# 微生物燃料电池中产电微生物电子传递研究进展

Research Progress in Microbial Fuel Cells for Electrons Transfer of Electricigens

## 王慧勇<sup>1,2,3</sup> 梁 鹏<sup>2</sup> 黄 霞<sup>2</sup> 王晓昌<sup>1</sup>

(1. 西安建筑科技大学环境与市政工程学院 西安 710055);

(2. 清华大学环境科学与工程系 北京 100084);(3. 河北工程大学水电学院 邯郸 056021)

摘要 微生物燃料电池集产电和污水净化为一体,作为一种新型的能源回收技术得到人们的广泛关注。从微生物燃料电池工作原理来看,电子能否顺利地传递到阳极表面对于电流的产生起着关键作用。因此,本文重点阐述了电子在产电 微生物体内产生的途径、电子从微生物体内向阳极传递的不同方式以及阳极材料对产电微生物附着和电子传递的影响。 从生物化学、电化学和材料学上对产电微生物体内的电子到阳极整个过程进行全面的综述。明确电子传递的关键环节,为 新型高效阳极材料的开发提供思路。

关键词 微生物燃料电池 电子产生 电子传递 阳极材料

Abstract Microbial fuel cell (MFC) can generate electricity while treating wastewater, so it is attracting wide attention as a new type of energy recovery technology. Considering the principle of microbial fuel cells, the electrons transfer towards the surface of the anode plays an important role in current generating. Therefore, this paper focuses on the electrons production inside the electricigens, the electrons transfer from microbes to the anode and the influences of the anode materials on electricigens attachment and electrons transfer. The process of the electrons transfer is fully summarized according to biochemistry, electrochemistry and materials science. The key points of the electrons transfer are elucidated, which provides new ideas for developing new and efficient anode materials.

Key words Microbial Fuel Cells Electron Generation Electron Transfer Anodic Material

微生物燃料电池作为一种新型的能源回收技 术自上个世纪 60 年代末开始成为研究的热点。该 电池的工作原理是以阳极上(或阳极室内)微生物 作为阳极催化剂,微生物将污水中的有机物分解并 释放电子和质子,电子首先传输到阳极,再通过外 电路负载到达阴极,由此产生电流;质子则从阳极 室通过分隔材料达到阴极,在阴极上与电子、电子 受体反应,完成电池内电流传递。同时微生物在电 子传递过程中获得能量而支持生长。微生物燃料 电池利用阳极微生物的生物氧化过程,其实质是脱 氢、失电子、或与氧结合,有酶、辅酶、电子传递体的 参与。所以微生物燃料电池又具有操作条件温和, 一般只要求在近中性的常温、常压条件下工作的优 点;同时微生物直接将氧化底物产生的化学能转化 为电能,能量转化率较高,受到人们的广泛关注。

在微生物燃料电池利用有机物产生电能的整 个过程中,起决定作用的是电子在阳极部分的传 递。而产电微生物能否快速地附着在阳极上,并顺 利地将电子传递给阳极,阳极材料又是直接的决定 因素。因此解析微生物电子传递机理,选择性能优 良的阳极材料,分析阳极材质和表面特性对微生物 产电特性的影响,强化电子从微生物向阳极传递的 过程,这对提高微生物燃料电池的产电能力具有十 分重要的意义。

## 1 电子的产生

产电微生物产生电子的过程即生物氧化过程, 一般包括两条途径。

收稿日期:2008 - 05 - 24 基金项目:国家自然科学基金项目(20577027);863 项目(2006AA062329);清华大学基础研究基金(JC2007006)资助。 作者简介:王慧勇(1977 - ),女,河北唐山人,讲师。

#### 1.1 NADH 氧化过程

代谢物首先在相应脱氢酶的催化下脱氢,脱下 的氢被 NAD<sup>+</sup> (烟酰胺腺嘌呤核苷酸,脱氢酶的辅 酶)接受生成 NADH · H<sup>+</sup>,接着又在 NADH · H<sup>+</sup>脱氢酶的作用下将两个氢传递给 FMN(黄素 单核苷酸,黄素蛋白脱氢酶的辅基),形成 FMNH<sub>2</sub>。再由 FMNH<sub>2</sub>通过铁硫中心将氢传递 给 CoQ(辅酶Q,也称泛醌),形成 CoQH<sub>2</sub>。Co-QH<sub>2</sub>中的2个 H 解离成2个 H<sup>+</sup>和2个e,H<sup>+</sup>可 通过细胞膜直接到达细胞外,e则借助电子传递体 传递到细胞外的阳极上。

# 1.2 琥珀酸氧化过程

与 NADH 氧化过程不同,底物氧化脱下的氢 首先交给黄素酶的辅基 FAD(黄素腺嘌呤二核苷 酸)形成 FADH<sub>2</sub>,接着通过铁硫中心将氢交给 CoQ,形成 CoQH<sub>2</sub>,CoQH<sub>2</sub>中的2个H解离成2 个H<sup>+</sup>和2个e,同样2个H<sup>+</sup>可通过细胞膜到达 细胞外,2个e借助电子传递体到达阳极。

## 2 电子的传递

产电微生物的电活性基团即酶的氧化还原活性 中心存在于微生物细胞中,由于细胞膜含有类脂或 肽聚糖等不导电物质,导致了在细胞和电极间很难 发生直接的电子传递。需要通过电子传递体将电子 从细胞传递到电子受体阳极上。此过程也可以看作 是将微生物的氧化呼吸链延伸到细胞外的外界环 境。到目前为止,电子传递形式大致分为三类。

## 2.1 利用细胞色素 c 进行电子传递

许多研究者发现:多血红素细胞色素 c 可以将 CoQH<sub>2</sub> 解离下来的电子从细胞内传递到电极上。 可能原因是 c 型细胞色素由于每一个细胞色素内 的血红素基团间紧密排列,且每两个相邻血红素的 铁卟啉或是平行或是垂直的特殊结构,使得电子可 以在血红素基团间被便捷快速的传递,同时,在细 胞色素间所形成的蛋白复合物,使得每两个细胞色 素上的血红素基团靠近排列,从而完成电子在细胞 色素间的传递<sup>[1,2]</sup>。当细胞色素 c 与阳极紧密接触 时,电子便被传递到电极上。例如 Shewanella oneidensis MR - 1 可以利用细胞膜内的细胞色素 CymA 接受 CoQH<sub>2</sub> 解离下来的电子,再通过细胞 色素 MtrA 携带电子穿过细胞膜,最后通过膜外的 MtrC 和 OmcA 传递到电子受体<sup>[3]</sup>。而 Geobacter sulf urreducens 利用 膜外细胞色素 OmcE 和 OmcS 来传递电子<sup>[4]</sup>。

利用细胞色素 c 进行电子传递由于微生物细胞 ——细胞色素 ——阳极三者的物理接触,往往只有在阳极上的第一层微生物具有电化学活性,从而限制了电池的产电能力<sup>[5]</sup>。

2.2 利用纳米导线(nanowire)进行电子传递

Gemma Reguera<sup>[6]</sup>等在研究利用 Geobacter sulf urreducens 对固体三价铁氧化物的还原试验 中证明了此种产电菌的菌毛(也称之为纳米导线) 可以将电子直接传递到固体三价铁氧化物上。

Yuri A. Gorby<sup>[7]</sup> 等也证实了 Shew anella onei densis MR - 1 能够利用菌毛将细胞内的电子 传递到外界电子受体,光合细菌、嗜热发酵菌等在 一定的条件下也能利用纳米导线传递电子。

纳米导线的形成可以使产电微生物在阳极上 形成较厚的活性生物膜,这可能是由于在 40mm ~50mm 厚的生物膜内,形成了交织的纳米电网, 使电子在细胞之间进行传递,保持了较厚生物膜内 微生物的电化学活性,提高了产电量<sup>[8]</sup>。纳米导线 在生物膜形成的早期阶段也发挥了重要作用<sup>[9]</sup>。 但是对于纳米导线的电子传递机理目前还没有得 到很好的证实。

#### 2.3 利用介体进行电子传递

产电微生物除了利用自身细胞色素 c、纳米导 线直接传递电子外,还可以利用氧化还原介体来进 行电子传递,在 MFC 最初的研究中,正是以投加 氧化还原介体作为电子传递体来进行的。

此过程是微生物借助分解基质产生的小分子 物质或是人工投加的可溶性物质使电子从呼吸链 及内部代谢物中转移到电极表面。

2.3.1 利用外源性(人工)氧化还原介体进行电子 传递 利用人工介体进行电子传递实际上是利 用介体的氧化还原态的转变将电子转移到电极上。 作为传递电子的介体一般应具备: 容易通过细胞 壁; 容易从细胞膜上的电子受体获取电子; 电 极反应快; 溶解度、稳定性等要好; 对微生物无 毒; 不能成为微生物的食料等条件<sup>[10]</sup>。常用的 人工介体有硫堇、2 - 羟基 - 1,4 萘醌、中性红、腐 殖酸等。

Park<sup>[11,12]</sup> 等证实了吸附在脱硫弧菌(Desulfovibro desulf ricans)细胞膜上与碳聚合膜交结的紫精染料可以调节电子在细菌细胞与电极间的转移,在微生物燃料电池中加入适当的介体,会显著

- 18 -

改善电子的转移速率。

但是由于外源性介体存在: 大多有毒性; 需要人工定时投加; 价格昂贵; 容易流失; 电 流密度较低等弊端,使其应用受到极大限制<sup>[13]</sup>。 2.3.2 利用初级代谢产物为介体进行电子传递

微生物利用厌氧呼吸产生的初级代谢产物为介体,见图 1a 的例子为: Harbermann 和 Pommer<sup>[14]</sup> 利用 Proteus vulgaris、Escherichia coli、Pseudomonas aeruginosa 和 Desulf ovibrio desulf uricans 所生成的硫化物作为电子传递介体。该系统未经 任何维护连续运行 5 年,其电池的生化反应(< CH<sub>2</sub>O > 代表有机燃料)如下:

 $2 < CH_2O > + 2H_2O - 2CO_2 + 8H^+ + 8e^ SO_4^{2^-} + 8H^+ + 8e^- - S^{2^-} + 4H_2O$   $\Pi Q \Box \Box S \Box S^{2^-} + 4H_2O - SO_4^{2^-} + 8H^+ + 8e^ I = 8/3S^{2^-} + 4H_2O - 4/3S_2O_3^{2^-} + 8H^+ + 8e^ I = 8/3S^{2^-} + 4H_2O - 4/3S_2O_3^{2^-} + 8H^+ + 8e^-$ 

另一些微生物则是利用发酵产生的还原性代 谢物如氢、乙醇或甲酸等作为氧化还原介体,进行 电子传递,见图 1b。如 Schroder<sup>[15]</sup>等利用 *E. coli* K12 产生氢气,然后将氢气在涂有铂的催化电极上 重新氧化,获得了最大 150mA 的电流。



(a)利用还原性厌氧呼吸产物(b)利用还原性发酵产物

图 1 微生物利用初级代谢物进行电子传递示意[13]

2.3.3 利用次级代谢产物为介体进行电子传递

有时微生物可利用次级代谢中其自身产生的低 分子化合物进行电子传递见图 2,如绿脓杆菌产生 的绿脓菌素、吩嗪 - 1 - 酰胺等可以将电子传递 到阳极<sup>[16]</sup>。

次级代谢产物介体作为可逆终端电子受体,将 电子从微生物细胞内传递到阳极的同时又重新被 氧化,进入下一轮的氧化还原过程;由于一分子次 级代谢产物介体能进行上千次氧化还原循环,因此 少量的次级代谢产物就能够使微生物以较快的速 率传递电子<sup>[13]</sup>。尤其是在间歇培养中,这些氧化 还原介体能够有效地促进电子的转移,增加电流的 产生效率<sup>[16,17]</sup>。



▼ 细胞色素 C; Med (Mediator) 次级代谢产物介体

图 2 微生物利用次级代谢物进行电子传递示意[13]

电子从细胞内到阳极的传递是和各类产电微 生物的性质、代谢速率以及利用某一底物的能力有 关的。因此对于每一种电子传递途径都存在着有 利和不利的方面。例如,利用细胞色素进行电子传 递虽然避免了由于人工介体加入所带来的不便,但 是为获得较高的输出功率就必须增加电极的表面 积。对于 Geobacter 等大部分产电 南而言, 利用的 基质只能是简单的有机酸如乙酸、丁酸等,需依靠 发酵性微生物先将糖类或复杂有机物转化为其所 需小分子有机酸方可利用,从而使其在底物利用方 面受到极大的限制。而利用初级代谢物进行电子 传递的产电菌虽然有较大的底物利用空间,同时也 能获得相对较大的电流和功率密度,但是库仑效率 较低。因此我们还不能说哪一种传递方式是最好 的,这有待于我们进一步从产电机理,影响产电的 阳极特性等方面进行综合分析。

# 3 电子达至阳极

电子到达阳极后的传递过程受阳极材料的影响,一般多用导电性能好的碳作为阳极。同时,不 同阳极材料的利用形式和表面特性都能影响产电 微生物的附着生长和电子在阳极上的传递。因此, 目前关于阳极材料的研究主要集中在阳极利用形 式和表面改性两方面。

从阳极材料的利用形式上可以将微生物燃料 电池分为平面型和立体型。平面型阳极材质多为 碳布和碳纸,其缺点是增大阳极面积必须增加反应 器体积,不利于提高单位体积的产电功率。而立体 型阳极可以在相同阳极室体积下增加微生物附着 的表面积,从而增大产电密度。常见的立体型阳极 多为石墨棒、碳毡。已有试验证实立体型阳极在提 高单位体积产电功率方面的优势。例如: Rabaey<sup>[18]</sup>等利用直径为1.5mm~5mm的石墨粒 作为阳极,在连续运行时得到了90W/m<sup>3</sup>的最大 输出功率。梁鹏<sup>[19]</sup>等以碳毡简单填充于平面型 MFC中,其最大产电功率密度比填充前提高约 28%,最大产电功率密度为37.6W/m<sup>3</sup>,而经处理 后的烧结碳毡填料型 MFC 最大产电功率密度可 达60.7W/m<sup>3</sup>,其产电能力远高于平面型 MFC。 Logan<sup>[20]</sup>等将阳极制成以耐腐蚀金属为轴心由碳 纤维捆成的碳刷形式,在有效增大阳极比表面积的 同时可以避免膜污染带来的损坏,将其应用于空气 型阴极反应器中产电密度最高可达73W/m<sup>3</sup>,而以 碳布为阳极的相同结构反应器(电极间距4cm)最 大功率密度仅为29W/m<sup>3</sup>。

在阳极材料表面改性的研究中, Yan Qiao<sup>[21]</sup> 等将碳纳米管和聚苯胺粘合在一起作为阳极材料, 不仅增加了电极的表面积,而且降低了阳极表面的 初始电势,增强了电子的转移能力。Cheng Shaoan<sup>[22]</sup>等利用经氨气处理过的碳布作为阳极应用 于空气型阴极反应器中(电极间距 2cm),不但使反 应器的启动期由原来的 150h 提前到 60h,而且最 大输出功率密度由 1640W/m<sup>2</sup> 增加到 1970W/m<sup>2</sup>, 这是由于碳布经氨气处理后在其表面形成了含氮 官能团,从而增加了碳布表面正电荷(由 0.38 meq/m<sup>2</sup>增加到 3. 99meq/m<sup>2</sup>).表面正电荷的增加 有利于产电微生物在阳极表面的附着,同时提高电 子由微生物到电极的传递效率。 Kim<sup>[23]</sup> 等将铁氧 化物涂抹于阳极上,电池的输出功率由 8mW/m<sup>2</sup> 增加到 30mW/m<sup>2</sup>,主要原因是金属氧化物强化了 金属还原菌在阳极的富集,从而提高了产电能力。

4 讨论

微生物燃料电池集产电和污水净化为一体,为 缓解当今能源紧张问题提供了广阔的前景,但距离 实用还很远。因此,为提高反应器的产电能力,我 们应该进一步考察影响产电菌附着及电子传递的 各种因素,继续深入研究并解析电子传递机理,这 也是为阳极材料表面改性的研究及新型高效阳极 材料的开发提供思路。

## 参考文献

1. Mowat C G, Chapman S K. Multi - heme cytochromes - new

structures, new chemistry [J]. Dalton Transactions, 2005 (7): 3381 ~ 3389.

- Rodrigues M L, Oliveira T F, Pereira I A, et al. X ray structure of the membrane - bound cytochrome c quinol dehydrogenase Nrf H reveals novel haem coordination[J]. The EMBO Journal, 2006(25):5951 - 5960.
- 3. Liang Sh, Squier T C, Zachara J M, et al. Respiration of metal (hydr)oxides by Shewanella and Geobacter: a key role for multihaem c - type Cytochromes[J]. Molecular Microbiology, 2007, 65(1):12-20.
- Lovley D R. Bug juice: harvesting electricity with microorganisms[J]. Nature Reviews Microbiology, 2006(4):497 - 508.
- Lovley D R. Microbial fuel cells: novel microbial physiologies and engineering approaches[J]. Current Opinion in Biotechnology, 2006,17(3):327 - 332.
- Reguera G, McCarthy K D, Mehta T, et al. Extracellular electron transfer via microbial nanowires [J]. Nature, 2005 (435): 1098 1101.
- 7. Gorby Y A , Yanina S , McLean J S , et al. Electrically conductive bacterial nanowires produced by Shewanella oneidensis strain MR 1 and other microorganisms [J]. PNAS, 2006,103 (30): 11358 11363.
- 8 Reguera G, Nevin K P, Nicoll J S, et al. Biofilm and nanowire production leads to increased current in Geobacter sulfurreducens fuel cells[J]. Applied and Environmental Microbiology, 2006,72 (11): 7345 - 7348.
- 9 O'Toole G A, Kolter R. Flagellar and twitching motility are necessary for Pseudomonas aeruginosa biofilm development [J]. Molecular Microbiology, 1998 (30) :295 ~ 304.
- 10 宝玥, 吴霞琴. 生物燃料电池的研究进展[J]. 电化学,2004,10 (1):1-9.
- 11 Park D H, Zeikus J G. Electricity generation in mi2 crobial fuel cells using neutral red as an electronophor[J]. Applied and Environmental Microbiology, 2000, 66 (4) : 1292 - 1297.
- 12 Park D H, Kim S K, Shin I H, et al. Electricity production in biofuel cell using modified graphite electrod with neutral red[J].
  Biotechnology Letters, 2000(22): 1301 - 1304.
- 13 Schroder U. Anodic electron transfer mechanisms in microbial fuel cells and their energy efficiency [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2007(9):2619 2629.
- 14 Habermann W, Pommer E H. Biological fuel cells with sulphide storage capacity [J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 1991, 35(1) : 128 - 133.
- 15 Schroder U, Niessen J, Scholz F A. Generation of microbial fuel cells with current outputs boosted by more than one order of magnitude [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2003, 42(25) : 2880 - 2883.
- 16 Rabaey K, Boon N, Verstraete W, et al. Microbial phenazine production enhances electron transfer in biofuel cells [J]. Environmental Science & Technology, 2005, 39(9):3401 - 3408.

(下转第35页)

图 3 表明,在中性或弱碱性反应液中,无水肼 降解率较高。这主要是由于无水肼是一种有机弱 碱,在酸性介质中 TiO<sub>2</sub> 表面带正电荷,不利于吸 附此时为盐正离子的无水肼,从而降解速率较低; 在强碱性条件下,TiO<sub>2</sub> 表面带负电荷,不利于吸附 OH<sup>-</sup>,从而抑制了OH<sup>-</sup>的产生,也不利于无水肼 的光催化氧化降解反应的进行。只有在中性或弱 碱性环境中,才能达到最佳反应条件,无水肼的降 解速率最快。

3.4 无水肼水溶液降解率随降解温度和时间的变化

0.5% 铁离子掺杂的 TiO<sub>2</sub>薄膜(煅烧温度为 500)在恒温器温度不同时对 500 mg/L 无水肼溶 液 (p H 值为 7.4) 光照降解曲线见图 4。



#### 图 4 降解时间与降解率的关系

从图 4 可知,30 经过 4h 时的催化降解效果最 好,但反应速率对温度的依赖性不大,光催化降解无 水肼时的起始反应速率随着温度的升高略有增加, 这与光催化反应的表观活化能很低有关。实际应用 中可根据环境温度选择合适的降解反应温度。

## 4 结论

(1) Fe<sup>3+</sup> 掺杂的 TiO<sub>2</sub> 薄膜光催化降解无水肼
实验中,Fe<sup>3+</sup> 掺杂量存在一最佳值,掺杂摩尔分数
为 0.5%时,TiO<sub>2</sub>光催化降解效率最好。

(上接第 20 页)

- 17 Rabaey K, Boon N, Siciliano S D, et al. Biofuel cells select for microbial consortia that self - mediate electron transfer[J]. Applied and Environmental Microbiology, 2004, 70 (9): 5373 -5382.
- 18 Rabaey K, Clauwater P, Aelterman P, et al. Tubular microbial fuel cells for efficient electricity generation [J]. Environmental Science & Technology, 2005, 39(20): 8077 - 8082.
- 19 梁鹏,范明志,曹效鑫,等.填料型微生物燃料电池产电特性的研究[J].环境科学,2008,29(2):512-517.

20 Logan B , Cheng S , Watson V , et al. Graphite fiber brush an-

(2) Fe<sup>3+</sup> 掺杂的 TiO<sub>2</sub> 薄膜的煅烧温度和煅烧
时间对催化剂降解反应的催化活性有较大影响,在
500 时煅烧 3h 的 TiO<sub>2</sub> 薄膜的催化活性最高。

(3) 无水肼废液的 p H 值为中性或弱碱性时有 利于催化反应的进行,反应速率对反应温度的依赖 性不大,在 30 经过 4h 时可取得较好的催化降解 效果。

### 参考文献

- Hoffman M R. Martin S T, Choi W, et al. Environmental application of semiconductor photocatalysis [J]. Chem Rev, 1995, 95(1):69 96.
- 2. Choi w. Hoffmann R. Kinetics and mechanism of CCl<sub>4</sub> photoreductive degradation on  $TiO_2$ : the role of trichloromethyl radical and dichlorocarbene [J]. Journal of Physical Chemistry, 1996, 100(6):2161 - 2169.
- 3. 魏子栋, Tang W Z. TiO<sub>2</sub> 光催化氧化研究进展[J]. 化学通报. 2001, 64(2): 76 - 80.
- Yu J C, Yu J, Ho W, et al. Effects of F doping on the photocatalytic activity and microstructures of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> powders[J]. Chemistry of Materials ,2002 ,14(9) : 3808 - 3816.
- 5. 水森, 岳林海. 几种制备方法的掺铁二氧化钛光催化特性[J]. 物理化学学报. 2001, 17(3): 282 - 285.
- 6.郑怀礼,张峻华,李宏,等. 掺铁 TiO2 纳米薄膜的制备及光催 化性能研究[J].光谱学与光谱分析. 2005, 25(12): 2065 - 2069.
- 7. 范崇政, 肖建平. 纳米 TiO<sub>2</sub> 的制备与光催化反应研究进展[J]. 科学通报. 2001, 46(4): 265 - 273.
- 8. GIB 1501 92. 肼类推进剂通用分析方法[S].
- 9. GB/T 15507 1995. 水质 肼的测定 对二甲氨基苯甲醛分光光 度法[S].
- 10. 陈克坚, 吴奎, 万雨龙. 纳米 TiO<sub>2</sub> 薄膜光催化降解苯酚的试验研究[J]. 中国给水排水. 2006, 22(9): 50 52.
- Ma H, Liu L F, Yang FL, et al. Immobilized TiO<sub>2</sub> and its photocatalytic application in removing nitrogenfromwater [J]. Photographic Science and Photochemistry ,2006, 24(1): 17 - 27.

odes for increased power production in air - cathode microbial fuel cells[J]. Environmental Science & Technology, 2007, 41 (9): 3341 - 3346.

- 21 Yan Q, Chang M L, Shu J B, et al. Carbon nanotube/polyaniline composite as anode material for microbial fuel cells[J].Journal of Sources, 2007(170):79 - 84.
- 22 Cheng S, Logan B E. Ammonia treatment of carbon cloth anodes to enhance power generation of microbial fuel cells[J]. Electrochemistry Communications, 2007(9):492 - 496.
- 23 Kim J R, Min B, Logan B E. Evaluation of procedures to acclimate a microbial fuel cell for electricity production [J]. Applied Microbiology & Biotechnology, 2005, 68(1):23 - 30.

- 35 -