

# 低电位泡沫石墨改性阳极及其在海底微生物燃料电池中的应用

卢志凯, 付玉彬, 徐 谦, 刘媛媛, 张业龙

(中国海洋大学 材料科学与工程研究院, 青岛 266100)

**摘 要:** 泡沫石墨是一种新型阳极材料, 对其进行改性是提高海底微生物燃料电池性能的重要途径之一。本文研究了混酸改性泡沫石墨阳极及其电化学性能。研究表明: 改性后泡沫石墨表面生成羟基、羧基等含氧官能团; 改性阳极接触角降低了  $24.5^\circ$ , 润湿性提高, 有利于微生物附着; 交换电流密度达到  $6760.8 \text{ mA/m}^2$ , 动力学活性提高了 53.7 倍。研究还发现改性后阳极电位降低了 100 mV, 电池开路电位达到 865 mV (未改性 750 mV), 最大输出功率密度为  $358.1 \text{ mW/m}^2$ , 提高了 2.4 倍。三个月放电测试显示, 改性阳极和电池具有相对稳定的性能。同时, 本文初步分析了改性后阳极动力学活性增加和电位降低的原因。该研究结果为构建高输出电压和功率的海底微生物燃料电池提供了依据。

**关 键 词:** 海底微生物燃料电池; 改性泡沫石墨; 低电位阳极; 高输出功率

中图分类号: TM911 文献标识码: A

## Application of Modified Foam Graphite Anode with Low Potential in Marine Benthic Microbial Fuel Cell

LU Zhi-Kai, FU Yu-Bin, XU Qian, LIU Yuan-Yuan, ZHANG Ye-Long

(Institute of Materials Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China)

**Abstract:** Foam graphite is a novel anode material and its modification is one important way to increase the performance of marine benthic microbial fuel cell. The electrochemical performance of mixed-acid modified foam graphite anode was investigated. The results showed that the hydroxyl and carboxyl groups were introduced on foam graphite surface after modification. The contact angle of modified anode decreased  $24.5^\circ$ , resulting in higher wettability and better attachment for bacteria. Its exchange current density reached  $6760.8 \text{ mA/m}^2$  and the kinetic activity was improved 53.7-fold higher than the original one. Additionally, the present study also found that the anode potential of modified decreased 100 mV, and its open circuit potential reached 865 mV (plain anode 750 mV). The power density of modified cell reached  $358.1 \text{ mW/m}^2$ , 2.4-fold higher than unmodified foam. Three months discharge showed that the modified anode and its cell have relatively stable performance. Meanwhile, the paper primarily analyzed the reasons why the anode potential was lower and kinetic activity was higher after modification. The results gave some enlightenments to constructing a novel marine benthic microbial fuel cell with higher output voltage and power.

**Key words:** marine benthic microbial fuel cell; modified foam graphite; low anode potential; high output power

收稿日期: 2012-04-19; 收到修改稿日期: 2012-07-05

基金项目: 国家海洋局可再生能源专项基金(GHME2011GD04); 山东省重点自然科学基金(ZR2011BZ008)

Project of Marine Renewable Energy from State Ocean Bureau (GHME2011GD04); Key Project of Natural Science from Shandong Province (ZR2011BZ008)

作者简介: 卢志凯(1985-), 男, 硕士研究生. E-mail: zhikailu@163.com

通讯作者: 付玉彬, 副教授. E-mail: ffybb@ouc.edu.cn

微生物燃料电池(microbial fuel cell 简称 MFC)是一种利用产电微生物的催化作用将燃料化学能直接转化为电能的一种装置<sup>[1]</sup>。海底微生物燃料电池(marine benthic microbial fuel cell 简称 BMFC)是一种特殊 MFC,其阳极埋在厌氧海泥中,阴极放置在海水中;阳极表面海泥细菌降解沉积物有机质并释放质子和电子,质子和电子分别从电解液和外电路传递到阴极,并与阴极附近溶解氧发生反应生成水,产生电能。理论上,BMFC 是一种清洁无污染,可长期持续为海洋仪器提供电源的装置。但是 BMFC 较低的输出电压和输出功率,限制了其应用。研究者主要通过优化电池构型,使用高效、稳定电极材料和电极表面改性技术提高 BMFC 输出功率<sup>[2-3]</sup>。

BMFC 主要使用碳板,碳块,碳纸,碳毡以及碳纤维作为阳极材料。研究发现,电极性能随着电极材料表面积和孔隙的增加而提高<sup>[4]</sup>,如多孔镍铁电极比普通镍铁电极具有较高催化活性<sup>[5]</sup>;多孔泡沫铜电极能显著缓解电极在充放电过程中体积变化<sup>[6]</sup>。鉴于泡沫石墨多孔(开孔率>90%)、高比表面积( $2000\text{ m}^2/\text{m}^3$ )和低电阻的特点,泡沫石墨作为电极材料被应用在多种电池中。如 Wen<sup>[7]</sup>早在 2003 年预测泡沫石墨将是可充电电池(如锂电池)首选阳极材料;Mastragostino 等<sup>[8]</sup>用泡沫石墨做 Zn-Br<sub>2</sub> 电池阳极材料,其大比表面积能克服电池放电阶段生成坚实溴化物导致电流密度降低的缺点;Gyenge 等<sup>[9]</sup>采用沉积铅锡合金的泡沫石墨作为铅酸电池阳极材料,使电池体积和质量有较大幅度的缩小和减轻,电池的比能量和活性物质利用率得到提高。总之,泡沫石墨是比较理想的阳极材料,尤其在沉积物中物质传递往往是限制 BMFC 性能的主要因素,而大孔径(>2 mm)泡沫石墨便于沉积物中物质传递,降低扩散阻力,适合作 BMFC 阳极材料。

另外电极表面改性技术也常用来提高微生物燃料电池性能。Tang 等<sup>[10]</sup>采用电化学氧化方法改性微生物燃料电池碳毡阳极,电流密度比未改性前提高了 39.5%;Qiao 等<sup>[11]</sup>用 PANI/TiO<sub>2</sub> 改性阳极,功率密度比未改性前提高了 2 倍多;Wang 等<sup>[12]</sup>用高温氨气处理碳布阳极,功率密度达到了  $1015\text{ mW}/\text{m}^2$ 。因此,有效的阳极改性方法是提高 BMFC 性能的重要途径。

本研究通过混酸改性泡沫石墨阳极,延缓了阳极极化速率,降低了阳极电位,提高了电池输出电压和输出功率,对于海底微生物燃料电池的设计和应用有重要意义。

## 1 实验材料与方法

### 1.1 实验材料

泡沫石墨(孔径>2 mm,青岛高泰新材料有限公司),H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (分析纯,国药集团化学试剂有限公司),HNO<sub>3</sub> (分析纯,上海埃彼化学试剂有限公司),石墨板(青岛持久碳业有限公司),丙酮(分析纯,烟台三合化学试剂有限公司),海水、海泥取自青岛李村河入海口。

### 1.2 阳极制备

制作 2 个尺寸为  $2\text{ cm}\times 2\text{ cm}\times 2\text{ cm}$  的泡沫石墨电极。用  $23\text{ }\mu\text{m}$  砂纸打磨平整,将上述电极浸在蒸馏水中超声处理 30 min,然后浸在丙酮溶液中超声 20 min,80℃鼓风干燥箱中干燥。选已干燥电极之一浸在体积比为 1:1 的 32% HNO<sub>3</sub> 和 49% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 混酸溶液中,在 50~70℃的温度范围内浸泡 30 min。浸泡之后,电极用蒸馏水反复冲洗,精密 pH 试纸反复测量待其 pH 不再变化,放在 80℃鼓风干燥箱中干燥 12 h。

### 1.3 海底微生物燃料电池的构建

将上述改性和未改性阳极平行装入盛有海泥的 PVC 圆桶中(阳极埋入海泥 5 cm)。向容器中添加海水,海水添加过程应尽量避免海水扰动,以防止事先埋置在海泥中的阳极露出海泥。待添加的海水澄清后,将  $\phi 15\text{ cm}\times 1.2\text{ cm}$  石墨圆盘阴极放入海水中,保证阴、阳极相对且相距 10~15 cm。实验室 BMFC 的构型如图 1 所示。

### 1.4 实验仪器与测试方法

红外光谱仪(美国 Nicolet 公司生产的 Avatar360 FT-IR 型红外光谱仪)分析改性前后泡沫石墨表面含氧官能团。接触角动态测量仪(JC2000C1,上海中晨数字技术设备有限公司)分析改性前后阳极接触角的变化,确定阳极表面润湿性。阴极电位直接通过饱和甘汞电极(SCE,上海精密科学有限公司

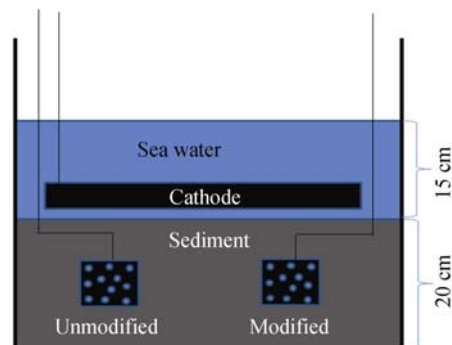


图1 BMFC 构型图

Fig. 1 BMFC configuration

232C)测出, 阳极电位通过开路电位减去阴极电位计算得到。将阴、阳极和可调节电阻箱(ZX21, 天水长城电子仪器厂, 阻值 0~10000  $\Omega$ )串联组成闭合回路, 改变电流、电压值待稳定 15 min 后记录数据, 绘制阳极和电池极化曲线。应用电化学工作站(天津市兰力科化学电子高技术有限公司 LK2005)对阳极进行塔菲尔曲线测定。塔菲尔曲线扫描速率 10 mV/s ( $\lg [\text{current density}]$  versus overpotential,  $\eta$ ), 扫描范围  $\eta=0\sim 250$  mV,  $\eta=0$  为阳极开路电位; 将塔菲尔曲线线性部分反向延长至超电势等于零时电流值可以确定电极交换电流密度( $i_0$ ), 一般选择低过电势范围 ( $\eta=50\sim 150$  mV)避免物质传递影响<sup>[13]</sup>。电化学测量过程全部采用三电极体系, 测定阳极为工作电极, 阴极为辅助电极, 饱和甘汞电极为参比电极。

## 2 结果与讨论

### 2.1 红外光谱(FT-IR)分析

改性和未改性泡沫石墨的红外光谱如图 2 所示。在未改性泡沫石墨的谱带中, 3429  $\text{cm}^{-1}$  附近有一个较小的隆峰, 归属于 O-H 伸缩振动; 由于改性后引进含氧官能团, 极易吸附水分子, 所以改性后的样品在这个波数附近有个相对较强的吸收峰; 谱图中 2923、2852  $\text{cm}^{-1}$  处峰分别归属于  $\text{CH}_2$  的反对称、对称伸缩振动; 1738  $\text{cm}^{-1}$  附近的峰归属于羧基中 C=O 伸缩振动; 1630  $\text{cm}^{-1}$  附近的峰归属于水分子中 O-H 弯曲振动; 1400  $\text{cm}^{-1}$  附近的峰归属于 O-H 变形振动; 1120  $\text{cm}^{-1}$  附近的峰为 C-O-C 的伸缩振动; 2263  $\text{cm}^{-1}$  处的峰可能是实验中引进的少量  $\text{CO}_2$  分子的不对称伸缩振动。

### 2.2 改性前后阳极表面特性分析

未改性和改性阳极表面不同位置做三次接触角

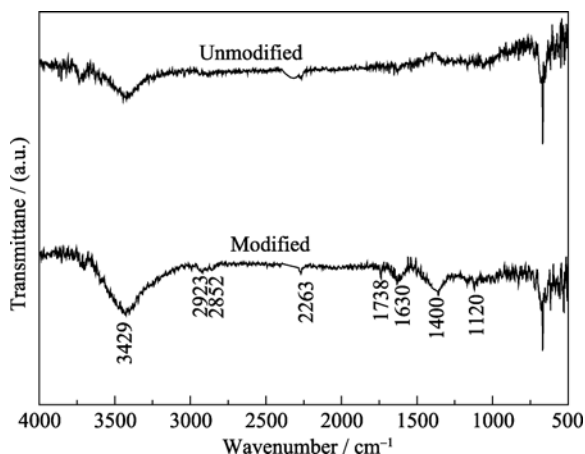


图 2 改性和未改性泡沫石墨的 FT-IR 图谱

Fig. 2 FT-IR spectra of modified and unmodified foam graphite

表 1 未改性和改性阳极接触角

Anode	1	2	3	Average
Unmodified	88.5°	92.0°	90.5°	90.3°
Modified	68.5°	65.0°	64.0°	65.8°

平行实验。测试结果(表 1)表明, 改性阳极比未改性阳极表面接触角平均值降低了 24.5°。这是由于改性后阳极表面亲水含氧官能团增加, 水相和电极表面作用增强, 导致接触角值下降。接触角大小直接反映表面润湿性情况, 接触角降低, 表面润湿性提高, 可以增加阳极表面微生物附着量, 加速阳极表面电化学反应进程<sup>[14]</sup>。

### 2.3 阳极电化学性能

#### 2.3.1 阳极极化曲线

如图 3 所示, 阴极极化曲线斜率基本为零(阴极面积远远大于阳极-极化缓慢), 所以阴极对实验结果的影响可以排除。未改性和改性阳极电位随着电流密度增加, 出现了不同程度升高。在电流密度为 450  $\text{mA}/\text{m}^2$  时, 未改性阳极电位接近 -150 mV, 而改性阳极电位维持在 -500 mV 左右, 之后随着电流密度增加, 未改性阳极电位快速趋于 0 mV, 改性阳极电位升高缓慢, 极化斜率小, 说明改性阳极抗极化能力明显优于未改性阳极。且在相同电位下改性阳极电流密度明显高于未改性阳极, 说明改性阳极具有较高的电化学活性, 释放、传递更多电子。

#### 2.3.2 塔菲尔曲线

如图 4 所示, 电流密度经过初始阶段剧烈增加后, 塔菲尔曲线开始呈线性变化。根据塔菲尔公式:  $\eta=a+b\cdot\log|i|$  ( $a, b$  为常数;  $\eta$  过电势;  $i$  电流密度), 通过线性拟合计算, 改性和未改性阳极交换电流密度分别为 6760.8 和 125.9  $\text{mA}/\text{m}^2$ , 增加了 53.7 倍。

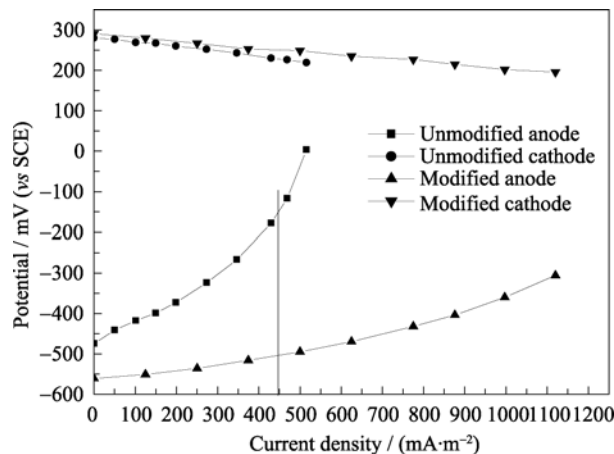


图 3 不同电极的极化曲线

Fig. 3 Polarization curves of different electrodes

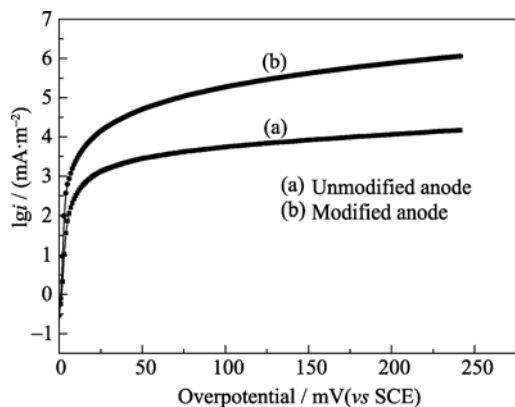


图4 改性和未改性阳极塔菲尔曲线

Fig. 4 Tafel plots of plain and modified anodes

交换电流密度反映低电位下电极瞬时动力学活性,交换电流密度越高,反应活化能越低,电极上氧化还原反应越快,电极反应达到平衡所需时间越短。改性阳极影响了阳极表面电化学反应,降低了反应势垒,加速电子转移动力学。

## 2.4 BMFCs 性能

电池放电极化-功率密度曲线(图5)显示,改性BMFC放电极化斜率远远低于未改性电池,说明改性后电池内阻降低。同时改性电池放电曲线几乎成一条直线,表明在放电过程中电池内阻基本恒定。海水有较高电子传导率,欧姆内阻很小,因此决定电池内阻的主要因素是活化内阻和物质传递内阻<sup>[15]</sup>。混酸改性后电池内阻恒定,说明活化损失和扩散损失没有导致电池整体内阻增加而限制其性能;而未改性电池放电极化迅速,在电流密度为  $350 \text{ mA/m}^2$  时下降更加剧烈,此现象是由于经一段时间放电极化,物质传递阻力增加,导致电池内阻激增。

同时可以看出,BMFCs 输出功率密度变化曲线与阳极极化曲线斜率变化趋势相反。未改性和改性

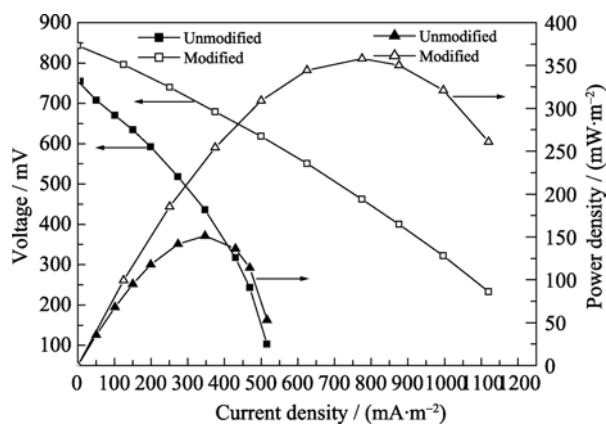


图5 不同BMFCs极化和功率密度曲线

Fig. 5 Polarization and power density curves of different BMFC

电池的最大功率密度分别为  $151.3$  和  $358.1 \text{ mW/m}^2$ ,其对应的电流密度分别为  $347.0$  和  $775.1 \text{ mA/m}^2$ 。改性阳极电池功率密度增大  $2.4$  倍,且最大电流密度也增加了  $1.2$  倍。混酸改性阳极可以提高电池输出功率,且能维持相对较高的电流密度。

## 2.5 BMFCs 长期放电测试

不同阳极 BMFCs 在实验室条件下运行了三个月。其中,前20天是电池稳定期,此时电池仍处于开路状态,待电池阴、阳极都达到稳定状态(阴极电位:  $300 \text{ mV}$ ; 改性阳极电位:  $-565 \text{ mV}$ ; 未改性阳极电位:  $-460 \text{ mV}$ ),将  $5000 \Omega$  外电阻与阴、阳极串联组成闭合回路,进行长期放电实验。

如图6所示,未改性和改性阳极在前20d都处于电位下降期。改性阳极初始电位虽为正值,但电位曲线比未改性下降剧烈,说明改性阳极启动速度快于未改性阳极;电路闭合后,产生电流,导致电极有不同程度的极化,阳极电位都有不同程度的增加。改性阳极电位到  $-505 \text{ mV}$  左右,未改性阳极电位达到  $-400 \text{ mV}$  左右,之后各个阳极维持在各自稳定电位范围内运行。同时,改性阳极电池输出电压维持在  $750 \text{ mV}$  左右,未改性维持在  $640 \text{ mV}$  左右。改性阳极电位和输出电压经过三个月的放电测试仍维持在相对稳定水平,说明改性阳极具有较好的稳定性。

## 2.6 理论分析

表2总结了不同阳极电位、动力学活性和电池开路电位等特性。改性阳极动力学活性增加了  $53.7$  倍。推测原因:细胞产生电子传递到电极上发生了一系列过程,而每一过程或多或少存在着阻力(势垒)<sup>[16]</sup>。改性阳极通过含氧官能团将电子传递到阳极表面,起到中转电子作用,降低了电子直接传递到

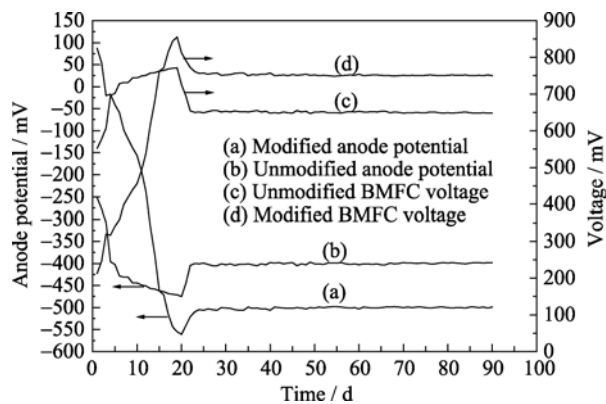


图6 BMFCs 三个月长期放电实验阳极电位和输出电压变化曲线

Fig. 6 Variation of anode potential and output voltage of BMFCs with different anodes in three months discharge experiment

表 2 不同阳极电催化活性  
Table 2 Electrocatalytic activity of different anodes

Anode	Anode potential/mV	Open circuit potential/mV	Maximum power density/(mW·m <sup>-2</sup> )	Maximum current density/(mA·m <sup>-2</sup> )	Exchange current density/(mA·m <sup>-2</sup> )	Kinetic activity
Unmodified	-460	750	151.3	347.0	125.9	1.0
Modified	-565	865	358.1	775.1	6760.8	53.7

电极表面的能量势垒, 增加了动力学活性, 加速氧化还原反应进程, 导致改性阳极交换电流密度显著提高。

本课题组曾应用电沉积氧化铁技术改性阳极, 研究发现改性后阳极电位下降了 300 mV, 达到-800 mV 左右<sup>[17]</sup>; Song 等<sup>[18]</sup>最新研究发现沉积物中 Fe(III)含量增加导致阳极电位下降, 输出电压升高了 30 mV。其原因主要是沉积物中 Fe(III)含量增加, 铁氧化细菌数量增加, 变为优势放电菌种, 铁氧化细菌氧化还原电势较低, 导致阳极电位降低, 输出电压增加。因此本文推测混酸改性阳极也吸附了一种低电位优势放电菌种, 导致改性后阳极电位降低 100 mV, 电池开路电位升高。但是, 阳极电位下降的具体原因仍不是很明确, 进一步研究探索仍需继续进行。

总之, 改性后阳极电位降低, 开路电位升高。而 BMFC 作为电源驱动仪器需要设计升压器件, 但较低的输出电压, 导致设计的升压器件功率转化率较低, 升高电池电压有利于提高其转化率。本研究提供了一种新思路, 有助于电池和升压电子器件设计, 具有重要研究意义。

3 结论

1) 泡沫石墨是一种新型阳极材料, 改性后电池功率增加了 2.4 倍, 达到了 358.1 mW/m<sup>2</sup>, 阳极交换电流密度提高了 53.7 倍, 动力学活性显著提高。

2) 实验发现改性处理后泡沫石墨阳极电位降低了 100 mV, 电池开路电位达到 865 mV 且具有较好的稳定性。阳极电位下降的原因可能是改性阳极吸附了一种低氧化还原电位下的优势放电菌种。

3) 混酸改性新型泡沫石墨阳极可用于构建高输出电压和功率的 BMFC, 且有利于电池及其升压器件的设计, 具有较好的应用前景。

参考文献:

[1] Ashley E F, Kelly P N. Microbial fuel cells, a current review. *Energies*, 2010, **3**(10): 899–919.  
[2] Wei J C, Liang P, Huang X. Recent progress in electrodes for microbial fuel cells. *Bioresource Technology*, 2011, **102**(20): 9335–9344.

[3] Logan B E, Hanelers B, Rozendal R. Microbial fuel cells: methodology and technology. *Environmental Science and Technology*, 2006, **40**(17): 5181–5190.  
[4] Chaudhuri S K, Lovley D R. Electricity generation by direct oxidation of glucose in mediatorless microbial fuel cells. *Nature Biotechnology*, 2003, **21**(10): 1229–1232.  
[5] Zhao Z Y, Li P J, Meng Q H. Synthesis of 2,2'-dichlorohydrozobenzene using porous Ni-Fe electrode. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2010, **29**(9): 1640–1646.  
[6] Hu J S, Li Q Y, Huang S W, *et al.* Synthesis and characteristics of porous Sn thin film on foam copper as anode material. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2009, **19**(11): 2006–2010.  
[7] Wen N Y. Electrochemical applications of carbon foam electrode. America: a master thesis of Michigan Technological university. 2003.  
[8] Mastragostino M, Valcher, S. Polymeric salt as bromine complexing agent in a Zn-Br model. *Battery*. 1983, **28**(4): 501–505.  
[9] Gyenge E, Jung J, Mahato B. Electroplated reticulated vitreous carbon current collectors for lead acid batteries: opportunities and challenges. *Journal of Power Sources*, 2003, **113**(2): 388–395.  
[10] Tang X H, Guo K, Li H R, *et al.* Electrochemical treatment of graphite to enhance electron transfer from bacteria to electrodes. *Bioresource Technology*. 2011, **102**(3): 3558–3560.  
[11] Qiao Y, Bao S J, Li C M, *et al.* Nanostructured polyaniline/titanium dioxide composite anode for microbial fuel cells. *ACS Nano*. 2008, **2**(1): 113–119.  
[12] 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. *Environmental Science and Technology*, 2009, **43**(17): 6870–6874.  
[13] Lowy D A, Tender L M, Zeikus J G, *et al.* Harvesting energy from the marine sediment-water interface II: Kinetic activity of anode materials. *Biosensors and Bioelectronics*, 2006, **21**(11): 2058–2063.  
[14] 李建海. 海底沉积物微生物燃料电池阳极表面改性及电极构型研究. 青岛: 中国海洋大学硕士论文, 2010.  
[15] Scot K, Cotlarcius I, Head I, *et al.* Fuel cell power generation from marine sediments: Investigation of cathode materials. *Chemical Technology and Biotechnology*, 2008, **83**: 1244–1254.  
[16] 傅献彩, 沈文霞, 姚天扬, 等. 物理化学, 5 版. 北京: 高等教育出版社, 2006: 119–121.  
[17] 付玉彬, 徐 谦, 卢志凯, 等. 一种高输出电压和功率的海底沉积层微生物燃料电池的构建方法. 中国, H01M4/88, CN 201110443474.x.  
[18] Song T S, Cai H Y, Yan Z S, *et al.* Various voltage productions by microbial fuel cells with sedimentary inocula taken from different sites in one freshwater lake. *Bioresource Technology*. 2012, **108**(3): 68–75.