



国家自然科学基金项目 (31070110) 资助  
山东省自然科学基金项目 (ZR2014EEP009) 资助  
滨州学院博士科研启动项目 (2014Y17) 资助

# 微生物燃料电池同步脱氮产电研究

张吉强 郑 平 李甲亮 单长青 著  
胡相明 张晨曦 李学平 罗 杰



中国矿业大学出版社

China University of Mining and Technology Press

国家自然科学基金项目(31070110)资助

山东省自然科学基金项目(ZR2014EEP009)资助

滨州学院博士科研启动项目(2014Y17)资助

# 微生物燃料电池同步 脱氮产电研究

张吉强 郑 平 李甲亮 单长青 著  
胡相明 张晨曦 李学平 罗 杰



中国矿业大学出版社

## 内 容 提 要

本书将微生物燃料电池分别与污水处理厂现行的反硝化脱氮和厌氧氨氧化脱氮技术相结合,构建阳极反硝化微生物燃料电池和厌氧氨氧化微生物燃料电池,观测了其同步反硝化脱氮产电和同步厌氧氨氧化脱氮产电性能特征,探明了两种电池的脱氮产电潜力;试验了进水浓度对阳极反硝化微生物燃料电池脱氮产电性能的影响,搞清了污染物降解和产电的动力学规律,试验了温度、pH值和中介体等因素对厌氧氨氧化微生物燃料电池脱氮产电性能的影响,探明了两种电池适宜的操作条件和因素的影响规律,为两种电池的性能优化提供了理论依据和技术参数;分析了两种电池的物质转化特性、微生物功能空间分布、胞外电子传递机制和功能菌群组成,发现了新的产电菌群和产电机制,揭示了其同步脱氮产电机理。

### 图书在版编目(CIP)数据

微生物燃料电池同步脱氮产电研究/张吉强等著.

徐州:中国矿业大学出版社,2016.5

ISBN 978 - 7 - 5646 - 3089 - 8

I. ①微… II. ①张… III. ①微生物燃料电池—反硝化作用—研究 IV. ①TM911.45

中国版本图书馆CIP数据核字(2016)第098722号

书 名 微生物燃料电池同步脱氮产电研究  
著 者 张吉强 郑 平 李甲亮 单长青  
胡相明 张晨曦 李学平 罗 杰  
责任编辑 夏 然 章 毅  
出版发行 中国矿业大学出版社有限责任公司  
(江苏省徐州市解放南路 邮编 221008)  
营销热线 (0516)83885307 83884995  
出版服务 (0516)83885767 83884920  
网 址 <http://www.cumtp.com> E-mail: cumtpvip@cumtp.com  
印 刷 徐州中矿大印发科技有限公司  
开 本 787×1092 1/16 印张 7.5 字数 184 千字  
版次印次 2016年5月第1版 2016年5月第1次印刷  
定 价 30.00 元

(图书出现印装质量问题,本社负责调换)

# 前 言

污水处理是指对污水中的污染物进行处理,使污水得到净化达到排放或再次使用的水质要求的过程。污水处理技术自诞生至今,已有一百多年的历史,其对保障人居生态环境,推动人类文明进步发挥了巨大作用。目前现行的污水处理方法通常将污水当作无用的废物,以消耗电能的代价来去除水中的污染物质,能量消耗非常高。据统计,在我国污水处理设施尚不完善的情况下,每年用于污水处理的耗电量已占全国总发电量的1%,而欧美等发达国家则更是高达3%。随着全球能源短缺问题的日益加剧,污水处理行业在未来将面临前所未有的挑战。

实际上,污水中的污染物储有可观的能量。据测算,典型生活污水中的污染物所含化学能是其处理电耗的9倍以上,而在工业废水和农业废水中,这一比例则更高。若能将这些能量加以有效回收利用,不但可以解决污水处理厂的电耗问题,而且有望输出能量。近年来出现的微生物燃料电池技术能以污水中的含能污染物(如有机物等)作为燃料,将污染物蕴含的化学能在微生物的催化下直接转化为电能,能量转化效率高,清洁环保,可实现同步污水处理和电能回收,是一种极具应用前景的可持续污水处理新技术,已成为目前污水处理领域的研究热点。

目前微生物燃料电池在有机污水处理的研究中已取得重大进展,其对不同种类的有机污水都展示了良好的适用性,容积负荷达十几千克,输出功率密度也高达每立方米几千瓦,有些研究已进入中试生产阶段。氮素污染物作为水体中的重要污染物,其作为微生物燃料电池的燃料产电的潜力却未得到有效的重视。近年来,利用微生物燃料电池处理含氮废水已得到研究者的高度关注,但还处于起步阶段。为此,本书将微生物燃料电池分别与污水处理厂现行的反硝化脱氮和厌氧氨氧化脱氮技术相结合,构建阳极反硝化微生物燃料电池和厌氧氨氧化微生物燃料电池,观测了其同步反硝化脱氮产电和同步厌氧氨氧化脱氮产电性能特征,探明了两种电池的脱氮产电潜力;试验了进水浓度对阳极反硝化微生物燃料电池脱氮产电性能的影响,搞清了污染物降解和产电的动力学规律,试验了温度、pH值和中介体等因素对厌氧氨氧化微生物燃料电池脱氮产电性能的影响,探明了两种电池适宜的操作条件和因素的影响规律,为两种电池的性能优化提供了理论依据和技术参数;分析了两种电池的物质转化特性、微生物功能空间分布、胞外电子传递机制和功能菌群组成,发现了新的产电菌群和产电机理,揭示了其同步脱氮产电机理。本书的研究结果可为新型低耗高效污水脱氮技术的开发提供指导和帮助,有助于推动污水脱氮技术的理论创新和技术创新,实现污水处理的可持续发展。

本书的出版得到国家自然科学基金项目“厌氧氨氧化燃料电池及其微生物学机理研究”(31070110)、山东省自然科学基金“微生物燃料电池同步厌氧处理含氮废水与产电研究”(ZR2014EEP009)和滨州学院博士科研启动项目“微生物燃料电池厌氧脱氮产电性能及机理研究”(2014Y17)的资助。同时,在本书的撰写过程中,得到郑平教授的悉心指导,也得到了滨州学院和滨州学院资源环境系领导和同事们的关心和鼓励,在此一并表示深深的谢意。书中参考了大量国内外的专著和资料,书末列出了主要参考文献,笔者也向相关作者表示衷心的感谢。

由于笔者水平所限,书中难免存在不足和错误之处,敬请读者批评指正。

笔 者

2016年3月

# 目 录

<b>1 绪论</b> .....	1
1.1 微生物燃料电池及其研究进展 .....	1
1.2 氮素污染及控制技术 .....	21
1.3 研究意义和内容 .....	27
<b>2 阳极反硝化微生物燃料电池同步脱氮产电性能研究</b> .....	29
2.1 材料与方法 .....	29
2.2 结果与讨论 .....	32
2.3 本章小结 .....	37
<b>3 阳极反硝化微生物燃料电池脱氮产电动力学特性研究</b> .....	38
3.1 材料与方法 .....	38
3.2 结果与讨论 .....	40
3.3 本章小结 .....	47
<b>4 阳极反硝化微生物燃料电池工作机理研究</b> .....	48
4.1 材料与方法 .....	48
4.2 结果与讨论 .....	51
4.3 本章小结 .....	62
<b>5 厌氧氨氧化微生物燃料电池同步脱氮产电性能研究</b> .....	63
5.1 材料与方法 .....	64
5.2 结果与讨论 .....	65
5.3 本章小结 .....	73
<b>6 厌氧氨氧化微生物燃料电池性能影响因素研究</b> .....	74
6.1 材料与方法 .....	74
6.2 结果与讨论 .....	75
6.3 本章小结 .....	83

<b>7 厌氧氨氧化微生物燃料电池工作机理研究</b> .....	84
7.1 材料与amp;方法 .....	84
7.2 结果与amp;讨论 .....	86
7.3 本章小结 .....	97
<b>8 主要结论、创新点和研究展望</b> .....	99
8.1 主要结论 .....	99
8.2 创新点 .....	102
8.3 研究展望 .....	102
<b>参考文献</b> .....	104

# CHAPTER 1

## 绪 论

### 1.1 微生物燃料电池及其研究进展

#### 1.1.1 微生物燃料电池概述

能源是人类赖以生存和发展的物质基础。在过去的一个多世纪中,煤、石油和天然气等化石能源支撑了全球经济的快速发展。直到目前,化石能源仍占世界一次能源供应比例的 80% 以上。然而,化石能源不可再生,以化石能源为主的能源结构显然不可持续。按照目前人类对化石燃料的消费水平,地球上储存的煤、天然气和石油分别可维持约 200 年、70 年和 40 年。近年来,随着世界经济的快速发展和人口的不断增长,能源消费需求与日俱增,能源供需矛盾愈加凸显。能源短缺已成为世界各国面临的共同问题。

化石能源的大量利用带来了严重的环境污染问题。化石能源的燃烧向大气中释放大量  $\text{CO}_2$  (2010 年为 277.2 亿 t),打破地球的碳平衡,加剧温室效应,引发全球气候变化。化石能源的燃烧也排放了大量的烟尘、硫氧化物、氮氧化物等污染物,是造成酸雨和大气污染的主要原因。因此,开发和利用清洁的新能源,已经成为人类解决能源和环境问题,实现可持续发展的战略抉择。

微生物燃料电池 (Microbial fuel cell, MFC) 是以微生物为催化剂将化学能直接转化成电能的装置。MFC 具有其他新能源开发技术无法比拟的优点:

- ① 原料来源广泛,可利用储量丰富的生物质能 (Pant et al., 2009);
- ② 原料可直接转化为电能,能量转化率高,甚至超过 90%;
- ③ 常温、常压下运行,成本低,安全性好;
- ④ 清洁环保,不产生有害气体,无需废气处理等 (Lovley, 2006a)。

MFC 是极具开发前景的绿色可再生能源利用技术。

MFC 最早问世于 1910 年,但由于其输出功率较低,长期以来未得到人们的足够重视。



随着能源供应日趋紧张,传统的高能耗环境污染治理技术也面临着愈来愈大的压力。因此,研究者将 MFC 引入环境领域,并使 MFC 重新焕发了生机(Liu et al.,2004)。特别是 MFC 可直接利用废水中的污染物产电,实现同步废水处理和电能回收,具有巨大的应用前景,有望成为新一代的可持续废水处理技术 (Du et al.,2007; Logan and Rabaey,2012)。除了用于废水处理,MFC 在污泥处置、环境修复、环境监测、海水淡化等方面也展示了诱人的前景,目前关于 MFC 的研究已成为环境领域的研究热点(图 1-1)。

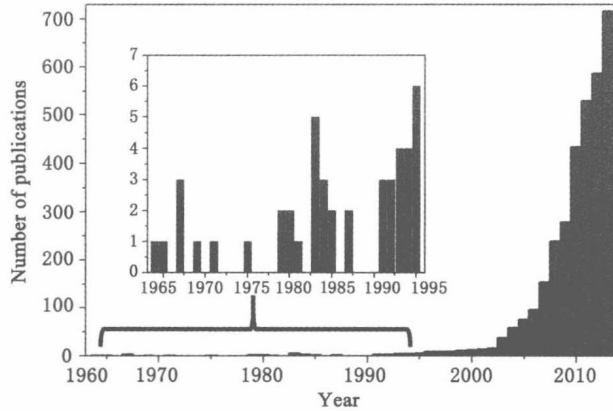


图 1-1 1960 年至 2013 年 Web of Science 收录的以 MFC 为主题的文章数量变化(修改自 Schröder,2011)

经过全世界研究者的不断努力,MFC 产电效能持续提高,并呈指数态势增长,近十年来提高了 5~6 个数量级(图 1-2)。目前 MFC 最大输出功率密度已超过  $1 \text{ kW/m}^3$ ,与化学燃料电池( $100 \text{ kW/m}^3$  以上)的差距也越来越小,MFC 已逐渐具备放大潜力(Huang et al.,2011)。随着研究不断深入,MFC 效能还在不断提高,一旦成功应用于生产实际,必将给环境工程领域带来新的变革,产生不可估量的经济、环境和社会效益。

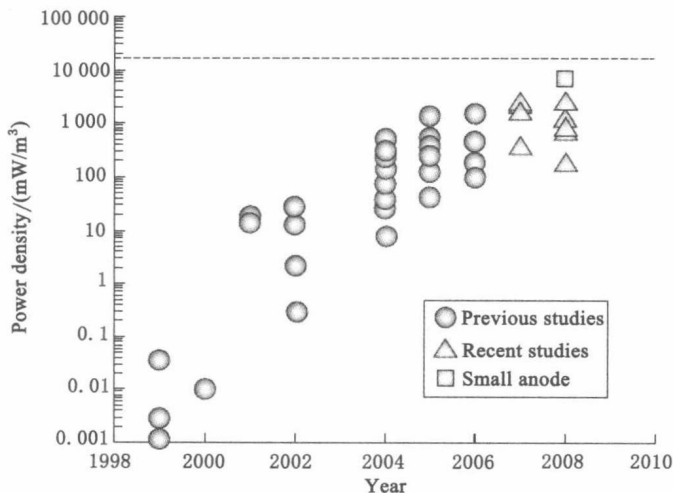


图 1-2 近年来 MFC 输出功率变化(Logan,2009)

### 1.1.2 微生物燃料电池的结构和组成

MFC 典型结构如图 1-3 所示,其主要由阳极室、阴极室、分隔膜和外电路组成。

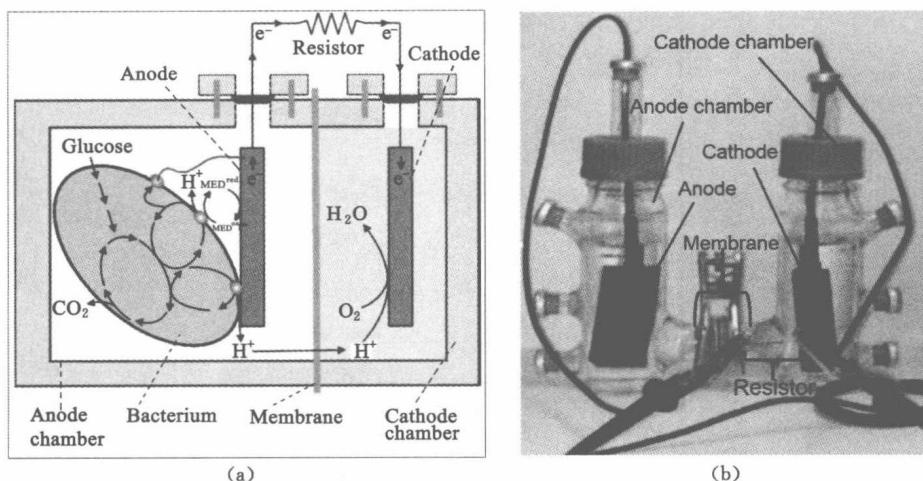


图 1-3

(a) MFC 结构示意图(修改自 Logan et al., 2006);(b) MFC 实物图(修改自 Lovely, 2006)

Anode——阳极;Resistor——外电阻;Cathode——阴极;Anode chamber——阳极室;

Membrane MED——分隔膜;Cathode chamber——阴极室

#### (1) 阳极室

阳极室是 MFC 氧化反应进行的场所,是电子的源泉。阳极室内含有阳极、阳极液和产电微生物。

阳极表面附着有产电微生物膜,是 MFC 的核心构件。MFC 的阳极材料应具有导电性好、耐腐蚀、比表面积大和生物相容性高等特点(Logan et al., 2006)。碳毡、碳布、碳纸、石墨棒、石墨毡等普通碳材料廉价易得,耐腐蚀,导电性好,是 MFC 研究最常用的电极材料(Gonzalez del Campo et al., 2013; Jafary et al., 2013)。然而,普通碳材料比表面积小,电催化活性低。为此,近来研究者们利用金属、导电聚合物、碳纳米管和石墨烯等材料对普通碳材料电极进行表面修饰和改性,显著提高了普通碳材料的比表面积和电催化活性,使 MFC 产电能力也大大增强,但其成本相对较高。为增大电极面积对 MFC 体积的比例(电极面积-MFC 体积比),电极构型也从原有的二维电极、单电极向三维电极、多电极的方向发展。

阳极液中含有电子供体(燃料,即产电微生物的基质)、产电微生物的营养物质、游离的产电微生物和缓冲物质,阳极液的作用主要是为产电微生物提供适宜的生长环境和作为导电介质。燃料是 MFC 的电子来源,MFC 可利用的燃料极其广泛,几乎包括了微生物代谢产能可利用的所有还原性物质(图 1-4)。有机物是目前 MFC 最常用的燃料,既包括结构复杂的纤维素,也包括小分子的糖、醇和酸。除了有机物,硫化物和氨(Xie et al., 2013)等无机物也可用作 MFC 的燃料。MFC 可利用碳、氮、硫等多种物质作为燃料,这

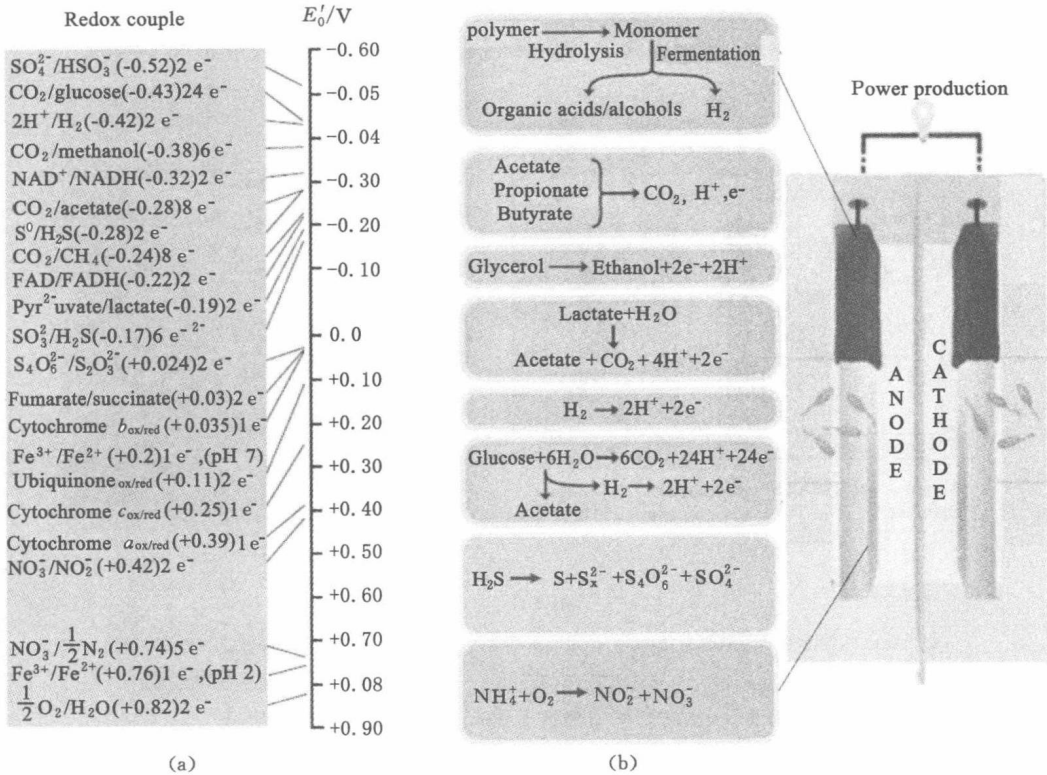


图 1-4

(a) 微生物代谢的氧化还原塔 (Madigan et al., 2010); (b) MFC 阳极反应一览 (修改自 Logan and Rabaey, 2012)

为其用于废水处理提供了可能性。

产电微生物 (Exoelectrogens) 是 MFC 的功能之源, 它们可将燃料氧化并将电子传递至阳极。产电微生物具有与普通微生物不同的全新能量代谢方式——胞外呼吸 (Extracellular respiration), 即将细胞呼吸链中的电子传递至细胞外部, 以固态电极作为电子受体进行呼吸产能 (Logan, 2009)。而普通微生物呼吸作用的电子受体为氧气、硝酸盐、硫酸盐等水溶性物质, 其可透过细胞膜, 因而电子传递在细胞内完成。

随着对 MFC 研究的深入, 发现的产电微生物种类也越来越多。目前文献报道的纯种产电微生物已有 50 余种, 包括硫还原地杆菌 (*Geobacter sulfurreducens*)、奥奈达希瓦氏菌 (*Shewanella oneidensis*)、铁还原红育菌 (*Rhodoferrax ferrireducens*)、沼泽红假单胞菌 (*Rhodospseudomonas palustris*)、人苍白杆菌 (*Ochrobactrum anthropi*)、铜绿假单胞菌 (*Pseudomonas aeruginosa*) 和丁酸梭菌 (*Clostridium butyricum*) 等 (表 1-1)。这些产电微生物 (产电菌) 大多数为变形菌门 (Proteobacteria) 的铁还原菌, 兼性厌氧, 以糖类、有机酸等作为电子供体 (Du et al., 2007)。其中硫还原地杆菌和奥奈达希瓦氏菌已完成全基因组测序, 是产电微生物研究的模式菌种, 为产电微生物和胞外呼吸机理的深入研究打下了基础。但目前报道的产电微生物种类只占自然界中微生物种类的极小部分, 而且其产电活性不尽如人

意,有待进一步发掘高效产电菌种资源(Rabaey and Verstraete,2005)。

表 1-1 文献报道的产电微生物类群(谢作甫等,2013)

门	纲	属	种	
变形菌门 (Proteobacteria)	$\alpha$ -变形菌纲 (Alphaproteobacteria)	红假单胞菌属 ( <i>Rhodopseudomonas</i> )	沼泽红假单胞菌 ( <i>Rhodopseudomonas palustris</i> )	
		苍白杆菌属( <i>Ochrobactrum</i> )	人苍白杆菌( <i>Ochrobactrum anthropi</i> )	
		嗜酸菌属( <i>Acidiphilium</i> )	隐藏嗜酸菌( <i>Acidiphilium cryptum</i> )	
		<i>Rhizomicrobium</i>	<i>Rhizomicrobium electricum</i>	
		副球菌属( <i>Paracoccus</i> )	<i>Paracoccus denitrificans</i>	
		葡糖杆菌属( <i>Gluconobacter</i> )	<i>Gluconobacter oxydans</i>	
	$\beta$ -变形菌纲 (Betaproteobacteria)	红育菌属( <i>Rhodoferax</i> )	铁还原红育菌 ( <i>Rhodoferax ferrireducens</i> )	
	$\gamma$ -变形菌纲 (Gammaproteobacteria)	气单胞菌属( <i>Aeromonas</i> )	嗜水气单胞菌( <i>Aeromonashydrophila</i> )	
		假单胞菌属( <i>Pseudomonas</i> )	铜绿假单胞菌( <i>Pseudomonas aeruginosa</i> ) <i>Pseudomonas alcaliphila</i>	
		希瓦氏菌属( <i>Shewanella</i> )	<i>Shewanella putrefaciens</i> , <i>Shewanella oneidensis</i> , <i>Shewanella baltica</i> , <i>Shewanella loihica</i> PV-4, <i>Shewanella marisflavi</i> EP1, <i>Shewanella japonica</i>	
		埃希氏菌属( <i>Escherichia</i> )	大肠杆菌( <i>Escherichia coli</i> )	
		变形杆菌属( <i>Proteus</i> )	<i>Proteus vulgaris</i>	
		柠檬酸杆菌属( <i>Citrobacter</i> )	<i>Citrobacter</i> sp SX-1	
		肠杆菌属( <i>Enterobacter</i> )	<i>Enterobacter cloacae</i> , <i>Enterobacter aerogenes</i>	
		欧文氏菌属( <i>Erwinia</i> )	<i>Erwinia dissolvens</i>	
		克雷伯氏菌属( <i>Klebsiella</i> )	<i>Klebsiella pneumoniae</i>	
	$\delta$ -变形菌纲 (Deltaproteobacteria)	地杆菌属( <i>Geobacter</i> )	硫还原地杆菌( <i>Geobacter sulfurreducens</i> )	
		金属还原地杆菌( <i>Geobacter metallireducens</i> )		
		<i>Geopsychrobacter</i>	<i>Geopsychrobacter electrodophilus</i>	
		除硫单胞菌属( <i>Desulfuromonas</i> )	<i>Desulfuromonas acetoxidans</i>	
		<i>Desulfobulbus</i>	<i>Desulfobulbus propionicus</i>	
		脱硫弧菌属( <i>Desulfovibrio</i> )	<i>Desulfovibrio desulfuricans</i>	
	$\epsilon$ -变形菌纲( <i>Epsilonproteobacteria</i> )	弓形杆菌属( <i>Arcobacter</i> )	<i>Arcobacter butzleri</i>	
	厚壁菌门 (Firmicutes)	梭菌纲 ( <i>Clostridia</i> )	梭菌属( <i>Clostridium</i> )	丁酸梭菌( <i>Clostridium butyricum</i> ) 拜氏梭菌( <i>Clostridium beijerinckii</i> ) 丙酸梭菌( <i>Clostridium propionicum</i> )
			<i>Thermincola</i>	<i>Thermincola</i> sp. strain JR
		芽孢杆菌纲( <i>Bacilli</i> )	肠球菌属( <i>Enterococcus</i> )	<i>Enterococcus faecium</i>
			芽孢杆菌属( <i>Bacillus</i> )	枯草芽孢杆菌( <i>Bacillus subtilis</i> )

续表 1-1

门	纲	属	种
酸杆菌门 (Acidobacteria)	全噬菌纲 (Holophagae)	地发菌属 (Geothrix)	Geothrix fermentans
放线菌门 (Actinobacteria)	放线菌纲 (Actinobacteria)	棒杆菌属 (Corynebacterium)	Corynebacterium sp

(2) 阴极室

阴极室是 MFC 还原反应进行的场所,是最终的电子汇。阴极室内含有阴极和阴极液。

阴极表面发生电子的还原反应,也是 MFC 的重要构件。阴极材料的要求和阳极基本相同。由于阴极多进行化学还原反应,其反应速度要显著快于阳极微生物催化的氧化反应和胞外电子传递过程,所以阴极一般采用普通碳材料。为提高阴极电极面积-MFC 体积比,近年来也出现了多阴极的结构形式。

阴极液中含有电子受体(氧化剂)和缓冲物质。阴极电子受体的类型决定了阴极还原反应的性质和速率,是影响 MFC 性能的重要因素。理想的电子受体应具备反应活性高、传质系数大和氧化还原电位高等特性(Logan et al., 2006)。

根据反应特性,阴极可分为化学阴极和生物阴极。化学阴极上发生纯化学反应,以化学氧化剂为电子受体。化学阴极的常用电子受体有铁氰化物、高锰酸盐、重铬酸盐和氧气等,铁氰化物、高锰酸盐和重铬酸盐等,它们易溶于水,传质性好,阴极过电位低,可获得较高的电压和功率输出,在 MFC 理论研究中具有优势,但其不可再生,成本较高。氧气来源广泛廉价易得,产物为水,无污染,最具实际应用前景,但其在普通碳材料表面的还原速率较慢,阴极过电位较高,为提高氧气还原速率,常需在阴极表面负载 Pt 等贵金属催化剂或进行其他表面修饰。生物阴极是指由微生物催化的阴极还原反应。生物阴极较化学阴极有诸多优势:

- ① 以微生物代替贵金属催化剂催化氧气还原,降低 MFC 成本;
- ② 在  $MnO_2/Mn^{2+}$  生物阴极和  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  生物阴极上,  $MnO_2$  或  $Fe^{3+}$  首先被电化学还原,然后再被微生物氧化,可实现电子受体的循环利用;
- ③ 阴极微生物可利用如硝酸盐、高氯酸盐、重金属离子和染料分子等多种污染物作为电子受体(表 1-2),大大拓展了 MFC 在环境领域的应用范围。

表 1-2 MFC 可利用的阴极电子受体 (Lu and Li, 2012)

电子受体	阴极反应
$Fe(CN)_6^{3-}$	$Fe(CN)_6^{3-} + e^- \rightarrow Fe(CN)_6^{4-}$
$MnO_4^-$	$MnO_4^- + 3e^- + 4H^+ \rightarrow MnO_2 + 2H_2O$
$S_2O_8^{2-}$	$S_2O_8^{2-} + 2e^- \rightarrow 2SO_4^{2-}$

续表 1-2

电子受体	阴极反应
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6\text{e}^- + 14\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$
$\text{O}_2$	$\text{O}_2 + 4\text{e}^- + 4\text{H}^+ \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$
$\text{O}_2$	$\text{O}_2 + 2\text{e}^- + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$
$\text{NO}_3^-$	$2\text{NO}_3^- + 12\text{e}^- + 10\text{H}^+ \rightarrow \text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$
$\text{NO}_3^-$	$\text{NO}_3^- + 2\text{e}^- + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$
$\text{ClO}_4^-$	$\text{ClO}_4^- + 8\text{e}^- + 8\text{H}^+ \rightarrow \text{Cl}^- + 4\text{H}_2\text{O}$
$\text{VO}_2^+$	$\text{VO}_2^+ + \text{e}^- + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{VO}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$
$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu(s)}$
$-\text{N}=\text{N}-$	$-\text{N}=\text{N}- + 2\text{e}^- + 2\text{H}^+ \rightarrow -\text{NH}=\text{NH}-$
$-\text{N}=\text{N}-$	$-\text{N}=\text{N}- + 4\text{e}^- + 4\text{H}^+ \rightarrow -\text{NH}_2-\text{NH}_2-$
$\text{CO}_2$	$6\text{CO}_2 + 12\text{e}^- + 12\text{H}^+ \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 3\text{O}_2$

### (3) 分隔膜

分隔膜也是 MFC 的重要组成部分。分隔膜的主要功能是将燃料和阴极电子受体隔离,维持阳极室和阴极室内各自的反应环境,保持阳极和阴极之间的电势差,同时也让质子(或其他阳离子和阴离子)通过,实现阴极室和阳极室的电荷平衡。

分隔膜应具有良好的离子通透和物相分隔性能,同时也应具有内阻小和耐腐蚀等特点。目前在 MFC 研究中使用最多的分隔膜是各类离子交换膜,包括阳离子交换膜、阴离子交换膜和双极膜等,其分隔性能良好,但易形成跨膜 pH 值梯度,降低 MFC 输出功率,价格也偏高。因此,有研究者尝试利用价格较低的微滤膜、超滤膜、盐桥、尼龙网和玻璃纤维作为分隔膜,但其对物料的分隔性较差,内阻较大(Li et al., 2011)。目前所用的各类分隔材料还不甚理想,开发对质子具有特异选择性的廉价新型材料,是 MFC 研发的重要内容。

### (4) 外电路

外电路的作用是与内电路接通,让阳极上的电子通过到达阴极,形成完整回路,使 MFC 产生电流。外电路一般包括导线和负载(外电阻)。

## 1.1.3 微生物燃料电池的工作机理

### (1) MFC 基本工作过程

MFC 产电过程可分为四个步骤(图 1-5):

① 阳极基质氧化:在阳极产电微生物的作用下,基质(即燃料)发生氧化反应并释放电子和质子;

② 胞内、胞外电子传递:释放的电子先在微生物细胞内电子传递链上传递,然后从电子传递链的某一部位脱离,从微生物细胞内传递至细胞外的阳极表面;

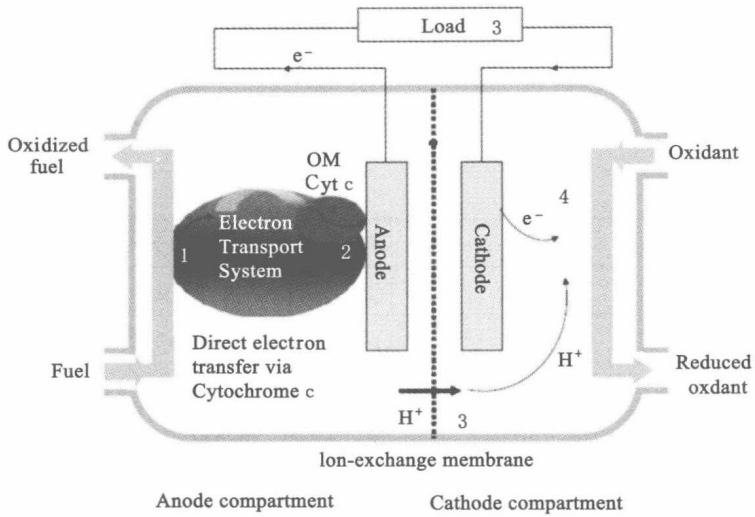


图 1-5 MFC 产电过程示意图(修改自 Kim et al., 2007a)

③ 内外电路质子电子迁移: 阳极接收的电子经外电路抵达阴极, 同时质子穿过分隔膜由阳极室进入阴极室;

④ 阴极电子还原: 电子受体在阴极接受电子, 发生还原反应。

在 MFC 产电过程中, 后面两个步骤均为化学反应, 其反应速率相对较快, 一般不会成为 MFC 产电的限速步骤。第一个步骤为生物氧化反应, 是 MFC 电子的最初来源, 其速率直接决定了后续产电步骤的快慢。第二个步骤是生物反应与电化学反应的接口, 但电子从产电微生物细胞内电子传递链传递到阳极上时, 需要穿过周质空间和细胞壁两层屏障, 所以产电微生物和电极间的胞外电子传递(胞外呼吸)易成为 MFC 产电过程的限制瓶颈 (Lovley, 2006b)。

### (2) 胞外电子传递机制

胞外电子传递是指电子从产电微生物细胞内的电子传递链传递到阳极的过程, 其可以看作是产电微生物电子传递链在细胞外的延伸。胞内电子传递属于经典微生物学内容, 目前研究得比较透彻。在胞内电子传递中, 电子可借助电子传递链上的黄素蛋白、铁硫蛋白、醌和细胞色素等各种传递体进行长距离传递(图 1-6)。电子传递链位于细胞质膜上, 其与电极之间隔着周质空间和细胞壁, 距离有几十纳米, 而电子单独跃迁的最大距离只有 3~4 nm, 电子如何“穿越”到电极表面? 这是经典微生物学未曾涉及的新内容。因此, 胞外电子传递成为近年来微生物学研究的新热点。目前胞外电子传递的机制尚未完全探明, 根据最新的研究结果, 推测胞外电子传递机制主要有直接接触传递、纳米导线介导传递和中介体转运传递三种(Logan, 2009)。

直接接触传递: 是指与电极表面直接接触或生物膜内相互接触的产电微生物, 利用细胞质膜(内膜)、周质空间和外膜(细胞壁外壁层)上一系列的电子传递体, 将电子传递

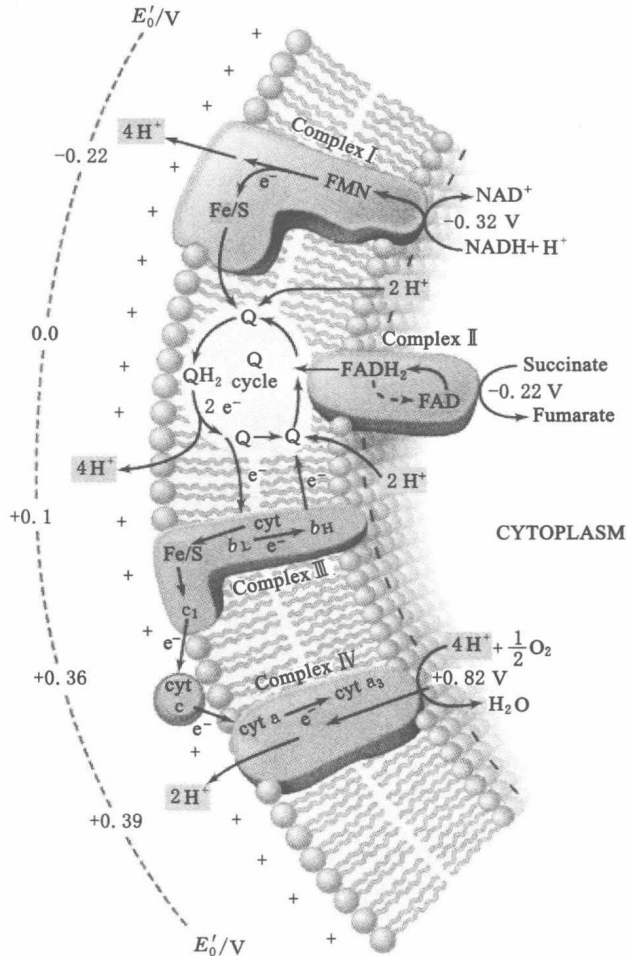


图 1-6 微生物胞内电子传递链 (Madigan et al., 2010)

NADH——还原型辅酶 I; FMN——黄素蛋白; Fe/S——铁硫蛋白;

Q——醌; cyt a, cyt b, cyt c——细胞色素 a, b, c

链上的电子传递到电极表面(图 1-7)。在直接接触传递中,各类细胞色素 c 发挥了重要作用,细胞色素 c 含有多个排列紧密的含铁血红素,可介导电子的长距离传递。参与直接接触传递的电子传递体具有种属差异,利用基因敲除试验和光谱电化学试验手段发现,各电子传递体在直接接触传递中的功能如表 1-3 所示。早期研究认为直接接触传递仅局限于贴电极的单层细胞。但后来发现 *Geobacter sulfurreducens* 等在电极上形成 50  $\mu\text{m}$  厚生物膜时,与电极不直接接触的细胞仍具有导电性能 (Reguera et al., 2006)。因而现在认为直接接触传递不仅发生在与电极直接接触的单层细胞,与电极相距较远的产电微生物也可利用细胞间相互接触的细胞色素 c 传递电子,实现生物膜内多层细胞的直接接触电子传递 (Lovely, 2008)。



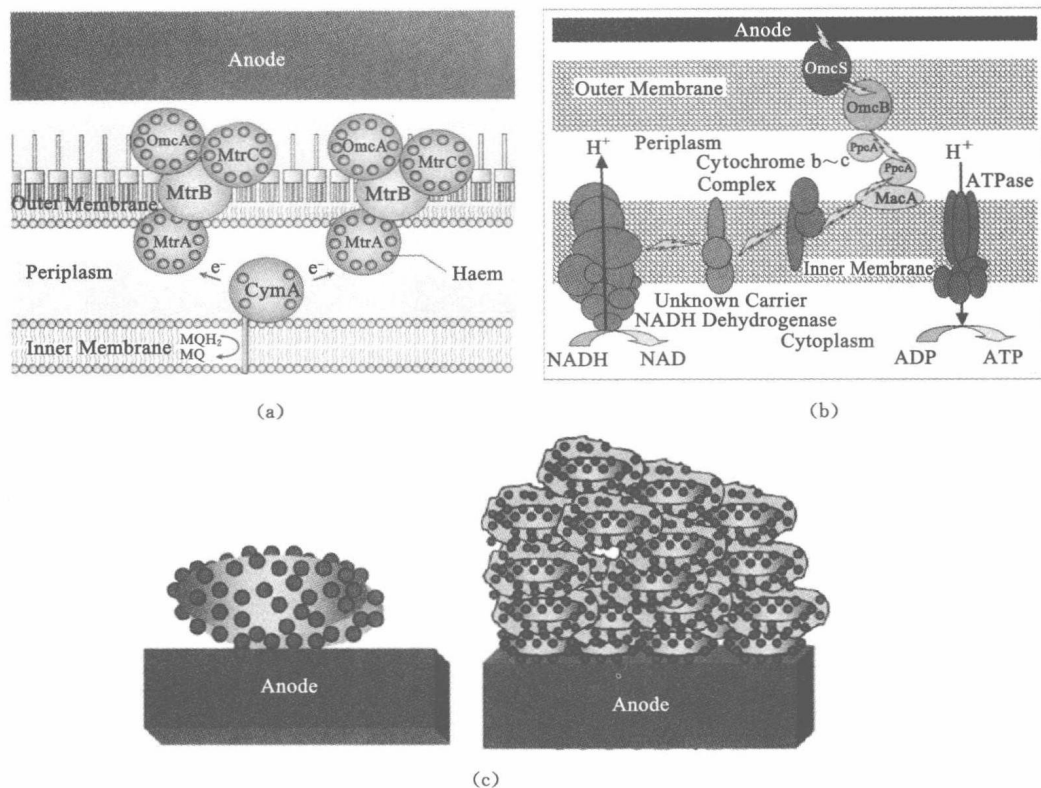


图 1-7

(a) *Shewanella* 类产电菌直接接触传递模型(修改自 Fredrickson et al., 2008);

(b) *Geobacter* 类产电菌直接接触传递模型(Lovely, 2008);

(c) 单层和多层细胞直接接触传递模型(Lovely, 2008)

Inner Membrane——内膜; Periplasm——周质空间; Outer Membrane——外膜;

MQH<sub>2</sub>/MQ——醌; OmcA~OmcS, MtrA~MtrC, CymA, PpcA——各类电子传递体

表 1-3 推测的直接接触传递中各类电子传递体的功能(马晨等, 2011)

产电微生物	电子传递体	定位	功能
Shewanella	CymA	内膜/周质空间	含有 4 个血红素, 介导电子从醌系到周质空间的传递
	MtrA	周质空间/外膜	含有 10 个血红素, 介导电子从 CymA 到外膜受体
	MtrB	外膜	膜蛋白, 可参与 MtrC 和 OmcA 的转运和定位, 作保护鞘
	MtrC	外膜	与 OmcA 形成蛋白复合体, 作末端还原酶
	OmcA	外膜	含有 10 个血红素, 参与纳米导线的组成
Geobacter	MacA	内膜/周质空间	介导电子从醌到外膜电子传递体
	PpcA	周质空间	含有 3 个血红素, 在乙酸代谢中可能是电子传递体
	OmcB	外膜	含有 12 个血红素, 末端还原酶或将电子传递到胞外电子受体
	OmcS	外膜	将电子直接传给电极