



华夏英才基金学术文库

王黎 姜彬慧 编著

环境生物燃料电池 理论技术与应用



科学出版社

www.sciencep.com



华夏英才基金学术文库

环境生物燃料电池理论 技术与应用

王 黎 姜彬慧 编著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书系统地介绍了用于环境污染控制的生物燃料电池理论及其近年来的应用发展状况和最新研究成果。生物燃料电池是一种绿色高效的发电产能装置,它可以将生物光合作用转化、储存的生物质和氧化剂中的生物化学能转化为电能、氢能与各种其他有价值的化学品和生物品,也可以将环境有机污染物降解转化为二氧化碳和电能。随着化石燃料来源的日益短缺,国家能源安全、经济性能源及燃料使用过程中带来的环境污染控制问题,已经成为世界关注的热点问题。环境生物燃料电池技术可以在消除环境污染的同时发电产能,被认为是未来解决环境和能源问题的重要绿色途径。

本书可供环境科学与工程、生物燃料电池和生物工程等相关专业的教师、研究人员与工程技术人员参考,也可作为相关专业本科生和研究生的参考用书。

图书在版编目(CIP)数据

环境生物燃料电池理论技术与应用/王黎,姜彬慧编著. —北京:科学出版社,2010.5

(华夏英才基金学术文库)

ISBN 978-7-03-027585-1

I. ①环… II. ①王…②姜… III. ①生物化学燃料电池-研究
IV. ①TM911.45

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2010)第 088848 号

责任编辑:周 炜 王志欣 / 责任校对:郑金红

责任印制:赵 博 / 封面设计:陈 敬

科 学 出 版 社 出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

深海印刷有限责任公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2010年5月第 一 版 开本: B5(720×1000)

2010年5月第一次印刷 印张: 24 1/2

印数: 1—2 000 字数: 480 000

定价: 78.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前 言

世界范围的气候变化、粮食短缺和化石能源危机,促使人们高度重视化石燃料的来源和在这些化石能源生产和利用过程中产生的环境污染问题。经济性燃料的来源直接关系到国家的能源安全,如何解决燃料使用过程中可能产生的环境污染问题,也一直激发着全世界科学家、工程师和各界人士的创造热情。目前环境污染控制技术很多,其中可以在消除环境污染的同时发电产能的生物燃料电池技术,被人们认为是未来解决环境和能源问题的重要途径。

目前,作为环境能源技术之一的环境生物燃料电池的研究发展迅速,从世界微生物燃料电池大会和世界电化学会议可以看出,美国、加拿大、日本和我国都投入了大量的资金资助其研究并推动其应用,全球的近百个研究小组在该领域工作,研究人员将目前最新的生物技术、纳米技术和信息技术成果应用到生物燃料电池的研究领域,推动了环境污染控制生物燃料电池理论与技术的发展。在多年的研究与教学工作中,作者将在该领域搜集的资料和取得的成果加以整理,同时,将世界环境生物燃料电池领域的重要研究成果加以消化吸收,经过系统化和理论化汇集成本书。环境生物燃料电池是一种绿色高效的发电产能装置,它可以将生物光合作用转化、储存的生物质和氧化剂中的生物化学能转化为电能或氢能,也可以将环境有机污染物降解转化为二氧化碳和电能。环境生物燃料电池领域是一个多学科交叉的新兴学科。纵观世界上许多与生物燃料电池相关的研究与实践,生物燃料电池很有希望成为能源可持续利用的重要方法。为了推动环境生物燃料电池理论与技术的发展,本书较为系统地介绍了近年来国内外环境污染控制生物燃料电池理论技术与应用的发展状况和最新研究成果,环境生物燃料电池的设计、制作与组装技术,以及利用高浓度污染物发酵来解决生物燃料电池原料来源的问题。全书共分为8章:第1章主要介绍了生物燃料电池的发展历程、原理、特点与分类;第2章介绍了生物燃料电池的微生物学;第3章介绍了生物燃料电池所需要的酶学、酶的催化活性与评价技术;第4章介绍了生物燃料电池相关的电化学与热力学问题;第5章介绍了生物燃料电池的传质与扩散过程、多孔电极、电解质与膜材料;第6章介绍了微生物燃料电池的理论与技术;第7章介绍了酶催化燃料电池理论与技术;第8章介绍了耦合型生物燃料电池以及其在环境污染控制、污染物绿色资源化利用方面的研究进展和展望。

希望本书的出版能够促进污染物资源化和循环经济的发展。预计未来可再生能源提供的电力、热水和燃气等终端能源产品的总量将达到4300万吨标准煤

(等价值),平均年增长率为 17.32%;提供的电力将达到 190 亿千瓦时,平均年增长率为 20.6%。可再生能源的利用可以大量减少二氧化碳、二氧化硫、氮氧化物和烟尘排放量。若将减排的交易成本进行货币化估计,减少二氧化碳和二氧化硫等大气污染物排放的年环境效益将达到数百亿元。同时,可再生能源产业的发展也将带来多方面的社会效益:为污水处理提供新的解决方案,为解决污染物再资源化过程的能源转化问题提供理论帮助,促进经济、环境和社会的和谐发展。

肖敏、刘广、于洪海、曹旭、李晓娜、詹鹏华、周向同、方玉龙、张皓、阿丽娜、严巧凤、刘畅和关婷等参加了本书的部分工作,在此对他们表示衷心的感谢。

衷心感谢华夏英才基金的资助,如果没有华夏英才基金的支持,本书的出版工作不可能完成。

由于作者水平有限,书中难免有疏漏及不足之处,衷心希望读者批评指正。

作者

2009年10月

目 录

前言

第 1 章 绪论	1
1.1 生物燃料电池的原理与定义	4
1.2 生物燃料电池的发展历程	5
1.3 生物燃料电池的基本特点与分类	7
1.4 生物燃料电池在环境与环境污染控制中的价值与应用	13
参考文献	18
第 2 章 生物燃料电池的微生物学	20
2.1 概述	20
2.2 与生物燃料电池有关的微生物分类和研究方法	21
2.3 电池中常见细菌的形态结构与生理特点	33
2.4 电池中常见古菌的形态结构与生理特点	68
2.5 电池中常见藻类的形态结构与生理特点	72
2.6 微生物的筛选、优化与保存	94
参考文献	110
第 3 章 生物燃料电池的酶学	113
3.1 酶生物燃料电池的原理与酶学的研究方法	113
3.2 酶的分类与命名	147
3.3 酶的空间结构与催化特性	149
3.4 酶的合成和 DNA 的关系	159
3.5 酶的制备与表征	168
3.6 酶催化活性的评价研究工具	182
参考文献	185
第 4 章 生物燃料电池的电化学与热力学	186
4.1 生物燃料电池的电动势问题	186
4.2 生物燃料电池与相关的电极和电极材料	192
4.3 生物燃料电池中的热力学	202
4.4 生物燃料电池中生化反应过程与电动势的关系	205
4.5 电化学催化与生物电化学催化	208
4.6 流场与双极板的特性	227

4.7 生物燃料电池性能评价的常用电化学分析技术	230
参考文献	231
第5章 生物燃料电池中的传质与扩散过程	233
5.1 生物燃料电池中的传质与扩散过程的现代研究方法	233
5.2 生物燃料电池中的传质与扩散过程	237
5.3 强化传质与扩散材料的种类与制备	240
5.4 生物多孔电极、电解质与隔膜间的传质扩散	245
5.5 传质与扩散过程的数学模型	248
参考文献	250
第6章 微生物燃料电池的理论与技术	251
6.1 概述	251
6.2 直接微生物燃料电池的特点与种类	254
6.3 直接微生物燃料电池的电极与对微生物活化的影响	256
6.4 质子交换膜和非膜的直接微生物燃料电池	261
6.5 直接微生物燃料电池的流场与流体动力学	262
6.6 直接微生物燃料电池的介质与催化微生物	263
6.7 直接微生物燃料电池结构、设计与组装	267
6.8 直接微生物燃料电池的运行与评价系统	269
6.9 微生物燃料电池的模型研究	271
6.10 微生物燃料电池的材料研究	273
6.11 微生物燃料电池的应用概况	280
6.12 水污染控制中的微生物燃料电池	282
6.13 生物质垃圾葡萄糖酵解细菌电池	288
6.14 纤维素生物燃料电池	290
6.15 生物质垃圾直接乙醇微生物燃料电池	293
6.16 微生物燃料电池的应用前景	297
参考文献	298
第7章 生物酶催化燃料电池理论与技术	304
7.1 生物酶催化燃料电池的原理与特点	304
7.2 酶催化燃料电池的研究历程与主要进展	306
7.3 酶催化燃料电池的阳极催化氧化反应	310
7.4 酶催化燃料电池的阴极催化还原反应	314
7.5 酶催化燃料电池催化过程的蛋白质工程	315
7.6 酶催化燃料电池电子传递的电解质与电极	318
7.7 酶催化燃料电池合理化设计与集成	321

7.8 酶催化燃料电池的操作与评价	325
7.9 酶催化燃料电池的应用	330
参考文献	335
第 8 章 耦合型生物燃料电池	342
8.1 耦合型生物燃料电池的国内外研究进展	342
8.2 污染控制过程的原理和特点	347
8.3 系统的生物催化反应动力学	350
8.4 过程燃料产物的分离与纯化	357
8.5 耦合型生物燃料电池的电极、质子交换膜和电解质的问题	361
8.6 电子传递与电极反应	365
8.7 模型的建立与系统优化	367
8.8 系统的结构、设计、组装、操作与评价	372
参考文献	376

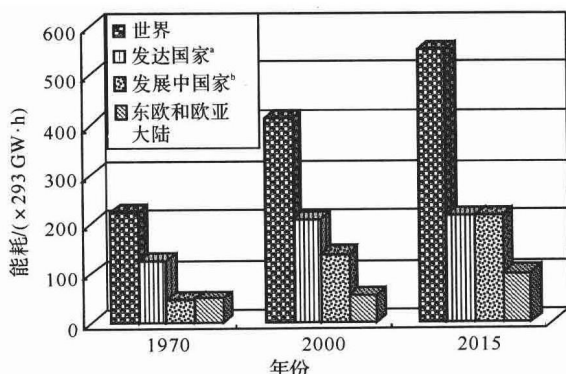
第 1 章 绪 论

能源是人类赖以生存和发展的重要资源,是经济发展的动力,是社会文明发达程度的指标,也是人们生活水平的重要标志。随着全球经济的蓬勃发展,能源供需之间的矛盾日益突出,能源已经成为影响社会经济发展的关键因素之一。目前,石油和煤炭等传统化石燃料资源面临着储量严重短缺,开采环节复杂,利用方式效率不高,不可再生和燃烧后产生大量污染气体等严重问题。为了解决这些问题,人们正在探索以能源资源为基础的环境保护技术,为人类社会的可持续发展奠定基础。当今世界各国的能源战略和能源科技发展都加入了绿色能源科技要素,人们正在试图改变 20 世纪建立的以石油和煤炭为基础的庞大能源体系,尝试建立绿色、清洁、高效、经济、安全的能源供给系统,其全球能源的消耗情况如图 1.1 所示。

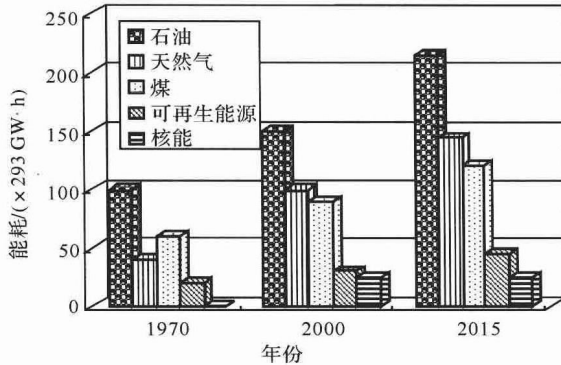
纵观世界能源的发展历史,每一次能源技术的创新、突破和前进,都印记了人类文明的进步。近年来,全球性气候灾难事件频繁发生。研究表明,全球性的气候变化与人们的能源生产和消费形式有着显著的关系。这些变化也促使人们重新审视现在的能源生产和消费的结构形式。

目前,全球的能源消费仍然以含碳化石燃料为主,提供的能量约占世界能源总量的 80%,若按现有的能源消费数量测算,国际能源机构预测,到 2030 年全球能源实际需求将增加 50%以上,如图 1.2 所示。

为了解决化石能源紧缺和能源绿色化的问题,人们尝试了多种方法。研究表明,生物质能是一种非常有潜力的可再生资源,也是重要的能源和化工原料的来源。到目前为止,生物质能已成为仅次于煤、石油和天然气的第四大能源,约占全



(a) 全球能源的消耗与预测



(b) 全球能源的消耗类型与预测

图 1.1 全球能源的消耗与类型

- a. 美国、加拿大、墨西哥、日本、英国、法国、德国、意大利和澳大利亚；
- b. 发展中亚洲国家(中国、印度、韩国等),土耳其,巴西

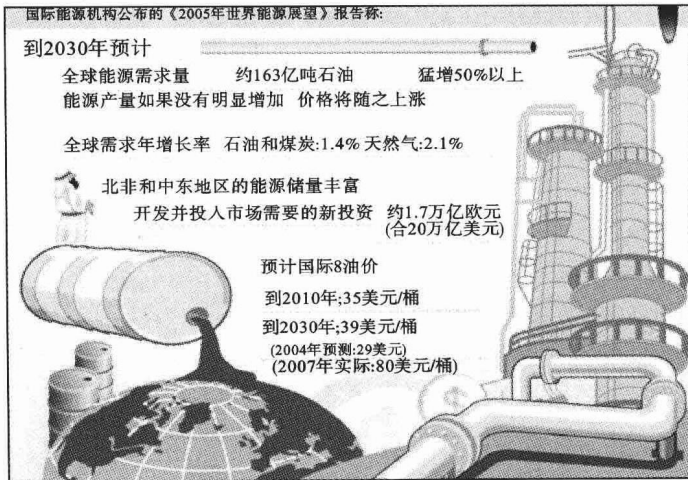


图 1.2 未来全球能源需求状况

球总能耗的 14%，但随着粮食危机的逐步显现，以粮食为基础的生物质能已经出现了与人争粮食的问题，促使人们探索生物质能的新来源。在我国，农村地区生物质能的利用比例较大，约占农村总能耗的 43%。它们主要来源于林业生物质、农业废弃物和生活垃圾，例如，林业中的薪柴、落叶、树皮、树根及林业加工废弃物，农业废弃物中的秸秆、果壳、果核、玉米芯等，生活垃圾中的厨余垃圾、果皮、废旧纸张等。这些废弃的生物质资源数量大，其在我国的分布情况如图 1.3 所示。对这些生物质废弃物进行资源化处理具有重要的环境和经济意义。

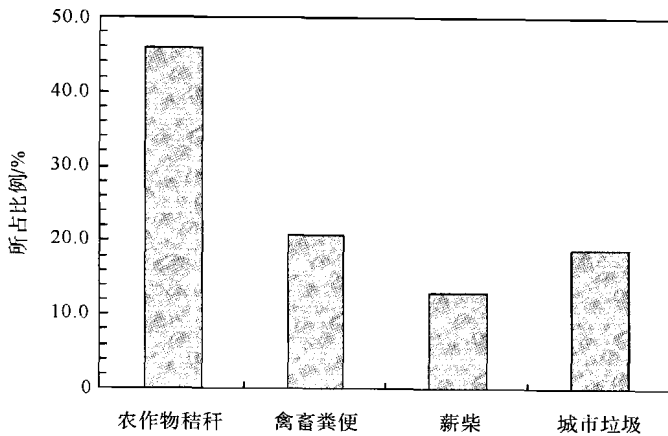


图 1.3 我国生物质能源基本分布

目前主要的能量转化形式是通过热机过程来实现的,由于卡诺循环限制了热机过程的效率,造成了严重的能源浪费。同时,化石燃料的燃烧释放了大量的粉尘、二氧化碳、氮氧化物和硫氧化物等有害物质,造成了大气、水体、土壤等环境的污染,也是地球上温室气体的主要来源。以含碳化石燃料为主的能源生产和消费活动,严重地威胁着人类的生存环境。发展绿色清洁能源体系,用其来替代传统的能源生产和消费体系是人们追求能源变革的方向,也是人们关注的热点。在这个领域内,生物燃料电池以其燃料来源的可持续性、清洁、环保等特点,有望成为化石燃料新的替代能源之一。

生物燃料电池(biological fuel cell, BFC)是一种生物电化学发电装置,与常规意义上的电池有着显著的区别。Palmore 和 Whitesides 在 1994 年将生物燃料电池定义为至少燃料电池的一部分是以活细胞或酶作为催化剂,在适宜生物生长和发挥催化作用的温度条件下,按生物电化学方式将化学能转化为电能的体系或装置。这一体系不受热机的卡诺循环限制,能量转化效率比传统的发电系统高 50% 以上,几乎不排放氮氧化物和硫氧化物。不同的生物燃料电池体系,二氧化碳的排放量也有较大的变化,即使是最差的情况也比常规发电厂二氧化碳的排放量减少 40%。由于生物燃料电池具有环境友好、性能优越和能源利用率高的特点,生物燃料电池技术的研发备受各国政府与国际大公司的重视,被认为是未来的洁净、高效的能源技术,是绿色能源的新增长点之一。除此之外,空间研究、探险和遥远地区能源供给及计算机和便携式装置的小型化,也需要轻便、长效的电源系统,而环境生物燃料电池有望在这些领域发挥作用。

另外,日益增加的数字可控人体辅助电控装置(如心律调整器等),经外科手术将其送入人体后辅助人体完成某些生理或运动机能。这些以电力驱动的装置,

电能的补给是阻碍其长期使用的重要因素。供电问题同时也影响着这些装置的寿命,理想的解决方法是这些深植人体的装置可利用身体中的天然燃料物质如葡萄糖等,通过生物燃料电池将其转变为人体内微型装置所需能量。生物燃料电池在人体内利用可再生的天然燃料物质,在提供能量的同时,将其转换成无副作用的副产物,数字可控人体辅助电控装置可以在这些电能的驱动下,维持人们的正常生命活动。

由此可见,生物燃料电池技术的进步,不仅可以净化环境污染,还可以促进新兴产业的成长和生产力的发展。从发展上看,发达国家和发展中国家都处于新旧技术交替的时代,人们希望通过发展新的生物燃料电池绿色能源技术来进一步推动新的社会文明与进步。

1.1 生物燃料电池的原理与定义

目前,正在研发的生物燃料电池种类很多,结构也有一定的差异,但其原理基本相似。在生物燃料电池中,阳极发生氧化反应,阴极发生还原反应,反应过程中释放电子,电子经外电路由阳极流至阴极产生电流,通过生物代谢过程,不断向电解液里补充反应所需的各种离子,促进循环电路的电流不断产生,如图 1.4 所示。通常,生物燃料电池是利用微生物的细胞外酶和分离酶等作为催化剂,无需使用铂之类的贵金属催化剂,酶可以固定在固体电极的表面。

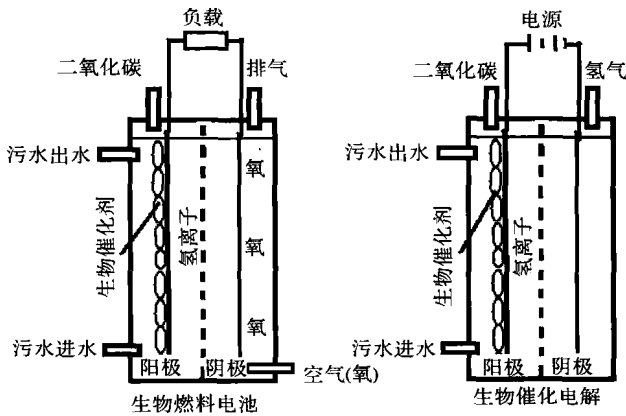


图 1.4 生物燃料电池的基本原理示意图

有关生物燃料电池探索性研究起步较早,但尚没有能被普遍接受的定义。Palmore 和 Whitesides 依据生物在生物燃料电池中的功能将其定义如下:生物燃料电池是一种燃料电池,其结构中至少有一部分是以酶为催化剂,以电化学方式

将化学能转化为电能的体系或装置。生物燃料电池不同于常规意义上的电池,其工作温度较低,通过生物催化将化学能转化为电能。由于酶的种类很多,工程上常使用活细胞分泌细胞外酶来代替分离的纯酶,以降低工程成本。因此,广义的生物燃料电池的定义如下:生物燃料电池是以酶或非酶蛋白质为催化剂,通过生物化学途径将化学能转化为电能的装置。广义的生物燃料电池的定义比较全面正确,但是,随着生物燃料电池技术的发展,其定义的外延也在不断扩大。因此,为了适应研究和发展的需要,可以对生物燃料电池作如下定义:生物燃料电池是一种以生物电化学的方式将生物质的生物和化学能转化为电能的体系或装置,其中生物燃料电池的结构中至少有一部分以酶、非酶蛋白质活细胞或微生物为催化剂。这样定义就可以将目前研究的热点微生物燃料电池(microbiological fuel cell, MFC)也包括进去,以方便后续章节的论述。

1.2 生物燃料电池的发展历程

根据广义的生物燃料电池定义,可以追溯一下其发展历程。如前所述,生物燃料电池是一种以生物电化学方式将生物和化学能转化为电能的体系或装置,其系统中至少有一部分是以活细胞或酶为催化剂。早在17世纪80年代就有关于生物与电能关系的研究。当时意大利的Galvani在试验一台静电发电机时发现,电可以促使蛙腿蠕动,生物与电能有一定关系,这项发现不仅奠定了神经生理学的研究基础,也建立了生物学和电学之间的联系。1839年,Grove成功地发现了水的电解反应的逆反应,即氢气和氧气结合产生水的同时产生电流,这项研究奠定了氢氧燃料电池的理论基础。由于早期研究条件的限制,这两个新发现并没有结合到一起。

1910年,达勒姆大学的植物学教授Potter利用大肠杆菌建立了微生物半电池,观察其产生的电流,这是最早生物燃料电池。1931年,Conen通过系列单元组成的微生物燃料电池产生了大于35V的电压。在20世纪50年代末和60年代初,美国的太空计划促进了人们对燃料电池的兴趣,推动了微生物燃料电池的发展,作为一种实用的技术,人们建立了一个能够为太空飞行提供电能的垃圾处理系统,并对其进行了理论和应用方面的研究。在60年代末,由于活细胞的效率和使用等方面的限制,生物燃料电池的无细胞酶系统开始研究,初期目标是为植入式人工心脏提供永久能源。

20世纪80年代以后,研究者日益增多。1982年,Wingard等对生物燃料电池的优化操作条件进行了讨论,并提出了改进性能的建议。1984年,Aston等对电源的研究转向对传感器的电极与酶之间的电路连接方面的研究,并对其进行了回顾与展望。1985年,Higgins等对生物燃料电池在生物发电方面的研究进行了

综述,但是没有对未来的研究进行展望。同年, van Dick 对酶催化生物燃料电池进行了研究,研究主要考虑生物燃料电池在合成过程中产生电流的情况和生物传感器的特性问题。1994年, Palmore 等对 1985~1992年发表的生物燃料电池方面的文献进行了综述,内容包括微生物和酶燃料电池的研究进展情况。1997年, Willner 等对生物传感器电极连接酶的方法进行了研究,探讨了用单层酶、多层酶、重构酶和辅酶等构建电极的情况。1999年, Cosnier 对用于生物传感器的电极表面生物分子固定化技术进行了综述,并探讨了通过诱捕和吸附的方式将生物分子固定于生物传感器电极表面的方法。2000年, Armstrong 等对生物电化学感应的电子转移技术,蛋白质、辅助酶、自组装单层酶(self-assembled monolayers, SAMs)和膜表面活性剂等电极表面的动力学进行了阐述。Kano 和 Ikeda 分别于 2000年和 2001年对生物催化作用的基本原理和实践进行了研究,并对生物电化学动力学和热力学方面的问题进行了回顾,同时还研究了生物电化学反应方法,并利用电化学方法讨论了整体电池系统中,在氧化还原酶作用下生物电化学反应的情况。他们还探讨了生物传感器、过程生物反应和生物燃料电池及其应用。2001年,人们在常温条件下的中性生物燃料电池的研究中,利用蛋白酶固定电极应用在生物燃料电池中,扩展了该领域的一些理论和方法。2003年,有研究者已经将生物燃料电池分为微生物燃料电池和酶燃料电池系统,但是其他有关生物燃料电池的方法提及较少。同时,也有人应用蛋白质工程的方法研究生物燃料电池,利用蛋白质的合理设计和定向进化方法,研究生物燃料电池中生物催化剂的合成。2004年,酶基微型植入式生物燃料电池问世。这种生物燃料电池是为体内植入装置提供电能的微系统,它利用双碳纤维为阴阳极,利用葡萄糖/氧气的反应产生电能。该研究在生物燃料电池和生物传感器领域应用前景广阔。同年,美国宾夕法尼亚州立大学的 Bruce 教授领导的研究小组,在污水生物燃料电池发电方面取得突破。而 Mitsos 等对非生物燃料电池与生物燃料电池的特点进行了比较。Palmore 对微生物燃料电池的研究进展和可能的应用前景进行了评述。

2004年以后,全世界进入了生物燃料电池的研究新阶段,生物燃料电池方面的研究发展迅速。2006年,荷兰的瑞内和美国的 Bruce 在我国的哈尔滨分别介绍了各自在生物燃料电池方面的研究进展;王黎等也介绍了耦合式生物燃料电池的研究进展。同年,美国南加州大学的 Nelson 对产电微生物进行了研究,发现了地质细菌。目前,世界各国对生物燃料电池研究的资助不断加大,研究人员从生物体系、电极材料、膜材料和系统的角度对生物燃料电池进行了深入的研究,很多国家制订了长远的研究计划,希望生物燃料电池能在未来有助于确保能源安全。

目前,生物燃料电池理论与技术发展迅速,生物阳极室、生物阴极室和双极

室生物燃料电池均有长足的发展,很多生物燃料电池在多功能化方面也有了很大的进步。例如,利用生物燃料电池技术进行有价值化合物的合成,有机污染物和重金属污染物的去除、土壤和污染水体的恢复等。生物燃料电池可以把短链醇类和烷烃类燃料物质在燃料电池上使用,驱动燃料电池;另外,由于低温燃料电池的电极催化剂需要使用贵金属,价格比较昂贵,这些都促进了生物燃料电池的研究。生物燃料电池利用酶作为催化剂,能够催化多种多样的反应,使得燃料物质的来源更为广泛,如在一些系统中,可以利用可溶性淀粉为燃料。酶或整个活的有机体都可以成为生物催化剂,这些催化剂较贵金属催化剂有着明显的成本优势,因此,可再生生物催化剂的规模化生产也是未来研究的方向。

1.3 生物燃料电池的基本特点与分类

1.3.1 生物燃料电池的基本特点

为了清楚生物燃料电池的特点,这里有必要对各种类型的电化学装置形式及特点进行概括,见表 1.1。从表中可以看出电池的相互关系和分类情况。就燃料电池而言,其装置都有一致性,即进行能量的转化,可以直接将化学能转变成电能,从而消除基于动力循环的热力学燃烧限制。此外,与一般电化学系统相同,能量产率可以通过外部电路负载的工作与否加以控制。但是,随着可用于传统电池的原料短缺及污染等问题,可以利用一般燃料电池不能直接利用的多种生物有机物质及生物代谢产物作为燃料的生物燃料电池就备受重视,生物燃料电池可以利用生物的光合产物或直接利用污水、废弃物中的污染物为燃料,这将大大扩展其使用空间,同时也使生物燃料电池的燃料的来源更具有可持续性;另外,生物燃料电池一般在常温、常压、接近中性的环境中工作,其电池维护成本低、安全性强、操作条件温和;除此之外,纳米机器在医疗方面的使用,植入人体内为纳米机器供电的生物燃料电池可以利用人体内血液中葡萄糖和氧为原料,为心脏起搏器等人造纳米器官提供电源,而且生物燃料电池也以其良好的生物相容性而备受重视。

生物燃料电池与其他燃料电池一样,电池的输出功率为

$$P_{\text{cell}} = E_{\text{cell}} \int Idt \quad (1.1)$$

式中, P_{cell} 为生物燃料电池的输出功率; E_{cell} 为生物燃料电池的电压; I 为生物燃料电池的输出电流; t 为生物燃料电池输出该电流所持续的时间。

如果电流连续, $P_{\text{cell}} = E_{\text{cell}} I$;输出功率是衡量生物燃料电池性能的重要参数。

任何生物燃料电池的电压也可以表示为

$$E_{\text{cell}} = E_c - E_a - \sum IR_c \quad (1.2)$$

式中, E_c 和 E_a 分别为阴极和阳极上的试验电势; R_c 为生物燃料电池的内阻。

当氧化还原电势平衡时, 电极电势间的关系是: $\eta = E - E_0$, 其中, E_0 为生物燃料电池的标准电势, 也可以称为生物燃料电池的电池电势或开路电压, E 为电池电压, η 为过电位。其平衡电势为

$$E_c = E_c^0 + \frac{RT}{zF} \ln\left(\frac{\rho_O}{\rho_R}\right) \quad (1.3)$$

式中, E_c 为生物燃料电池的氧化还原平衡的电极电势; E_c^0 为生物燃料电池的氧化还原平衡的标准电极电势; R 为摩尔气体常量; T 为热力学温度; F 为法拉第常量; z 为电子转移数; ρ_O 为氧化态物质的质量浓度; ρ_R 为还原态物质的质量浓度。

为了从生物燃料电池中获得最佳的电压值, 可以通过增加 $(E_c - E_a)$ 的差值, 以及通过减小生物燃料电池的电阻损失 $\sum IR$ 来获得。通过适当的减小生物燃料电池的电极间距或降低电流密度, 可以降低生物燃料电池的电阻损失。若电池在低电流密度下操作, 还需要测量高电流密度情况的发电量, 以使生物燃料电池处于最佳的操作状态。

生物燃料电池总体能量输出必须是正值, 消耗必须适当, 通过生物化学、物理和工程方面的设计或运行模式的设计, 可以降低成本。当生物燃料电池为植入人体的微型装置提供能量时, 生物燃料电池的尺寸必须适当, 其生物燃料电池自身的功率密度

$$P_d = \frac{P_{\text{cell}}}{A} \quad (1.4)$$

式中, P_{cell} 为生物燃料电池的输出功率; A 为生物燃料电池的最大投影面积。

生物燃料电池的体积功率为

$$P_v = \frac{P_{\text{cell}}}{V_c} = \frac{1}{Ah} P_{\text{cell}} = \frac{P_d}{h} \quad (1.5)$$

式中, V_c 为生物燃料电池的体积; h 为生物燃料电池的高度。

对于便携式装置来说, 生物燃料电池系统的容积也非常重要, 功率的测定可以用特殊尺度功率表示, 其公式为

$$\text{特定功率} = \frac{P_{\text{cell}}}{\sum V_c + V_f + V_u + \dots} \quad (1.6)$$

式中, V_c 为生物燃料电池的体积; V_f 为生物燃料电池燃料单元的体积; V_u 为生物燃料电池使用单元的体积。

生物燃料电池与其他燃料电池相似, 也是由阳极和阴极等部分构成的电化学装置, 在两极上发生生物化学反应并产生电流。因此, 在生物燃料电池中生物燃

料的供给就显得十分重要,生物燃料电池的生物燃料可以从外部供给,燃料在电池中不断被消耗后,产生的可降解废物被不断地排出。另外,在生物燃料电池上可以设置燃料储存装置,生物燃料可以通过燃料的添加系统添加到该储存装置中,确保充足的生物燃料在生物燃料电池中通过生物电化学反应将生物质的化学能转化为电能,驱动用电器的运转。更为常见的生物燃料电池是阳极室、阴极室和双极室生物燃料电池系统。这种生物燃料电池系统是指在燃料电池中通过生物化学反应构建普通电池、燃料电池与生物燃料供给的桥梁。如生物氢-空气电池,在阳极室生物产生氢,离子化后穿透质子膜进入阴极室,与供应的氧气反应,形成水;又如液流生物燃料电池,它是由液体燃料储存器与生物电化学反应电池所构成,并与外部负载一起构成一个封闭的环路。能源可以以生物化学形式储存,生物电化学反应驱动电池产生电流。由于燃料存放在生物电化学反应池外部,有人也把它看做是一类生物燃料电池,但它并不能真正意义上提供无限的燃烧,但是生物化学反应可以帮助解决燃料的供给与转化的问题。由此可见,生物燃料电池可以将可溶性与不可溶性淀粉等生物质原料,通过生物或酶的催化反应转化为生物燃料电池的生物燃料,使生物燃料电池的燃料来源更为广泛。而生物燃料电池还可以与传统燃料电池结合,拓展了电池的使用空间和范围。

1.3.2 生物燃料电池的基本分类

由于生物燃料电池的种类繁多,用途各异,同时生物燃料电池与传统的电池和燃料电池存在一定的关系(见表1.1),因此分类的方式也多种多样。1985年,Higgins等依据生物燃料电池与传统电池和燃料电池的关系,将生物燃料电池分为以下三类:

(1) 在电化学装置内,微生物、活体生物细胞或转移酶将非活性物质转化为电化学活性物质的生物燃料电池。

(2) 在电化学装置中,微生物、活体生物细胞或酶还原再生燃料化合物,并进行电化学反应的再生燃料生物燃料电池。

(3) 在电化学装置内,微生物、活体生物细胞或酶在电极上作为催化剂,在电极表面进行电化学反应,并且直接传递电子的去极化型。

但是,第三种情况容易与电化学反应的概念混淆。有人深入地研究了微生物、活体生物细胞催化核心物质——酶在生物燃料电池中酶、电极与电解质间电子的转移情况,将电子从酶的活性部位转移到电极上的直接电子转移过程分为两部分,在这些电子传递的过程中,涉及的再生、调解、扩散和非扩散等多个影响因素,而希望将这些影响因素或电子传递过程都作为生物燃料电池分类的依据,但是分类复杂,目前很少采用。