

# 太阳能电池在微生物燃料电池中的光电催化性能研究\*

陈钊<sup>1)</sup> 丁竝瑞<sup>2)</sup> 陈伟华<sup>1)†</sup> 李艳<sup>2)</sup> 张国义<sup>1)</sup> 鲁安怀<sup>2)</sup> 胡晓东<sup>1)</sup>

1) (北京大学物理学院, 人工微结构与介观物理国家重点实验室, 北京 100871)

2) (北京大学地球与空间科学学院造山带与地壳演化教育部重点实验室, 北京 100871)

(2012年2月20日收到; 2012年7月2日收到修改稿)

微生物燃料电池 (microbial fuel cell, MFC) 是利用电化学技术将微生物代谢能转化为电能并可同时降解废水的一种装置. 本文针对目前 MFC 输出功率密度小、工作效率低等缺点, 提出了利用半导体光催化和微生物催化协同作用构建新型 MFC 体系的设想, 即将半导体太阳能电池串入 MFC 体系, 组成“光电-微生物”新型电池体系. 实验结果表明, 在光照的作用下, 新型 MFC 体系的开路电压、短路电流和最大输出功率密度, 与普通 MFC 体系相比, 均有了明显的提高. 光电催化作用的引入, 有效地改善了 MFC 体系阴极的接受电子的能力, 使阳极提供电子的能力得到最大限度的发挥, 既给 MFC 体系的运转提供了一部分动力, 也为 MFC 体系提高污染物的降解速率提供了基础. 此项研究对解决能源危机和环境污染具有重要意义.

**关键词:** 微生物燃料电池, 硅太阳能电池, 光催化, 协同工作体系

**PACS:** 88.40.jj, 82.45.Jn, 82.45.-h, 92.20.jb

## 1 引言

微生物燃料电池 (microbial fuel cell, MFC) 具有发电与废水处理的双重功效, 它的研制代表了当今最前沿的废弃物资源化利用的发展趋势, 有望成为有机废弃物资源化处置的关键性技术, 为未来的污染处理与能源需求提供了一个可行的突破口, 展现了新能源开发和利用的广阔前景

MFC 是一种利用微生物作为催化剂, 将燃料中的化学能直接转化为电能的生物反应器<sup>[1]</sup>. 1911年英国植物学家 Pottery 用酵母和大肠杆菌进行实验, 发现利用微生物可以产生电流, 生物燃料电池研究由此开始. 但是在近几十年内, 由于微生物燃料电池功率密度较低, 因而有关研究的进展比较缓慢. 直到 1980 年以后, 微生物燃料电池的研究才

又活跃起来. 氧化还原介体的广泛研究和应用, 使得微生物燃料电池的输出功率密度有了很大提高. 到 20 世纪末, 我国也开始了该领域的研究.

Bruce 等<sup>[2]</sup> 已经对 MFC 的基本原理做过比较详细的分析. 在 MFC 体系中, 微生物催化电子供体产生电子和质子, 产生的电子传递到阳极, 经过外电路流到阴极, 产生的质子通过分隔材料 (质子交换膜或盐桥) 或直接通过电解液到达阴极, 在阴极与电子、电子受体 (铁氰化钾、氧气等) 发生还原反应, 从而完成电池内部电荷的传递. 微生物催化作用在阳极产生电子, 通过外电路传导到阴极, 然后被反应, 当两室达到平衡状态, 回路中产生稳定电流, 微生物燃料电池也就形成了.

作为一种新型能源转化装置, 微生物燃料电池目前还停留在实验室阶段. 除了成本较高, 最主要的原因是输出功率密度还比较低, 开路电压一般

\* 国家自然科学基金 (批准号: 51102003)、教育部博士点基金 (批准号: 20100001120014) 和国家重点基础研究发展计划项目 (批准号: 2007CB815600) 资助的课题.

† E-mail: chenwh@pku.edu.cn

在 300—400 mV 左右

针对目前微生物燃料电池的缺点, 研究人员一直努力进行多方面的改进, 希望能够得到更高的电能转换效率与体系效率. 研究表明, 影响 MFC 输出功率密度的因素主要有微生物对废物的降解速率、电子从微生物传递到阳极的速率、阴极材料的催化性能等, 这就为提升微生物燃料电池的性能指明了方向. 近年来, 有关光电催化作用的研究取得了很大进展<sup>[3-7]</sup>, 能否将光催化作用引入到 MFC 中也引起了专家们的广泛关注<sup>[8,9]</sup>. 太阳能作为新一代重点研究的绿色能源, 有着来源广泛、清洁无污染等优点, 如果将太阳能引入到微生物燃料电池体系, 那将是一种创新性的尝试, 可以实现微生物能与太阳能两大清洁能源的结合, 从而大大提高 MFC 的效率. Ding 等<sup>[10]</sup> 的研究表明, 在微生物电化学体系中, 利用金红石作为阴极催化材料, 显著促进了甲基橙染料的降解, 并提高了体系的输出效率. Qian 等<sup>[11]</sup> 则利用 p 型  $\text{Cu}_2\text{O}$  纳米线作为半导体阴电极, 显著提高了微生物燃料电池的输出电流. 相比传统的微生物燃料电池, 半导体催化效应的引入, 有效地降低了反应活化能, 提高了反应速率, 使 MFC 的性能有了明显的增强<sup>[12,13]</sup>. 近年来, 针对第二代直接带隙半导体材料 GaAs 光电阴极特性研究以及进一步提高其量子效率的研究十分活跃<sup>[14-17]</sup>, 因此, 使用 GaAs, GaN 等直接带隙半导体材料作为微生物燃料电池体系的阴极也将是一种可行的尝试

基于使用半导体作为阴极材料引入光催化作用的构想, 很多研究小组采用不同阴极材料改善微生物燃料电池性能. 然而, 本文中提出将硅太阳能电池引入到微生物燃料电池体系外接回路当中, 改善微生物燃料电池体系的阴极特性, 构造一种全新的硅太阳能电池-微生物燃料电池协同工作体系. 之所以采用硅太阳能电池, 是因为硅太阳能电池是目前发展最成熟、最稳定, 性能最优越的太阳能电池而且已经实现了产业化. 我们对这种新型 MFC 体系在光照情况下的功率密度、内阻特性、电流密度等参数做了测量, 并与普通 MFC 体系做了比较, 分析、验证了太阳能电池和微生物燃料电池体系协同作用的工作机理. 我们认为, 新型 MFC 体系既具有独创性, 又具有可操作性, 应用前景令人乐观.

## 2 实验装置与实验方法

### 2.1 太阳能电池协同微生物燃料电池实验装置

在传统 MFC 体系基础上, 串联外接一块硅太阳能电池, 即构造了一个硅太阳能电池和 MFC 体系协同作用的新型的 MFC 体系, 如图 1 所示. 采用的微生物燃料电池, 装置部分为双室微生物电化学装置, 两室体积均为 500 mL, 中间以  $6\text{ cm} \times 10\text{ cm}$  的阳离子交换膜 (CEM) 分隔. 阴阳极电极均为  $0.5\text{ cm} \times 5\text{ cm} \times 7\text{ cm}$  (厚度  $\times$  宽度  $\times$  长度) 的粗糙石墨棒. 电极分别放入  $1\text{ mol/L}$  HCl 与  $1\text{ mol/L}$  NaOH 溶液中浸泡 1 h, 洗净后置于去离子水中待用. 石墨电极使用铜导线缠绕了 20 圈引出, 钻孔周围用充满了一种不导电环氧树脂密封以避免腐蚀, 两电极间距大约为 12 cm. 本文采用传统 p-n 型硅太阳能电池, 使用模拟日光光源 (风冷 Xe 灯), 整个 MFC 体系在无光照情况下相当于断路. 硅太阳能电池与光源之间的距离为 100 cm. 太阳能电池表面辐照强度为  $79\text{ mW/cm}^2$ , 光照面积  $4\text{ mm} \times 4\text{ mm}$ .

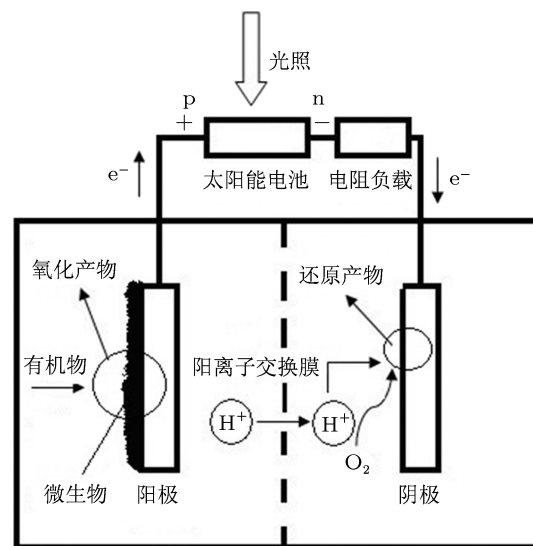


图 1 硅太阳能电池和 MFC 体系协同作用的新型的 MFC 体系

装置中阳极微生物由厌氧活性污泥提供, 培养基主要成分由  $0.1\text{ g/L}$  KCl,  $0.5\text{ g/L}$   $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $0.1\text{ g/L}$   $\text{MgCl}_2$ ,  $0.1\text{ g/L}$   $\text{CaCl}_2$ ,  $0.3\text{ g/L}$   $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ,  $2.5\text{ g/L}$   $\text{NaHCO}_3$ ,  $1.64\text{ g/L}$   $\text{CH}_3\text{COONa}$ , 以及  $1\text{ g/L}$  的酵母

粉组成, 阳极初始 pH 值为 7.3 ( $\pm 0.2$ ). 培养基用无菌氮气通气 30 min 除去溶液中的氧, 密封保持厌氧状态. 阴极室使用 1 mol/L KCl 的电解质溶液, 同时用气管往阴极室通入空气, 保证 MFC 阴极室 KCl 电解质溶液中的  $O_2$  含量, 使得阴极的还原反应能够正常进行. 所有实验均在室温 ( $25 \pm 1^\circ C$ ) 下进行.

## 2.2 实验方法

实验中, 阴阳两室分别放置一饱和甘汞电极 (SCE, 标准电极电势 0.242 V) 作为参比电极, 分别在“阴极 — 参比电极”“阳极 — 参比电极”以及外接负载上连接电压采集器. 我们的实验测试分析表明, 微生物对环境的要求比较敏感, 当外接太阳能电池功率较高时, 阳极的电极电势会受到大幅度的影响, 微生物所在的阳极室已经无法提供回路足够的电子, 阳极将成为整个装置的限制因素. 为了实验的延续性, 在硅太阳能电池上串联一个  $1000 \Omega$  的限流电阻以保证体系能够顺利工作. 在接下来的讨论中, 我们假定  $1000 \Omega$  的限流电阻为太阳能电池内阻的一部分. 在光照硅太阳能电池条件下, 改变外接回路上负载的电阻大小, 记录不同负载情况下回路中各点电势, 运用回路中的电流电压关系可得到体系的输出电流和输出功率

$$I = U_{load}/R_{load}, \quad (1)$$

$$P = (U_{load} \times I)/V, \quad (2)$$

其中,  $I$  为回路电流,  $P$  为 MFC 体系输出功率密度,  $U_{load}$  为负载电压,  $R_{load}$  为负载电阻大小,  $V$  为阴极室电解液体积. 根据实验测量数据, 得到  $I-U$  (回路电流 - 负载电压)、 $I-P$  (回路电流 - 输出功率密度) 曲线, 如图 2 所示.

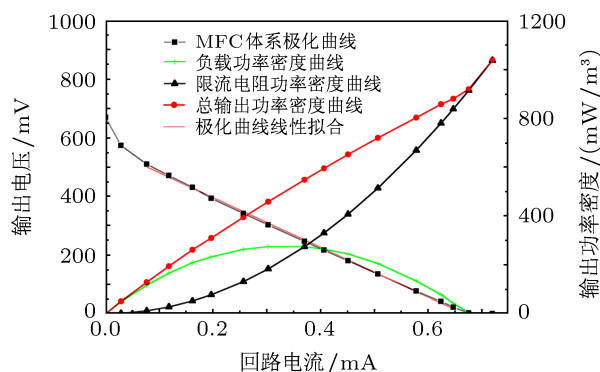


图 2 太阳能电池与 MFC 协同作用体系的极化曲线 ( $I-U$ ) 与输出功率密度曲线 ( $I-P$ )

## 3 实验结果与分析

图 2 实验结果表明, 太阳能电池与 MFC 协同作用体系中, 开路电压  $U = 1004.51$  mV, 短路电流  $I = 0.72$  mA, 拟合得到新的体系内阻为  $R = 1280 \Omega$ , 此内阻包含限流电阻 ( $1000 \Omega$ ). 最大输出功率密度为  $P_{vmax} = 275$  mW/m<sup>3</sup>, 此时外负载阻值与电池体系的内阻大小相仿, 与理论较为一致.

对照实验曲线 (图 3), 光照硅太阳能电池 MFC 体系内阻 ( $1280 \Omega$ ) 大于普通 MFC 体系内阻 ( $251 \Omega$ ). 由于光照硅太阳能电池 MFC 内阻包括限流电阻  $1000 \Omega$ , 因此, 在光照条件下, 硅太阳能电池的引入并没有给 MFC 体系带来较大的额外内阻.

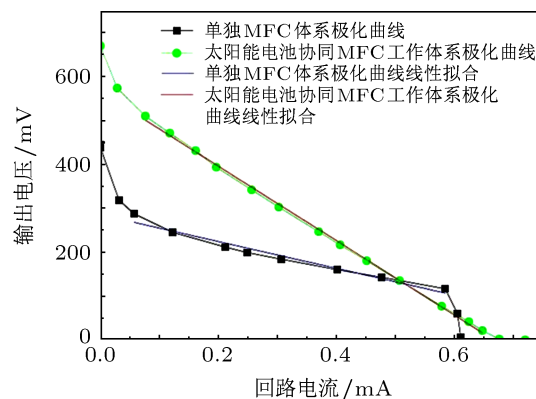


图 3 太阳能电池与 MFC 协同作用体系与普通 MFC 体系的极化曲线

图 4 表明硅太阳能电池与 MFC 协同作用体系输出功率密度 ( $275$  mW/m<sup>3</sup>) 明显高于普通 MFC 体系的输出功率密度 ( $140$  mW/m<sup>3</sup>), 回路电流从普通 MFC 体系的  $0.61$  mA 提高到  $0.72$  mA, 而回路电流大小与阴阳极反应速率成正比<sup>[10]</sup>, 所以使用本文设计的新的 MFC 体系降解污染物, 降解速率将大幅度的提高. 通过实验, 我们进一步发现, 普通 MFC 在达到最大输出功率点以后迅速下降, 表明微生物已经无法正常提供更多的电子. 这表明, 构造新型 MFC 体系十分必要, 也非常迫切. 另外, 由于本文中新型 MFC 体系使用了限流电阻, 所以外负载的输出功率在输出电流相对较小的情况达到最大值, 而下一步我们也将研究更合适的太阳能电池与微生物燃料的协同工作特性, 以达到在更高输出电流密度下有最大输出功率的目的.

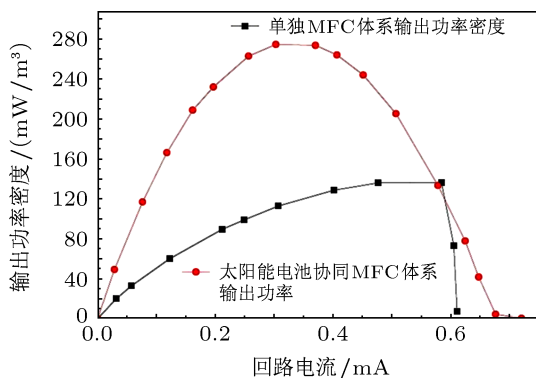


图4 太阳能电池与MFC协同作用体系与普通MFC体系功率曲线对照

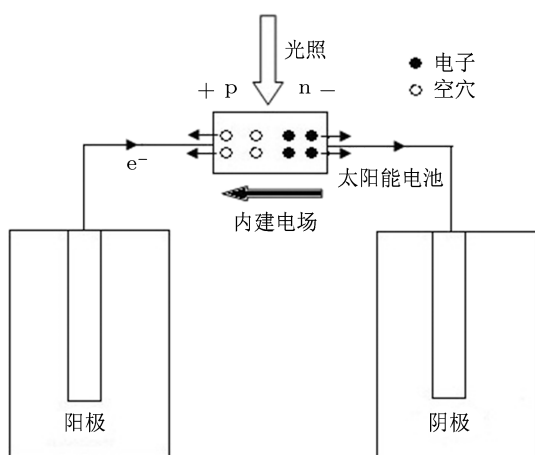


图5 太阳能电池与MFC协同作用体系的光催化工作机理原理图

同时, 本文对太阳能电池与MFC协同作用体系的光催化工作机理进行了分析(图5). 在阳极室, 微生物氧化初始电子供体乙酸获取能量, 同时产生电子, 电子经微生物传递到阳极, 再经由阳极电极

传递至外电路并到达太阳能电池正极. 在光照条件下, 太阳能电池产生光生电子空穴对, 在有向电场的拉动下, 光生电子通过导线向阴极室电解质溶液移动, 并与电子受体发生电化学反应, 而光生空穴向太阳能电池正极移动, 与阳极来的电子复合. 因此表明光催化作用的引入改善了MFC体系阴极的接受电子能力, 使得阳极提供电子的能力得到最大限度的发挥. 因而, 太阳能电池促进了微生物燃料电池体系效率的提高, 实现了与MFC的协同作用. 太阳能电池协同MFC体系利用了光能以及微生物能两种清洁能源, 相对于单独MFC体系有更高的效率, 因而具有更加重要的研发价值.

#### 4 结论

针对目前微生物燃料电池(MFC)研究方面的一些瓶颈, 本论文主要对一种利用半导体光催化和微生物催化协同作用的新型MFC体系性能进行了研究, 即在MFC外电路中接入硅太阳能电池, 构成“光电-微生物燃料电池”体系, 实现半导体光催化与微生物催化的协同作用. 实验中, 我们获得了太阳能电池与MFC协同作用体系中诸如开路电压、短路电流、最大输出功率密度等方面的可靠数据, 发现并确定这种新型MFC体系的性能相对于单独MFC有显著的提高, 这也为MFC体系提高污染物的降解速率提供了基础. 太阳能电池的引入, 给MFC体系的运转提供了一部分动力, 使得两种清洁能源发挥协同作用, 融为一体, 对解决能源危机、治理环境污染具有重要意义.

[1] Ark D H, Zeikus J G 2000 *Applied and Environmental Microbiology* **66** 1292  
 [2] Logan B, Hamelers B, Rozendal R 2006 *Environ. Sci. Technol.* **40** 5181  
 [3] Gratzel M 2001 *Nature* **414** 338  
 [4] Stathatos E, Chen Y J, Dionysiou D D 2008 *Solar Energy Materials and Solar Cells* **92** 1358  
 [5] Zhang D S, Yoshida T, Oekema T, Furuta K, Minoura H 2006 *Adv. Funct. Mater* **16** 1228  
 [6] Gratzel M 2003 *Nature* **421** 586  
 [7] Andrew Mills, Stephen Le Hunte 1997 *J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **108** 1  
 [8] Chae K J, Choi M J, Kim K Y 2009 *Environ. Sci. Technol.* **43** 9525  
 [9] Yuan S J, Sheng G P, Li W W, Lin Z Q 2010 *Environ. Sci. Technol.* **44** 5575  
 [10] Ding H R, Li Y, Lu A H 2009 *Bioresour. Technol.* **101** 3500  
 [11] Qian F, Wang G M, Li Y 2010 *Nano. Lett.* **10** 4686  
 [12] Li Y, Lu A H, Ding H R 2009 *Electrochemistry Communications* **11** 1496  
 [13] Lu A H, Li Y, Song J 2010 *Energy. Fuels.* **24** 1184  
 [14] Zou J J, Chang B K 2006 *Opt. Eng.* **45** 054001  
 [15] Zou J J, Chang B K, Yang Z 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 2992 (in Chinese) [邹继军, 常本康, 杨智 2007 物理学报 **56** 2992]  
 [16] Yang Z, Zou J J, Chang B K 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 4290 (in Chinese) [杨智, 邹继军, 常本康 2010 物理学报 **59** 4290]  
 [17] Zou J J, Chang B K, Yang Z 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 6109 (in Chinese) [邹继军, 常本康, 杨智 2007 物理学报 **56** 6109]

# Photoelectric catalytic properties of silicon solar cell used in microbial fuel cell system\*

Chen Zhao<sup>1)</sup> Ding Hong-Rui<sup>2)</sup> Chen Wei-Hua<sup>1)†</sup> Li Yan<sup>2)</sup>  
Zhang Guo-Yi<sup>1)</sup> Lu An-Huai<sup>2)</sup> Hu Xiao-Dong<sup>1)</sup>

1) (*State Key Laboratory for Artificial Microstructure and Mesoscopic Physics School of Physics, Peking University, Beijing 100871, China*)

2) (*The Key Laboratory of Orogenic Belts and Crustal Evolution, School of Earth and Space Sciences, Peking University, Beijing 100871, China*)

(Received 20 February 2012; revised manuscript received 2 July 2012)

## Abstract

Microbial fuel cell (MFC) is a kind of device, which can transform microbial metabolic energy into electric energy and simultaneously degrade the pollutants in wastewater by electrochemical technologies. Currently, the density of output power and efficiency are low and research of MFC is still in laboratory and in developing stage. In this paper, we design a kind of novel MFC system in which the semiconductor photocatalysis cooperating with the microbial catalysis is used by connecting photovoltaic cells to the traditional MFC systems in series. Thus we achieve a "photovoltaic cells-microbial cell" new MFC system. Experiments show that open-circuit voltage, short-circuit current and maximum output power density are greatly improved in the novel MFC system when the photovoltaic cells are exposed to the illumination. Photocatalysis of the semiconductor improves the reaction rate in the cathode chamber and the anode chamber, contributes part of power to running the novel MFC system, and provides the basis for improving the pollutant degradation rate in wastewater. It is of great significance to solve the problem of energy crisis and environmental pollution.

**Keywords:** microbial fuel cell (MFC), silicon photovoltaic cells, photocatalysis, system of semiconductor cooperate with MFC

**PACS:** 88.40.jj, 82.45.Jn, 82.45.-h, 92.20.jb

---

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51102003), the Specialized Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education of China (Grant No. 20100001120014), and the National Basic Research Program of China (Grant No. 2007CB815600).

† E-mail: chenwh@pku.edu.cn