

开发与应用

基于生物质制备活化三维多孔碳 及其在微生物燃料电池中的应用

王 莎¹ 詹晓涵¹ 郭文显¹ 陈妹琼^{1*} 张 敏² 程发良²

(1.东莞理工学院城市学院城市与环境科学系,东莞市绿色能源重点实验室,东莞 523419;
2.东莞理工学院,生态环境与建筑工程学院,广东省新型纳米材料工程技术研究中心,东莞 523808)

摘 要 微生物燃料电池是一种能把污水中有机物蕴含的化学能直接转换成电能的装置。目前,相对低的输出功率密度限制了它的应用。开发高性能的阳极材料是解决途径之一。基于生物质秸秆利用 Hummers 氧化法结合抗坏血酸还原法制备了活化三维多孔碳阳极,用扫描电子显微镜观察了所制备的材料形貌、发现活化过程可以产生许多大小不一的孔结构,可有效帮助传质扩散。交流阻抗谱、循环伏安测试表明,活化可以大大提高三维多孔碳的电化学性能,基于活化三维多孔碳 3DPC 阳极所制备的微生物燃料电池(MFCs),最大功率密度可达到 $1184.5\text{W}/\text{m}^3$,远远高于改性前($774.8\text{W}/\text{m}^3$)。此研究为构筑新型三维碳基阳极提供了新思路和新方法。

关键词 三维,多孔,碳材料,阳极,微生物燃料电池

Fabrication of 3DPC anode from biomass for microbial fuel cells

Wang Sha¹ Zhan Xiaohan¹ Guo Wenxian¹ Chen Meiqiong¹ Zhang Min² Cheng Faliang²

(1.Dongguan Key Laboratory of Green Energy, Department of City and Environment Science, City College of Dongguan University of Technology, Dongguan 523419; 2. Guangdong Engineering and Technology Research Center for Advanced Nanomaterials, School of Environment and Civil Engineering, Dongguan University of Technology, Dongguan 523808)

Abstract Microbial fuel cells(MFCs) are a device that can directly transfer chemistry energy from wastewater to electricity energy. Presently, relatively low power density limited its applications. One solution is to develop high performance anode materials. An advanced activated three-dimensional porous carbon(3DPC) anode was obtained by hummers oxidation combined with ascorbic acid reduction based on biomass straws. The morphology of the 3DPC was observed using scanning electron microscope(SEM). It was found that the activation process can produce many pore structures of different sizes, which can facilitate mass transfer and diffusion. An improvement of the electrochemical properties can be observed in the electrochemical impedance spectroscopy(EIS), cyclic voltammetry(CV) tests. The microbial fuel cells based on the activated 3DPC exhibited a highest power density of $1184.5\text{W}/\text{m}^3$, which is much higher anode than that of pristine 3DPC-MFCs($774.8\text{W}/\text{m}^3$). This study provided new ideas and methods for the construction of novel carbon-based 3D anode materials.

Key words three-dimension, porous property, carbon material, anode, microbial fuel cells

微生物燃料电池(MFCs)是一种利用微生物作为催化剂分解污水中有机物,从而把有机物中的化

学能转变成电能的新型装置^[1-2]。MFCs 具有原料来源丰富、操作条件温和等优点,同时具有废物处理

基金项目:国家自然科学基金(21775022);广东省自然科学基金(2017A030310603);广东省普通高校青年创新人才项目(自然科学)(2016KQNCX221);广东省普通高校创新团队项目(2015KCXTD029 和 2016KCXTD023);广东省普通高校特色创新项目(自然科学)(2015KTSCX179);广东大学生科技创新培育专项资金项目(pdjhb0640);东莞市社会科技发展项目(2017507151062);东莞理工学院城市学院重大科研培育项目(2017YZD003Z);东莞理工学院城市学院青年教师发展基金项目(2016QJZ002Z)

作者简介:王莎(1997-),女,本科,主要从事功能碳材料的制备及应用研究。

联系人:陈妹琼(1982-),女,博士,副教授,主要从事功能碳材料的制备及应用研究。

和能源回收的功能,成为近年来国内外研究的热点^[3-5]。目前,制约其应用的关键因素之一是较低的输出功率密度以及电子转移效率。开发高性能的阳极材料是解决以上问题的有效途径之一。研究表明,三维多孔碳基材料是 MFCs 的理想阳极材料^[6-7],因为其具有良好的稳定性、导电性以及生物相容性,多孔结构有利于底物的扩散以及增大阳极的生物负载量,从而提高电子转移效率^[8-10]。块体的三维多孔碳骨架还可以直接充当集流体,无需额外的粘结剂^[11-14]。利用天然生物质可制备有序多孔的高性能 MFCs 三维碳基阳极材料,如文献报道,碳化洋麻杆^[15]、柚子皮^[16]以及丝瓜络^[17]等可以获得具有三维网状的大孔碳 MFCs 阳极材料。如果能在在此基础上对材料进行活化,或利用导电聚合物修饰,可进一步提升微生物燃料电池的性能。

本课题组前期通过碳化木薯秸秆,研究和优化了碳化条件,制备了具有天然筛管结构的 MFCs 三维碳基阳极,其表现出较好的电化学性能^[18]。为了进一步活化和改进这种三维多孔碳基阳极,本研究利用 Hummers 氧化法结合抗坏血酸还原法对基于木薯秸秆制备的三维多孔碳进行了活化,并研究了其在 MFCs 中的应用性能。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

大肠杆菌(K-12),广东省微生物菌种保藏中心;碳纸,上海河森公司;阳离子交换膜,浙江千秋环保水处理有限公司;实验所用的化学试剂均为分析纯。

管式炉、天津中环电炉股份有限公司;马弗炉,合肥科晶材料技术有限公司;扫描电子显微镜(SEM,S-5200型),日本日立公司;电池单体测试系统(BT-2000型),美国 Arbin Instruments 公司;电化学工作站(chi760型),上海辰华仪器有限公司;立式压力蒸汽灭菌器,上海申安医疗器械厂;生物安全柜,苏净安泰有限公司;霉菌培养箱,上海一恒有限公司;电子天平(BS124S型),北京赛多利斯仪器有限公司。

1.2 活化三维多孔碳材料的制备

把木薯秸秆烘干后,以 5℃/min 的升温速度升温至 800℃,在氮气气氛中保持 4h。得到原始的三维多孔碳(原始 3DPC)。

将原始 3DPC 再经过如下化学过程得到氧化的三维多孔碳:在含有 30mL 浓 H₂SO₄ 和 10mL 浓

HNO₃ 的溶液中,磁力搅拌并保持冰水浴的条件下,缓慢加入 5g KMnO₄,并继续搅拌反应 120min,然后将冰水浴换成温水浴在 35℃ 反应 90min,溶液呈紫绿色;最后缓慢加入 80mL 去离子水在 80℃ 下反应 30min,最后加入 H₂O₂(5%)反应液变成澄清透明。反应结束后以 10% 盐酸溶液洗涤产物去除硫酸根离子,干燥后得到氧化三维多孔碳(氧化 3DPC)。

分别取不同质量的抗坏血酸溶解于 100mL 水中,用于还原 0.3g 的氧化 3DPC,抗坏血酸和氧化三维多孔碳的质量比分别为 5:1、10:1 和 15:1,在惰性气氛、室温下还原 24h 后清洗并干燥得到还原的三维多孔碳,根据不同的还原剂质量比样品分别缩写为:还原 3DPC-5、还原 3DPC-10 和还原 3DPC-15。

1.3 电化学测试

工作电极分别为原始 3DPC、氧化 3DPC 和还原 3DPC,参比电极为 Ag/AgCl,对电极为铂丝电极。循环伏安(CV)和交流阻抗(EIS)测试在阳极液中进行,其中 CV 扫描范围为 -0.6~0.8V,扫速 10mV/s,EIS 测试在开路电位下,频率 0.05~10⁵Hz,振幅 10mV。

1.4 微生物燃料电池组装及性能测试

采用三明治式 MFCs 装置,其中阴、阳极室体积为 20mL。阳极液中含 10.0g/L 碳酸氢钠、11.2g/L 磷酸氢二钠、10.0g/L 无水葡萄糖、5g/L 酵母浸膏和 0.8707g/L 2-羟基-1,4-萘醌(HNQ)。阴极液含有 10.0g/L 碳酸氢钠、11.2g/L 磷酸氢二钠和 50mmol/L K₃[Fe(CN)₆]。阴阳极之间用阳离子交换膜隔开。每个 MFCs 电池接种 2mL 含有大肠杆菌的培养液后用电池单体测试系统记录开路电压,待开路运行稳定后,分别负载不同阻值的电阻,记录其稳态输出电压,根据式(1)和式(2)分别计算电池的功率密度和电流密度。

$$P = U^2 / (R \times V) \quad (1)$$

$$I = U / (R \times V) \quad (2)$$

式中, P 为功率密度, W/m³; U 为电压, V; R 为电阻, Ω; V 为阳极材料的体积, m³; I 为电流密度, A/m³。

2 结果与讨论

2.1 SEM 分析

原始 3DPC 和氧化 3DPC 的 SEM 见图 1。由图可见,木薯秸秆经过简单碳化之后可以获得具有

有序天然筛管结构的 3DPC 材料,这些大孔的高和宽约为 $10\sim 15\mu\text{m}$,研究表明这些大孔结构可容纳微生物生长在中间,有利于增大阳极的生物负载量,可获得高性能的 MFCs 阳极材料^[14]。在原始 3DPC 的局部放大图中,可以观察到碳基骨架表面光滑,但氧化 3DPC 的碳基骨架表面有很多大小不一的孔结构,这些孔的产生有利于阳极底物更好地扩散到不同位置的微生物表面,且相对粗糙的碳基骨架也有利于增大摩擦,从而使微生物更好地附着在阳极上形成生物膜。

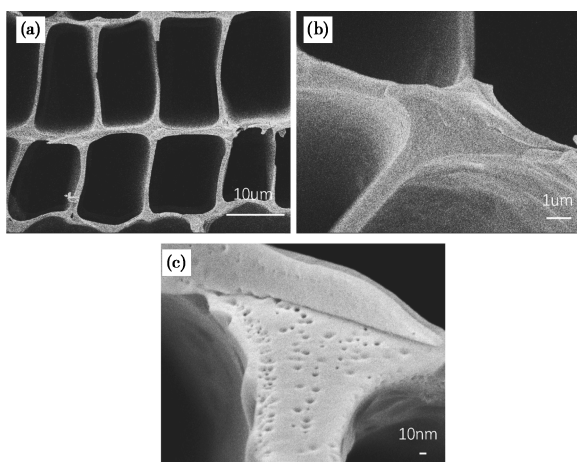


图1 原始 3DPC(a—b,不同分辨率)和氧化 3DPC(c)的 SEM 图

2.2 电化学性能分析

原始 3DPC 和还原 3DPC-10 在阳极液中的 EIS 和 CV 测试结果见图 2。由图 2(a)可见,原始 3DPC

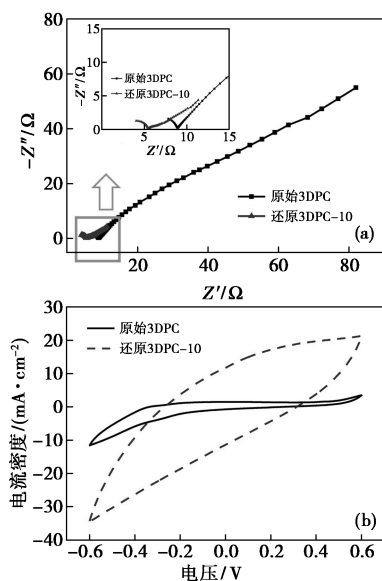


图2 原始 3DPC 和还原 3DPC-10 在阳极液中的 Nyquist 图(a)和 CV 曲线图(b)
(图 a 插图为局部放大图)

和还原 3DPC-10 的 Nyquist 图均在高频区呈现压缩的半圆形,在低频区呈现直线,根据阻抗谱理论,曲线与原点的距离代表液接电阻 R_s 的大小,高频半圆直径代表电化学转移电阻 R_{ct} 的大小^[19]。因此可得,活化后的 3DPC 具有更小的 R_s ,其 R_{ct} 与原始 3DPC 相差不大。由图 2(b)可见,在测定的电压范围内,活化 3DPC 表现出更大的氧化还原峰电流。因此,该方法制备的活化 3DPC 可大大提高 3DPC 的电化学性能。

进一步考察还原剂含量对还原 3DPC 电化学性能的影响,结果见图 3。

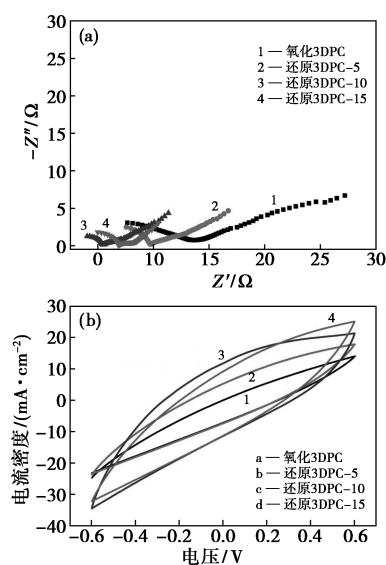


图3 还原剂含量对还原 3DPC 电化学性能的影响

[(a)Nyquist 图;(b)CV 曲线图]

由图 3(a)可见,当还原剂与材料的质量比由 1:5 增大到 1:15 时,还原 3DPC 的 R_s 和 R_{ct} 均呈现先降低,再增大的趋势,并在 1:10 时最小。而图 3(b)也显示,随着还原剂含量增大,氧化还原峰电流先增大再减小,同样也是还原 3DPC-10 表现出最大的峰电流值。主要原因可能是,Hummers 法氧化可同时在三维碳材料上得到更多的分级孔结构,进而增大传质作用,同时增大材料的电容性能,而电容性能的增大也有利于 MFCs 功率的提升;另一方面,氧化的同时也可引入少量基团,这些氧化基团的引入使得材料的电阻略有增大,通过适度还原可以去除部分基团,从而使材料导电性增大^[19]。

2.3 应用

原始 3DPC 和还原 3DPC-10 的极化曲线和功率密度曲线见图 4。

由图 4(a)可知,还原 3DPC-10 的开路电位低于原始 3DPC,可能的原因是三维多孔碳经过氧化后

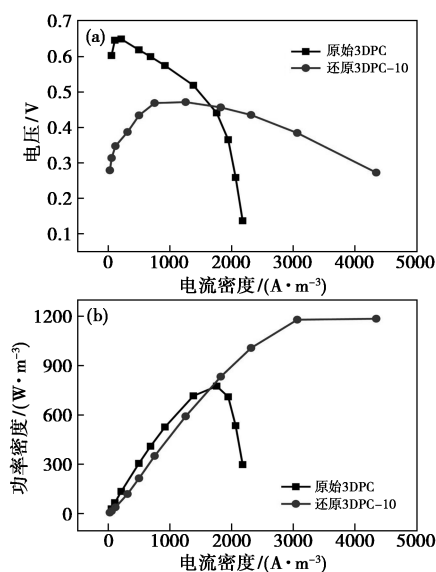


图 4 原始 3DPC 和还原 3DPC-10 的极化曲线图(a)和功率密度曲线图(b)

为完全被还原,表面存在一定量的氧化基团,从而使阳极电位增大,导致 MFCs 开路电位下降。有研究表明,这种氧化态的阳极可有利于微生物向阳极附着,且微生物氧化底物产生的电子可进一步还原阳极^[20-21]。另外,从图 4(a)中还可以观察到 MFCs 开路电位上升的过程表明阳极在测试功率的过程中逐步被还原,在极化曲线上,电压呈线性下降趋势的区域电流和电压的关系主要遵循欧姆定律,从极化曲线的斜率可见,活化 3DPC 所组装的 MFCs 装置比原始 3DPC 具有更小的电池内阻。由图 4(b)可见,活化 3DPC-10-MFCs 获得的最大功率密度为 1184.5 W/m^3 , 远远高于原始 3DPC-MFC 的 774.8 W/m^3 。因此,这种 Hummers 法氧化结合抗坏血酸还原法制备的活化三维多孔碳阳极能显著提高 MFCs 性能。

3 结语

利用木薯秸秆为原料制备了具有天然筛管结构的三维多孔碳材料,通过 Hummers 氧化结合抗坏血酸还原法对基于木薯秸秆制备的三维多孔碳材料进行了改性,并研究了其在 MFCs 中的应用。结果表明这种氧化法可使得材料表面更粗糙,从而有利于微生物附着生长,更重要的是材料中产生许多大小不一的孔结构,从而更有利于传质。电化学测试以及电池性能测试结果表明这种简单的活化改性可以显著增强材料的电化学性能,基于活化 3DPC 阳极所制备的 MFCs 其最大功率密度达到

1184.5 W/m^3 , 远远高于改性前的 774.8 W/m^3 。综上,这种利用农业废弃物作为原料,通过简单碳化以及进一步改性获得高性能三维多孔碳材料的方法提供了一种绿色、简单、可放大和低成本制备三维碳基材料的可能,在废物资源化、污水净化、能源回收以及三维碳基材料开发等领域都具有广泛的应用价值和推广意义。

参考文献

- [1] Park D H, Laivenieks M, Guettler M V, et al. Microbial utilization of electrically reduced neutral red as the sole electron donor for growth and metabolite production[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1999, 65(7): 2912-2917.
- [2] Bond D R, Holmes D E, Tender L M, et al. Electrode-reducing microorganisms that harvest energy from marine sediments[J]. *Science*, 2002, 295(5554): 483-485.
- [3] Logan B E. *Microbial fuel cells*[M]. New York: Wiley-Interscience, 2008, 61-83.
- [4] Logan B E, Hamelers B, Rozendal R, et al. Microbial fuel cells: methodology and technology[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(17): 5181-5192.
- [5] Logan B E, Regan J M. Electricity-producing bacterial communities in microbial fuel cells[J]. *Trends in Microbiology*, 2006, 14(12): 512-518.
- [6] Wang H, Wang G, Ling Y, et al. High power density microbial fuel cell with flexible 3D graphene-nickel foam as anode[J]. *Nanoscale*, 2013, 5(21): 10283-10290.
- [7] Xie X, Hu L, Pasta M, et al. Three-dimensional carbon nanotube-textile anode for high-performance microbial fuel cells[J]. *Nano Letters*, 2011, 11(1): 291-296.
- [8] Xie X, Ye M, Hu L, et al. Carbon nanotube-coated macroporous sponge for microbial fuel cell electrodes[J]. *Energy & Environmental Science*, 2012, 5(1): 5265-5270.
- [9] Xie X, Yu G, Liu N, et al. Graphene-sponges as high-performance low-cost anodes for microbial fuel cells[J]. *Energy & Environmental Science*, 2012, 5(5): 6862-6866.
- [10] Chen S, Hou H, Harnisch F, et al. Electrospun and solution blown three-dimensional carbon fiber nonwovens for application as electrodes in microbial fuel cells[J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4(4): 1417-1421.
- [11] He Z M, Liu J, Qiao Y, et al. Architecture engineering of hierarchically porous chitosan/vacuum-stripped graphene scaffold as bioanode for high performance microbial fuel cell[J]. *Nano Letters*, 2012, 12(9): 4738-4741.
- [12] Ren H, Tian H, Gardner C L, et al. A miniaturized microbial fuel cell with three-dimensional graphene macroporous scaffold anode demonstrating a record power density of over 10000 W/m^3 [J]. *Nanoscale*, 2016, 8(6): 3539-3547.

(下转第 227 页)