using Stainless Steel Mesh as Cathode

DAI Hong-yan^{1,2}, YANG Hui-min¹, LIU Xian¹, JIAN Xuan¹,
SONG Xiu-li^{1,3}, LIANG Zhen-hai^{1*}

(1. *College of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China*; 2. *Department of Environmental Engineering, Taiyuan College, Taiyuan 030032, China*;
3. *Department of Chemistry, Taiyuan Normal University, Taiyuan 030031, China*)

Abstract: In the present work, a dual-chamber microbial fuel cell (MFC) was constructed with aeration tank sludge as an inoculum, carbon felt as an anode and stainless steel mesh without any modification as a cathode. The influence of the cathode size was investigated in terms of voltage output, power generation and electrochemical impedance. The long-term durability of the stainless steel mesh cathode was also evaluated. Results showed that the stainless steel mesh exhibited satisfactory long-term durability as MFC cathode. When the stainless steel mesh size was $2 \times 2 \text{ cm}^2$, the maximum output voltage, power density, the internal resistance and the polarization resistance were 0.411 V, $0.303 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$, 841Ω and 80Ω , respectively. Increasing the cathode size to $2 \times 4 \text{ cm}^2$, the maximum output voltage could reach 0.499 V, and the internal resistance reduced to 793Ω . These studies demonstrated that the stainless steel mesh was suitable for MFC cathode because of its durability and low price.

Key words: stainless steel mesh; microbial fuel cells; cathode; electricity generation; durability