

微生物燃料电池内阻及其影响因素分析

杨芳^{1,2} 李兆华² 肖本益^{1*}

(1. 中国科学院生态环境研究中心 北京 100085)

(2. 湖北大学 资源环境学院 湖北 武汉 430062)

摘要: 微生物燃料电池(MFC)是一种通过微生物的催化作用将有机物中的化学能直接转化为电能的生物反应装置,研究表明内阻是限制微生物燃料电池产能的重要因素。本文对目前国内外有关微生物燃料电池内阻的研究成果进行了总结,系统介绍了微生物燃料电池内阻定义、构成和常用的微生物燃料电池内阻测定方法,重点分析了反应器、产电底物、产电微生物和操作条件等对微生物燃料电池内阻的影响,并结合已有的研究结果提出了降低内阻、提高微生物燃料电池产电性能的可行性方法。

关键词: 微生物燃料电池, 内阻, 构成, 测定方法, 影响因素

Analysis of internal resistance and its influencing factors of MFC

YANG Fang^{1,2} LI Zhao-Hua² XIAO Ben-Yi^{1*}

(1. Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

(2. Environment and Resources Faculty of Hubei University, Wuhan, Hubei, 430062, China)

Abstract: Microbial fuel cells (MFCs) are devices that use microorganisms as the catalysts to oxidize organic and inorganic matter and generate current. Previous researches indicate that the internal resistance is an important factor to limit the power output of MFCs. So, the researches on the internal resistance of MFCs at home and abroad were summed up and the definition, constitution and the common determine methods of the internal resistance are systematically introduced in this review. The influencing factors of MFCs' internal resistance were analyzed in detail in terms of reactor configuration, substrates, microorganisms and operating conditions. Based on the previous results, the feasible methods are proposed to reduce internal resistance and improve power output of MFCs.

Keywords: Microbial fuel cells, Internal resistance, Constitution, Measuring methods, Influencing factors

微生物燃料电池(Microbial fuel cell, MFC)是一种通过微生物的催化作用将有机物中的化学能直接转化为电能的生物反应装置。近年来,由于研究者将这一微生物产电原理应用到污水处理过程中,发现可以同时实现废水中有机污染物的去除和产生电能,使得 MFC 引起了广泛关注,成为水污染控制领域的热点之一^[1]。

目前 MFC 的产电功率还较低,而燃料电池的最大输出功率通常与其开路电压的平方成正比,与其内阻成反比。与传统燃料电池相比, MFC 有相似的开路电压,因此,电池内阻是影响 MFC 产能的关键因素,如何降低其内阻是目前 MFC 研究重点之一。许多研究者对 MFC 内阻进行了研究和探讨,但这些工作比较零碎、分散。因此,本文对目前国内外的研究进行了总结,详细介绍了 MFC 内阻的界定和分类及测定方法,重点分析了影响 MFC 内阻的各种因素,以期对促进 MFC 的产能。

1 MFC 内阻的定义及构成

与传统的燃料电池内阻相同, MFC 内阻是指在运行过程中,电流通过 MFC 内部时受到的阻力^[2]。由于活性物质的存在,如 MFC 的电极生物膜,极化内阻随电流密度非线性地增加而增大,因此, MFC 的内阻通常不是常数。根据标准不同, MFC 内阻的构成有两种不同的划分方法。从来源上分, MFC 的内阻可分为欧姆内阻、电荷迁移内阻(又称活化内阻)和扩散内阻(又称浓差内阻)。欧姆内阻产生于电解质和质子交换膜对电子和离子传导的阻碍作用。电荷迁移内阻和扩散内阻均产生于电极和电解质的两相界面,但电荷迁移内阻是由于电极表面活化反应速率低造成的,而扩散内阻是由于反应物或反应产物向电极表面或向溶液中扩散速率低引起的。电荷迁移内阻在电流密度小时比较明显。扩散内阻在有机物不足时主要指反应物向电极的扩散以及反应产物从电极的扩散限制反应速率形成的内阻,在有机物充足的条件下,扩散内阻则是阳极产生的质子不能有效的传递到阴极形成的^[3-5]。从电池结构上分, MFC 内阻又可分为阳极内阻、阴极内阻,膜内阻

和电解液内阻。阳极内阻主要产生于阳极表面的生物电化学反应;阴极内阻主要产生于阴极表面氧的还原反应;膜内阻和电解液内阻又被统称为接触内阻,主要产生于反应物的通过膜和电解液的迁移,在反应器构型合理的条件下,二者在总内阻中所占的比例不到 1%,因此可以忽略^[6]。通过研究 MFC 内阻的构成,可以了解内阻在 MFC 中的分布情况,从而可以有针对性地降低其中的主要内阻、提高 MFC 的产能。

2 MFC 内阻的测定方法

准确地测定 MFC 的内阻是 MFC 研究的基础。目前, MFC 内阻的测定方法有极化曲线法、功率密度曲线峰值法、电化学阻抗谱法、电流中断法和计算机模拟法等。根据要求不同,可以选用不同的测定方法。

极化曲线法和功率密度曲线峰值法是测定 MFC 内阻常用的方法。在一定范围内改变外阻,获得的电流和电压关系曲线,即极化曲线,而获得的电流和功率密度关系曲线,即功率密度曲线。极化曲线的斜率和功率密度曲线峰值,即 MFC 的内阻。这种方法主要适应于 MFC 的内阻以欧姆内阻为主时,因为此时极化曲线才会近似于一条直线,功率密度曲线趋于对称的半圆。而当非欧姆内阻在其中占较大比例时,极化曲线将偏离直线的形状,功率密度曲线也将不是对称的半圆,极化曲线的斜率和功率密度曲线峰值均难以确定^[7]。这种情况下 MFC 的内阻应通过其他方法测定。

电流中断法是指在 MFC 稳定运行的情况下断开电路,记录电压的变化情况。此时电压有一个快速上升和缓慢上升的过程。欧姆内阻与电流有关,当电流中断时,欧姆内阻将迅速消失。因此,快速升高的电压对应于欧姆内阻。根据欧姆定律 $R=E_r/I$, 其中 E_r 为快速升高的电压, I 为电路断开前的电流值,可以计算出欧姆内阻。之后电压缓慢上升至开路,这一变化则对应于电荷迁移内阻^[5]。

电化学阻抗谱是指在电极上加载一个小振幅的正弦信号,在较大的频率范围内改变信号以获得系

统的响应情况。测定结果采用 Nyquist 图来表示, 利用最小二乘法将阻抗数据与等效电路进行拟合, 根据拟合情况可以获得内阻^[7]。Nyquist 图通常由高频区的半圆和低频区的直线两部分组成, 分别代表电荷迁移内阻和扩散内阻, 在图形出现的前部分为欧姆内阻^[8]。

以上这些测定方法各有其优点和不足: 极化曲线法和功率密度曲线峰值法能很快估算出内阻, 但无法将各种组成的内阻分开; 电流中断法和电化学阻抗谱法这两种方法能很好地将欧姆内阻从总内阻中分离出来, 但不能很明确地区分电荷迁移内阻和扩散内阻; 电化学阻抗谱在低频区容易不稳定, 导致获得的扩散内阻不准确。另外通过不同的测定方法得到的内阻值存在一定差异, 在实际应用时, 应根据需要选择合适的测定方法。

3 内阻的影响因素

MFC 由反应器、产电底物、产电微生物、电子受体和电解液等部分组成。在产电过程中, MFC 的产电受到操作条件的影响。研究表明影响 MFC 内阻大小的因素包括反应器、底物、微生物菌群和操作条件等。在已有的 MFC 研究中, 采用不同构型反应器、不同底物、不同的操作条件等, 获得的 MFC 内阻和最大功率存在着较大差异, 表 1 总结了部分文献的研究结果。通常, 双室构型的 MFC 内阻高于单室构型, 减小电极和膜间距能明显降低 MFC 内阻, 纯物质为底物低于混合底物, 纯菌高于混合菌。

3.1 反应器

3.1.1 反应器构型: 反应器构型是影响 MFC 内阻的重要因素, 不同构型 MFC 的内阻不同。从总体上看, MFC 分为双室和单室两种构型, 双室中有膜将阴极室和阳极室分隔, 如经典的 H 构型, 而单室一般为无膜或阴极直接暴露在空气中, 如沉积型和单室空气阴极 MFC。

Fan 等认为, 通常单室 MFC 内阻较双室低很多, 且其产能达到双室的 10 倍。这主要由两方面因素引起, 一方面相对于双室利用水中的溶解氧, 单室 MFC 直接利用空气中的氧, 氧的利用效率更高, 这

使双室 MFC 阴极面积比内阻是单室 MFC 的 8 倍。另一方面双室 MFC 的膜内阻是电池内阻的重要构成, 占总内阻的 38%–86%, 相对于无膜的单室 MFC, 膜内阻是双室 MFC 内阻远高于单室的主要原因^[32]。Liu 等研究单室无膜沉积式 MFC 利用剩余污泥产电的效果, 发现其内阻为 368.13 Ω , 与葡萄糖、醋酸盐等纯物质产电的内阻相当^[18]。管型阴极 MFC 具有高的阴极表面积, 是一种产电性能高的构型, Zuo 等采用超滤亲水性管型膜作为 MFC 阴极产电, 其内阻范围为 66–131 Ω , 库伦效率能达到 74%, 适合于实际污水处理^[16]。

不同构型的 MFC, 其内阻分布情况不一样。Fan 等^[6]的研究表明, 阴极内阻对 MFC 总内阻的贡献远高于阳极内阻。而 He 等发现上升流 MFC 阴极低的电荷迁移内阻是限制 MFC 产能的关键因素, 而非阴极内阻^[33]。Liang 等利用参比电极, 在等效电路的基础上结合电流中断法和稳态放电两种方法研究 3 种构型的 MFC 的内阻分布, 得出相对于空气阴极 MFC, 双室溶液阴极 MFC 的欧姆内阻较高, 占总内阻的 83%^[9]。

由于不同构型 MFC 的内阻及其分布存在较大差异, 导致其产能也存在较大差异。在选择 MFC 构型时, 需根据目的选择, 如需要提高产能则选择内阻较小的 MFC 构型。

3.1.2 电极材料及面积: 很多的导电材料已被用作 MFC 的电极, 这些材料包括石墨板、碳纸、碳布、碳(或石墨)纤维、碳(或石墨)毡、碳泡沫和其它非碳材料(如镍、铝和不锈钢等)等。通常采用比表面积大, 导电性好的材料有利于 MFC 产能。

Zuo 等采用碳纸和碳刷两种阳极材料研究了管型 MFC, 发现以碳纸作为阳极的 MFC 内阻范围为 84–131 Ω , 而以碳刷为阳极的 MFC 内阻相对较小, 为 66–89 Ω ^[16]。Logan 等的研究表明石墨刷阳极有利于提高单室立方构型 MFC 的产电功率, 石墨刷阳极 MFC 的内阻为 8 Ω , 而碳布阳极 MFC 的内阻为 31 Ω ^[10]。梁鹏等的研究发现阳极填料分别为大颗粒石墨、小颗粒石墨、穿孔型碳毡和碳毡的双筒型微生物燃料电池的内阻分别为 47 Ω 、39 Ω 、33 Ω 和 28 Ω , 碳毡的内阻最小, 其产电能力最大^[23]。

表 1 不同构型不同底物 MFC 的产电功率和内阻
Table 1 Power generation and internal resistance of MFC with different configurations and substances

构型 Configuration	电极 Electrode	膜 Membrane	底物 Substance	微生物来源 Inoculation	内阻 Resistance (Ω)	功率 Power density	文献 Reference
单室 Single chamber	平板多孔碳纸, 电极、膜“三合一”	Nafion115	醋酸钠	驯化后的厌氧污泥	0.4	1 180 (mW/m ²)	Liang 等 ^[9]
	石墨纤维刷阳极, 空气阴极	无	醋酸盐	驯化后的初沉池污泥	8	2 400 (mW/m ²)	Logan 等 ^[10]
	碳布、空气阴极	双层阳离子膜	生活污水	驯化的生活污水	11.2	2 770 (mW/m ²)	Fan 等 ^[11]
	石墨颗粒阳极, 碳布空气阴极	无	葡萄糖	生活污水	13.7–14.8	15.2–20.8 (mW/m ³)	Feng 等 ^[12]
	石墨颗粒阳极, 管型阴极	无	以葡萄糖为主	厌氧污泥	27	50.2 (mW/m ³)	You 等 ^[13]
	石墨颗粒阳极, 管型阴极	无	人工有机废水	厌氧污泥	29.0–42.2	2.51–33.00 (mW/m ³)	尤世界等 ^[14]
	碳纸	无	醋酸盐	生活污水	77	1 210 (mW/m ²)	Liu 等 ^[15]
	碳纸阳极, 管型阴极	管式亲水超滤膜	葡萄糖	生活污水	84–131	403 (mW/m ²)	Zuo 等 ^[16]
	碳布	无	养殖废水	养殖废水	200	261 (mW/m ²)	Min 等 ^[17]
	石墨	无	剩余污泥	剩余污泥	368.1	220.7 (mW/m ²)	Liu 等 ^[18]
	碳纸阳极, 碳布阴极	Nafion 117,	葡萄糖	生活污水	465	494±21 (mW/m ²)	Liu 等 ^[19]
	多孔碳纸	无	乙醇	厌氧污泥	470	488±12 (mW/m ²)	Kim 等 ^[20]
	碳纸阳极, 碳布阴极	无	啤酒废水	足够浓度的啤酒废水	594–4 340	29–205 (mW/m ²)	Feng 等 ^[21]
	碳毡	无膜	配水	活性污泥	668	1.3 (mW/m ²)	Jang 等 ^[22]
双室 Two chambers	碳棒阳极, 石墨套筒阴极	Ultrex-7000	模拟生活污水	消化污泥	28–47	6 253 (mW/m ³)	梁鹏等 ^[23]
	碳纸	Nafion117	木糖	生活污水	130	69 (mW/m ²)	Huang ^[24]
	碳布	Nafion117	发酵废水	厌氧发酵液	155	1 292 (mW/m ²)	李凤祥等 ^[25]
	碳纸	Nafion117	半胱氨酸	海洋沉积物	493	39 (mW/m ²)	Logan 等 ^[26]
	石墨棒	Nafion117	蛋白质的废水	中温厌氧污泥	500	133 (mW/m ³)	Liu 等 ^[27]
	碳纸	Nafion117	醋酸盐	污泥	625	17 (mW/m ²)	Oh 等 ^[28]
	碳纸	Nafion117	醋酸盐	干化厌氧泥	800	548.4 (mW/m ³)	Oh 等 ^[29]
	碳布	Nafion117	养猪废水	养殖废水	1 000	45 (mW/m ²)	Min 等 ^[17]
	氨处理阳极, 碳毡阴极	阳离子交换膜	木质纤维素	纸回收厂污水	5 000	4.9±0.01–18±2.2 (mW/m ²)	Rezaei 等 ^[30]
	碳布	盐桥	醋酸钠	<i>G. metallireducens</i>	19 920±50	2.2(mW/m ²)	Min 等 ^[31]

与碳电极相比, 其它非碳材料电极和溶液界面阻抗较大, 这使得这些材料的电极具备较高的开路电压, 但输出功率较低。Ouitrakul 等结合模型和阻抗谱的分析方法, 比较了碳毡、银、镍、不锈钢和铝的阻抗, 发现各类电极溶液阻抗和电极阻抗都在 30–35 Ω 范围内, 但除银外的其他非碳电极的界面阻抗远高于碳毡电极, 铝电极为 224 k Ω , 镍和不锈

钢都超过了 1 M Ω ^[34]。

相对于阳极面积, 阴极面积对内阻的影响较小, 尤其是非生物阴极 MFC。Oh 等研究表明将双室 MFC 的阴极面积由 22.5 cm² 减小到 2 cm², 即减小 11.3 倍, 电池的内阻只增加了 2.2%^[35]。

3.1.3 电极距离: 在一定条件下, 减小极板距离能降低内阻、提高电能输出。Liu 等将单室无膜连续

型 MFC 的电极距由 4 cm 降低到 2 cm 时,发现在相同离子强度条件下, MFC 的内阻由 161 Ω 降低到 77 Ω 。然而,在高内阻的条件下,减小电极距对降低内阻效果并不明显^[15]。Jang 等将电极距由 30 cm 减小到 10 cm,内阻只有 690 Ω 降低到 668 Ω ,产能也仅由 1.25 mW/m² 提高到 1.3 mW/m²^[22]。这说明低内阻下减小电极距离对降低内阻、提高产能才是有效的。

3.1.4 膜及其面积: 离子交换膜分隔 MFC 的阴阳极两室,同时是质子或其他离子迁移的通道。在有膜存在的反应系统内,膜引起的内阻是 MFC 内阻的重要组成,膜面积和电极一样对 MFC 内阻和功率密度也有十分重要的影响。Oh 等固定电极面积为 22.5 cm²,分别研究了不同面积质子交换膜(3.5、6.2 和 30.6 cm²)对双室 MFC 内阻的影响,发现 MFC 内阻随着膜面积增大而减小,3 种面积下, MFC 的内阻分别为 1 110、427 和 89.2 Ω ^[35]。膜的种类对内阻也有一定影响, Kim 等比较了(Nafion117)、阳离子交换膜(CMI-7000)、阴离子交换膜(AMI-7001)和超滤膜(UF-0.5K, UF-1K 和 UF-3K)对 MFC 内阻的影响,发现质子交换膜、阳离子交换膜、阴离子交换膜以及截留分子量为 1 K 和 3 K 的超滤膜对 MFC 内阻的影响不大,双室为 1 239–1 344 Ω ,单室为 84–98 Ω ,而截留分子量为 0.5 K 的超滤膜的影响要大得多,双室为 6 009 \pm 58 Ω ,单室为 1 814 \pm 15 Ω ^[36]。

3.2 阳极底物及阴极电子受体

目前用作 MFC 阳极底物的物质包括单一的有机物和混合有机物,前者如醋酸盐和乙醇等简单的有机物,葡萄糖,纤维素和氨基酸等分子量相对较大的发酵性有机物,后者有生活污水,养殖废水等。以污水、污泥等混合物较纯物质作为阳极底物产电的内阻要高,这主要是由于污水、污泥等混合物中含有多种胶体物质和有机物,其成分较纯物质复杂,从而导致 MFC 的内阻大。Joo-Youn 等在同一运行条件下,采用电化学阻抗谱法分析了利用醋酸盐和发酵废水产电的 MFC 的内阻组成,发现两种 MFC 的欧姆内阻相差不大,但利用发酵废水的 MFC 的电荷迁移内阻远高于单一的醋酸盐^[37]。

不同的纯物质的产电功率和内阻也不同。Logan 等发现在醋酸盐初始浓度为 1 g/L 的条件下,方形单室空气阴极 MFC 的内阻只有 8 Ω ^[10]。Huang 和 Angelidaki 等以木糖作为 MFC 的底物,通过电化学阻抗谱法测得其内阻为 130 Ω ^[24]。而 Rezaei 等用特制的 U 形管作为反应装置研究了纤维素的产电情况,在外接电阻为 5 000 Ω 时,获得最大产电功率,即这种 MFC 的内阻为 5 000 Ω ^[38]。

底物浓度也会影响 MFC 的内阻,在一定浓度范围内,随着底物浓度的增加, MFC 的产电功率增加,内阻相应减小。Joo-Youn 等研究了单室 MFC 利用 4 种不同浓度发酵废水[1.92、2.88、3.84 和 4.80 gCOD/(L·d)]的产电情况,发现在低浓度时 MFC 内阻随着有机物浓度升高而降低,而当浓度高于 3.84 gCOD/(L·d)时,浓度进一步增加对 MFC 的内阻和产电性能基本没有影响^[37]。

许多物质可用作 MFC 阴极电子受体,如溶氧、空气、铁氰化钾和高锰酸钾等,不同的阴极电子受体 MFC 的产电情况不同,其内阻也不同。Oh 等比较了铁氰化钾和氧气作为阴极电子时 MFC 的内阻情况,发现在相同的运行条件下,由于铁氰化钾的氧化还原电位和传质效率比氧气高,铁氰化钾阴极 MFC 的内阻为 800 Ω ,而镀铂溶氧阴极 MFC 的内阻为 960 Ω ^[29]。但从成本上看,铁氰化钾和高锰酸钾比氧气要高得多。因此作为一种产能的装置, MFC 阴极电子受体的发展方向应该是从空气中获得氧气,或利用其它便宜得到的电子受体。

3.3 微生物

产电微生物来源较为广泛,种类相当分散,其种类大致来自于细菌域的 3 个分支:变形菌、酸杆菌和厚壁菌^[1]。目前比较高效的产电微生物主要集中于变形菌的固体金属氧化物还原菌,如 *Geobacter sulfurreducens*、*Shewanella putrefaciens* 和 *Rhodospirillum rubrum* 等,酸杆菌有 *Geothrix fermentans*,而厚壁菌有 *Clostridium butyricum* 和 *Desulfotobacterium hafniense*,但厚壁菌的这两种细菌产电能力相对较弱。不同产电菌能利用的底物类型不同,将电子转移至电极的速率也不同,从而导

致 MFC 的内阻和产电能力不同。另外, 从 MFC 中的微生物菌群结构来看, MFC 中的微生物有纯菌和混合菌之分, 通常利用混合菌的 MFC 的内阻要低于利用纯菌的 MFC, 导致前者的产电性能高于后者, 这可能是由于混合菌之间存在协同作用。纯菌对 MFC 系统的要求相对较高, 这不利于实际应用, 尤其难应用于目前的研究热点——环境保护方面。产电微生物在电极表面生长形成的具有电化活性的生物膜对 MFC 的内阻和产电性能有重要影响。Picioreanu 等采用计算机模拟了电极表面微生物的生长对 MFC 产电的影响, 研究表明随着生物膜在电极表面的生长, MFC 的内阻降低, 产电功率增大; 当生物膜达到一定厚度后, 内阻会升高, 产电功率会下降, 这主要由于 MFC 扩散内阻的增加^[39]。

3.4 操作条件

3.4.1 电解液的离子浓度: 微生物通常有一定的离子强度耐受力, 在微生物的耐受范围内, 提高离子强度可以增加溶液电导率, 从而可以降低 MFC 的欧姆内阻, 提高其产能。而当离子强度高于微生物的耐受限时, 某些细菌不能很好的生长, 会增加电池内阻, 使电池产电性能降低。Oh 等向阳极室和阴极室分别添加 KCl, 增加溶液的离子强度, 使其电导率由 10 mS/cm 提高到 60 mS/cm, 发现电池内阻由 1 087 Ω 降低到 625 Ω ^[28]。Liu 等研究了单室 MFC 在不同离子强度情况下的产电, 发现当离子强度为 100、200、300 和 400 mmol/L 时, 电池内阻分别为 161、91、83 和 72 Ω , 离子强度为 400 mmol/L 时的功率密度比 100 mmol/L 时高 85%。当离子浓度高出一定值时, 产电微生物的活性将被限制, 内阻反而会升高^[15]。在 Huang 等的研究中, 将离子浓度由 1 146 mmol/L 升高到 1 488 mmol/L 时, 内阻由 861 Ω 增加到 1 551 Ω , 增加的主要为阳极内阻^[40]。尽管提高电解液的离子浓度能够降低 MFC 的内阻, 但同时也会提高 MFC 的成本, 并可能会造成二次污染, 因此在选择电解液及其离子浓度时应该综合考虑。

3.4.2 电解液的 pH: pH 值是影响微生物燃料电池内阻的重要因素, 一方面 pH 值影响 MFC 中微生物

的活性, 另一方面在 MFC 两极发生电化学反应与 pH 值直接相关。大部分的 MFC 都在中性 pH 环境下运行, 这有利于微生物的生长和电化学反应的发生。

Gil 等研究了双室 MFC 利用污水产电的过程, 发现在初始 pH 都为 7 时, 阳极室 pH 会降到 5.4, 而阴极室 pH 会升高到 9.5^[41], 此时微生物活性以及阳极产生电子向阴极传递的速率都会降低, MFC 的传递内阻升高, 其产电性能降低。为缓解这一问题许多研究都向底物中添加缓冲溶液来维持 MFC 运行过程中的 pH 环境。Fan 等向 MFC 中添加碳酸氢盐缓冲液, 同时在 pH 范围内调节溶液 8.0–9.5, 发现 MFC 的欧姆内阻变化不大(3.5–4.0 Ω), 但其电荷迁移内阻和扩散内阻变化较大; 而 MFC 的总内阻由 pH 为 7.0 时的 23.5 Ω 降低到 pH 为 9.0 时的 11.2 Ω , 当进一步提高 pH 至 9.5 时又增加到 16.5 Ω ^[11]。

3.4.3 其他操作条件: 除离子浓度和 pH 外, 其他的操作条件也会影响 MFC 内阻, 如阳极室或阴极室的搅拌情况、连续流 MFC 的回流比、水力负荷和温度等。

尤世界等研究回流比对升流式空气阴极 MFC 内阻的影响时发现, 在有机负荷高时, 回流比对内阻影响较小, 但在有机物负荷低时, 总内阻从 42.2 Ω 降低到 29.0 Ω , 并且主要体现在欧姆内阻的降低上, 这主要与底物的混合程度有关。阳极室和阴极室的搅拌与回流比对 MFC 的影响效果相同^[14]。

Ioannis 等研究了不同水力负荷下 MFC 内阻随时间的变化, 发现低水力负荷下内阻随时间增加, 而高水力负荷下内阻随时间降低。这主要是由于在高水力负荷下, 水对生物膜的剪切作用减少了生物膜的不导电物质, 从而降低了电池的内阻^[42]。

温度会影响 MFC 中产电微生物的活性, 从而影响其内阻。黄素德等的研究表明当温度低于或高于 25 $^{\circ}\text{C}$ 时, 酵母菌的产电活性和 MFC 的产电性能都会受到较大影响^[43]。而 Liu 等的研究得出生活污水在 20 $^{\circ}\text{C}$ 和 32 $^{\circ}\text{C}$ 下产电, 微生物的活性和产电性能相当, 这可能与二者产电微生物菌群结构不同有关^[15]。

总之,通常增大电极和膜面积、减小电极距能有效降低内阻;在电池构型优化的条件下,增加离子强度等能进一步降低内阻;双室 MFC 应该通过改进反应器构型来降低内阻,而单室 MFC 可以通过选用合适的底物和操作条件来降低电池内阻。

4 结语

内阻是影响 MFC 产电性能的重要因素, MFC 内阻从来源上可分为欧姆内阻、电荷迁移内阻(又称活化内阻)和扩散内阻(又称浓差内阻)。从组成上可以分为阳极内阻、阴极内阻,膜内阻和电解液内阻。常用的测定方法有极化曲线法、功率密度曲线峰值法、电化学阻抗谱法、电流中断法和计算机模拟法,不同的测定方法获得的内阻构成不同,应根据试验目的选取合适的测定方法。MFC 内阻的影响因素包括反应器构型、电极材料类型与面积、电极距离、离子交换膜、产电底物、微生物、操作条件等。各项因素对 MFC 内阻的影响具有协同性,限制 MFC 产能的内阻没有统一的分布在哪儿一部分,不同构型、不同运行环境的 MFC 内阻构成会不一样。降低内阻、提高 MFC 产电性能的关键应是通过适当的测定方法,确定电池内阻的分布情况,才能找出对内阻贡献最大的部分,有针对性地采用系统性的方法来实现。

参考文献

- [1] 黄霞,梁鹏,曹效鑫,等. 无介体微生物燃料电池的研究进展[J]. 中国给水排水, 2007, 23(4): 1-6.
- [2] Logan BE, Hamelers B, Rozendal R, et al. Microbial fuel cells: methodology and technology[J]. Environ Sci Technol, 2006, 40(17): 5181-5192.
- [3] He Z, Wagner N, Minteer SD, et al. An upflow microbial fuel cell with an interior cathode: assessment of the internal resistance by impedance spectroscopy[J]. Environ Sci Technol, 2006, 40(17): 5212-5217.
- [4] Khan MJ, Iqbal MT. Modelling and analysis of electrochemical, thermal, and reactant flow dynamics for a PEM fuel cell system[J]. Fuel Cells, 2005, 5(4): 463-475.
- [5] Logan BE. Microbial Fuel Cell[M]. Hoboken: John Wiley and Sons Inc., 2008: 43-56.
- [6] Fan YZ, Sharbrough E, Liu H. Quantification of the in-

ternal resistance distribution of microbial fuel cells[J]. Environ Sci Technol, 2008, 42(21): 8101-8107.

- [7] He Z, Mansfeld F. Exploring the use of electrochemical impedance spectroscopy (EIS) in microbial fuel cell studies[J]. Energy Environ Sci, 2009, 2(2): 215-219.
- [8] Katz E, Willner I. Probing biomolecular interactions at conductive and semiconductive surfaces by impedance spectroscopy: routes to impedimetric immunosensors, DNA-sensors, and enzyme biosensors[J]. Electroanal, 2003, 15(11): 913-947.
- [9] Liang P, Huang X, Fan MZ, et al. Composition and distribution of internal resistance in three types of microbial fuel cells[J]. Appl Microbiol Biot, 2007, 77(3): 551-558.
- [10] Logan BE, Cheng S, Watson V, et al. Graphite fiber brush anodes for increased power production in air-cathode microbial fuel cells[J]. Environ Sci Technol, 2007, 41(9): 3341-3346.
- [11] Fan YZ, Hu HQ, Liu H. Sustainable power generation in microbial fuel cells using bicarbonate buffer and proton transfer mechanisms[J]. Environ Sci Technol, 2007, 41(23): 8154-8158.
- [12] Feng YJ, Lee H, Wang X, et al. Continuous electricity generation by a graphite granule baffled air-cathode microbial fuel cell[J]. Bioresource Technol, 2010, 101(2): 632-638.
- [13] You SJ, Zhao QL, Zhang JN, et al. A graphite-granule membrane-less tubular air-cathode microbial fuel cell for power generation under continuously operational conditions[J]. Power Sources, 2007, 173(1): 172-177.
- [14] 尤世界. 微生物燃料电池处理有机废水过程中的产电特性研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学博士毕业论文, 2008.
- [15] Liu H, Cheng SA, Logan BE. Power generation in fed-batch microbial fuel cells as a function of ionic strength, temperature, and reactor configuration[J]. Environ Sci Technol, 2005, 39(14): 5488-5493.
- [16] Zuo Y, Cheng SA, Call D, et al. Tubular membrane cathodes for scalable power generation in microbial fuel cells[J]. Environ Sci Technol, 2007, 41(9): 3347-3353.
- [17] Min B, Kim JR, Oh SE, et al. Electricity generation from swine waste water using microbial fuel cells[J]. Water Res, 2005, 39(20): 4961-4968.
- [18] Liu ZH, Li XM, Jia B, et al. Production of electricity from surplus sludge using a single chamber floating-cathode microbial fuel cell[J]. Water Sci Technol, 2009, 60(9): 2339-2404.
- [19] Liu H, Logan BE. Electricity generation using an air-cathode single chamber microbial fuel cell in the presence and absence of a proton exchange membrane[J].

- Environ Sci Technol, 2004, 38(14): 4040–4046.
- [20] Kim JR, Jung SH, Regan JM, et al. Electricity generation and microbial community analysis of alcohol powered microbial fuel cells[J]. Bioresource Technol, 2007, 98(13): 2568–2577.
- [21] Feng YJ, Wang X, Logan BE. Brewery waste water treatment using air-cathode microbial fuel cells[J]. Appl Microbiol Biot, 2008, 78(5): 873–880.
- [22] Jang JK, Pham TH, Chang IS, et al. Construction and operation of a novel mediator- and membrane-less microbial fuel cell[J]. Process Biochem, 2004, 39(8): 1007–1012.
- [23] 梁鹏, 黄霞, 范明志, 等. 双筒型微生物燃料电池产电及污水净化特性的研究[J]. 环境科学, 2009, 30(2): 616–620.
- [24] Huang LP, Angelidaki I. Effect of humic acids on electricity generation integrated with xylose degradation in microbial fuel cells[J]. Biotechnol Bioeng, 2008, 100(3): 413–422.
- [25] 李凤祥, 周启星, 李白崑. 产电菌群及电子受体对微生物燃料电池性能的影响[J]. 应用生态学报, 2009, 20(12): 3070–3074.
- [26] Logan BE, Murano C, Scott K, et al. Electricity generation from cysteine in a microbial fuel cell[J]. Water Res, 2005, 39(5): 942–952.
- [27] Liu ZD, Liu J, Zhang SP, et al. Study of operational performance and electrical response on mediator-less microbial fuel cells fed with carbon- and protein-rich substrates[J]. Bioche Eng J, 2009, 45(3): 185–191.
- [28] Oh SE, Logan BE. Proton exchange membrane and electrode surface areas as factors that affect power generation in microbial fuel cells[J]. Appl Microbiol Biot, 2006, 70(2): 162–169.
- [29] Oh SE, Min B, Logan BE. Cathode performance as a factor in electricity generation in microbial fuel cells[J]. Environ Sci Technol, 2004, 38(18): 4900–4904.
- [30] Rezaei F, Xing DF, Wagner R, et al. Simultaneous cellulose degradation and electricity production by *Enterobacter cloacae* in a microbial fuel cell[J]. Appl Environ Microb, 2009, 75(11): 3673–3678.
- [31] Min B, Cheng S, Logan BE. Electricity generation using membrane and salt bridge microbial fuel cells[J]. Water Res, 2005, 39(9): 1675–1686.
- [32] Fan YZ, Sharbrough E, Liu H. Quantification of the internal resistance distribution of microbial fuel cells[J]. Environ Sci Technol, 2008, 42(21): 8101–8107.
- [33] He Z, Wagner N, Minteer SD, et al. An upflow microbial fuel cell with an interior cathode: assessment of the internal resistance by impedance spectroscopy[J]. Environ Sci Technol, 2006, 40(17): 5212–5217.
- [34] Ouitrakul S, Sriyudthsak M, Charojrochkul S, et al. Impedance analysis of bio-fuel cell electrodes[J]. Biosens Bioelectron, 2007, 23(5): 721–727.
- [35] Oh SE, Logan BE. Proton exchange membrane and electrode surface areas as factors that affect power generation in microbial fuel cells[J]. Appl Microbiol Biot, 2006, 70(2): 162–169.
- [36] Kim JR, Cheng S, Oh SE, et al. Power generation using different cation, anion, and ultrafiltration membranes in microbial fuel cells[J]. Environ Sci Technol, 2007, 41(3): 1004–1009.
- [37] Nam JY, Kim HW, Lim KH, et al. Effects of organic loading rates on the continuous electricity generation from fermented wastewater using a single-chamber microbial fuel cell[J]. Bioresource Technol, 2010, 101(1): S33–S37.
- [38] Rezaei F, Xing DF, Wagner R, et al. Simultaneous cellulose degradation and electricity production by *Enterobacter cloacae* in a microbial fuel cell[J]. Appl Environ Microb, 2009, 75(11): 3673–3678.
- [39] Picioreanu C, Head IM, Katuri KP, et al. A computational model for biofilm-based microbial fuel cells[J]. Water Res, 2007, 41(13): 2921–2940.
- [40] Huang JX, Sun BL, Zhang XB. Electricity generation at high ionic strength in microbial fuel cell by a newly isolated *Shewanella marisflavi* EP1[J]. Appl Microbiol Biot, 2010, 85(4): 1141–1149.
- [41] Gil GC, Chang IS, Kim BH, et al. Operational parameters affecting the performance of a mediator-less microbial fuel cell[J]. Biosens Bioelectron, 2003, 18(4): 327–334.
- [42] Ieropoulos I, Winfield J, Greenman J. Effects of flow-rate, inoculum and time on the internal resistance of microbial fuel cells[J]. Bioresource Technol, 2010, 101(10): 3520–3525.
- [43] 黄素德. 基于酵母菌催化的双极室微生物燃料电池研究[D]. 杭州: 浙江大学硕士毕业论文, 2008.