

國立臺灣大學工學院化學工程學研究所



碩士論文

Department of Chemical Engineering

College of Engineering

National Taiwan University

Master Thesis

生物燃料電池石墨氫陽極材料改質與特性分析

Acid and heat treatment of graphite felts for improving  
performance of single-chamber air-cathode microbial fuel  
cells

黃昱傑

Yu-Chieh Huang

指導教授：顏溪成 博士

Advisor: Shi-Chern Yen, Ph.D.

中華民國 107 年 7 月

July, 2018

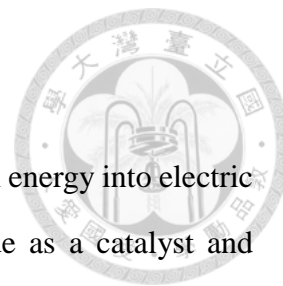
## 中文摘要

生物燃料電池是利用微生物分解廢水中的有機物產生電力，目前的生物燃料電池受限於低功率密度與高成本，為了改善此問題，本研究使用石墨氈為陽極材料，針對石墨氈基材進行表面改質，並探討石墨氈在生物燃料電池中的電性表現。

本研究以陽極材料作為研究對象，使用稻田底泥的厭氧產電菌作為母菌，石墨氈做為陽極材料，以無膜式空氣陰極裝置操作生物燃料電池。石墨氈分別以硝酸與硫酸進行表面改質，並嘗試加熱改變石墨氈的表面官能基，藉此改善石墨氈的親水性與生物親和性，並觀察陽極材料表面改質對於生物燃料電池的電性表現影響。以水滴定實驗測得石墨氈經過泡硝酸並加熱 130°C 後的親水性改善最佳，在循環伏安法中觀察到活化面積比未經表面改質的石墨氈增加超過 30 倍。生物燃料電池操作中，泡硝酸並加熱的石墨氈達到 2253 mW/m<sup>2</sup> 的功率密度，比未改質的石墨氈高出 111% (1070 mW/m<sup>2</sup>)，電池的內阻也降低了 45%。不論有無經過表面改質，電池的庫倫效率都維持在 50% 以上，且在進行 40 天的電池操作，電池的電壓輸出也相當穩定。在增加了陰極面積與縮短電極距離後，降低了活化過電位，使得生物燃料電池的最高功率密度達到 3413 mW/m<sup>2</sup>。在本研究中成功使用簡易且低成本的製程改善了石墨氈的親水性與生物親和性，並成功達到擁有高功率、高庫倫效率與高穩定性的生物燃料電池。

關鍵字: 生物燃料電池、陽極、石墨氈、表面改質、親水性

## 英文摘要



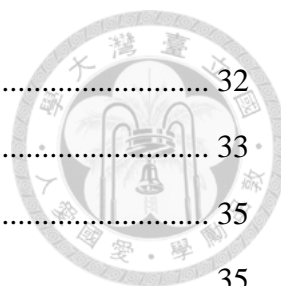
Microbial fuel cell (MFC) is a kind of fuel cells that convert chemical energy into electric energy. It inoculates exoelectrogenic bacteria attached to the anode as a catalyst and degrades organic matter by electrode reaction. Bacteria transfers electrons to the surface of anode, and electrons flow to the cathode through the external circuits. On the other hand, oxygen is reduced electrochemically at cathode and water is produced. The overall reaction involves organic matter and oxygen, chemical energy is converted into electric energy, in which water and carbon dioxide are produced. In this work, graphite felts serve as anode which provide high specific surface area for bacteria to attach. Graphite felts were employed to nitric acid treatment (AT-N) and combination of nitric acid and heat treatment (AT-NH) to improve hydrophilicity. Linear Sweep Voltammetry and cyclic voltammetry analyses indicated AT-NH graphite felts provided the best electrochemical performance in this work. Maximum power density of microbial fuel cell equipped with AT-NH graphite felts was 2253 mW/m<sup>2</sup> which was 111% and 21% higher than unmodified graphite felts and AT-N graphite felts, respectively. The internal resistance of microbial fuel cell equipping with AT-NH was reduced dramatically and AT-NH graphite felts contributed less than 16.5% of the internal resistance. By reducing the electrode distance and increasing the cathode area, maximum power density of MFC was increased to 3413 mW/m<sup>2</sup>. This work demonstrates a simple way to fabricate hydrophilic graphite felts and improve power generation of MFC.

Keyword: Microbial fuel cell, Anode, Graphite felt, Modification, Hydrophilic

# 目錄



中文摘要 .....	i
英文摘要 .....	ii
圖目錄 .....	v
表目錄 .....	viii
第一章 緒論 .....	1
1.1 研究動機 .....	1
1.2 生物燃料電池簡介 .....	4
第二章 文獻回顧 .....	7
2.1 生物燃料電池工作原理 .....	7
2.2 生物燃料電池結構 .....	10
2.2.1 生物燃料電池系統 .....	10
2.2.2 微生物 .....	13
2.2.3 陽極材料 .....	17
2.2.4 陰極材料 .....	19
2.3 微生物功率動力學 .....	20
第三章 生物燃料電池之性能分析 .....	24
3.1 極化現象 .....	24
3.2 電池性能測定 .....	26
3.2.1 內阻分析 .....	26
3.2.2 庫倫效率 .....	27
第四章 研究方法 .....	28
4.1 實驗藥品與器材 .....	28
4.2 實驗器材與設備 .....	29
4.3 電池製備 .....	30
4.3.1 微生物母菌培養 .....	30
4.3.2 陽極材料製備 .....	30



4.3.3	電解液製備 .....	32
4.3.4	特性分析 .....	33
4.4	分析方法 .....	35
4.4.1	材料分析 .....	35
4.4.2	電化學分析 .....	36
第五章	結果與討論 .....	37
5.1	陽極材料分析 .....	37
5.1.1	表面接觸角量測 .....	37
5.1.2	表面元素分析 .....	40
5.1.3	循環伏安法測試 .....	43
5.1.4	線性掃描伏安法 .....	44
5.1.5	交流阻抗分析 .....	45
5.2	生物燃料電池測試 .....	48
5.2.1	極化曲線 .....	48
5.2.2	庫倫效率 .....	54
5.2.3	電池穩定性 .....	55
5.2.4	陰極面積與電極距離的影響 .....	56
5.3	生物陽極材料分析 .....	60
-5.3.1	微生物附著樣貌 .....	60
5.3.2	生物陽極循環伏安法測試 .....	63
第六章	結論 .....	65
參考文獻	.....	66

# 圖目錄



Figure 1-1 Power density versus anodic chamber volume data.[4].....	3
Figure 1-2 The number of paper about microbial fuel cell (MFC) over the past few decades.....	4
Figure 1-3 Schematic illustration of a microbial fuel cell.[7] .....	5
Figure 2-1 Schematic illustration of two microbial fuel cell systems: (A) with membrane system[31], (B) membrane-less system. [30] .....	10
Figure 2-2 Types of MFCs used in studies[31] .....	11
Figure 2-3 Images of MFC (A)A flat plate MFC [32], (B) A half “H” type membrane-less MFC [33]......	12
Figure 2-4 Scanning electron microscopy images on carbon fiber veil: (A) (500×) before inoculation ,and (B) (500×), inset (2000×) after inoculation.[37].....	13
Figure 2-5 SEM images of nanowire: (A) produced by <i>Geobacter sulfureducens</i> cultivated in a fumarate-limited chemostat, (B) produced by <i>Shewanella oneidensis</i> cultivated with O <sub>2</sub> -limitation and low agitation[38]. .....	14
Figure 2-6 Maximum power generation as a function of cathode surface areas. [29] ...	19
Figure 2-7 Bacterial growth curve and four-phase pattern of population. [78].....	20
Figure 3-1 Typical polarization curve of a fuel cell. [81].....	24
Figure 4-1 Schematic illustration of inoculating microbials. ....	30
Figure 4-2 Schematic illustration of cleaning process.....	31
Figure 4-3 Schematic illustration of fabricating graphite felt anodes. ....	31

Figure 4-4 Schematic illustration of electrochemical analysis.....	33
Figure 4-5 Schematic illustration of MFC operation.....	34
Figure 5-1 Water contact angle test image of bare grahite felts .	38
Figure 5-2 XPS spectra of the various anode materials: (A) whole spectra, (B) O <sub>1s</sub> , (C) N <sub>1s</sub> , and (D) S <sub>2p</sub> .....	41
Figure 5-3 Cyclic voltammograms of various graphite felt anode materials in 65mM phosphate solution at scan rate of 20 mV/s, from V= -0.6V to 0.6V vs Ag/AgCl/KCl (3.5M).....	43
Figure 5-4 Linear sweep voltammetry (LSV) curves of various graphite felt anode materials in 65mM phosphate solution at scan rate of 1 mV/s, from V=0 to 0.1 vs Ag/AgCl/KCl (3.5M). .....	44
Figure 5-5 Nyquist plots of AT-NH graphite felts (surface area is 2cm <sup>2</sup> ) in 65mM phosphate solution at different voltages. ....	46
Figure 5-6 Equivalent circuit used to model Nyquist plot.....	46
Figure 5-7 Nyquist plots of the various anode materials (surface area is 2cm <sup>2</sup> ) in 65mM phosphate solution at open circuit voltage. ....	47
Figure 5-8 Power density curves and cell polarization curves of MFCs.....	53
Figure 5-9 Comparison of polarization curves in MFCs with different anodes area and materials. ....	53
Figure 5-10 Long-term stability tests of the MFCs (the voltage outputs were examined at external resistance 150Ω).....	55
Figure 5-11 (A) Power density curve and polarization curve of MFC (B) Individual	

potential (vs. Ag/AgCl/KCl(3.5M)) versus current density curves. .... 58

Figure 5-12 Comparison of activation overpotential and ohmic overpotential from MFC polarization curve. .... 59

Figure 5-13 Appearance of electrodes (A) graphite felt (anode), (B) carbon paper (cathode) after inoculation. .... 60

Figure 5-14 SEM images of AT (A) 100x ,(B) 4000x before inoculation ,(C) 4000x after inoculation ,and AT-NH (D) 4000x before inoculation,(E) 4000x after inoculation. .... 62

Figure 5-15 (A) Cyclic voltammograms of various biofilm anode materials in 65mM phosphate solution at scan rate of 20 mV/s, from V= -0.6V to 0.6V vs Ag/AgCl/KCl (3.5M) ,(B)Comparison between anode materials before and after inoculation ..... 64



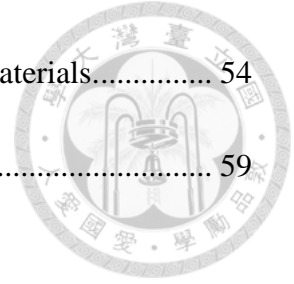
# 表目錄



Table 1-1 Amount of wastewater from varied sources in Taiwan[1].....	2
Table 2-1 [NAD <sup>+</sup> ]/[NADH] ratios and expression of the adhE gene[27].....	8
Table 2-2 Standard potential and theoretical potential for typical conditions in microbial fuel cell. ....	9
Table 2-3 An overview of performance of MFCs with simple or defined wastewater substrates. [42].....	16
Table 2-4 MFC performance with various modification methods .....	18
Table 4-1 Information of chemical reagents.....	28
Table 4-2 Information of instruments.....	29
Table 4-3 The composition of microbial broth.....	32
Table 5-1 Water contact angle of the various graphite felt anode materials.....	39
Table 5-2 Elemental content and atomic ratios of the graphite felts with different treatment methods based on the XPS analysis. ....	42
Table 5-3 Resistances of AT-NH graphite felts at different voltages.....	45
Table 5-4 Resistances of the various anode materials at open circuit voltage. ....	47
Table 5-5 Activation overpotential, internal resistance and max power density of MFCs with different anode materials. ....	51
Table 5-6 Internal resistance distribution of MFCs with different anodes and environment condition. ....	51
Table 5-7 Electrical performances of MFCs with different anode materials.....	52

Table 5-8 Coulombic efficiencies of MFCs with the various anode materials..... 54

Table 5-9 Electrical performance of MFC..... 59



# 第一章 緒論



## 1.1 研究動機

目前地球上人口數量已超過 70 億人，人口急遽增加的情況下，對於能源需求也更高，越來越多人思考是否該有替代的能源能夠使用，目前除了風力、水力、太陽能發電之外，生物燃料電池也是一總有潛力的綠色能源，不僅擁有理論上的高能源轉換率、對環境無危害，且能降解廢水中的有機物進而減少能源消耗。生物燃料電池在此背景下被研究開發，使用微生物作為催化劑將碳氫化合物的化學能轉化成電能，藉此可以不受熱力學卡諾引擎之限制，達到高轉換效率，將原本需要被處理、降解的廢棄有機物用於生產電能，達到碳足跡中無碳排放的環保能源。

以美國為例，美國全國有 1.5% 的能源用於污水處理廠，其中曝氣這個製程就消耗了超過 60% 以上的能源[1]，而生物燃料電池可以直接將廢水中的有機物轉換為電能，其理論轉換率可以很高，且幾乎不產生任何污染物，能夠將原本需要淨化的工業廢水、民生廢水初步降解，並從中獲得額外電能，若能有效運用，其產電將會超過原先的廢水處理所需要之電力，還有淨能源可以產出。且此總發電的比發電量也大於傳統的厭氧沼氣發電，生物燃料電池的理論發電量為 3.3-4.2kWh/kg-COD[2, 3]，此發電方法能夠直接將有機物從化學能轉換成電能，不僅減少了能量傳遞的耗損。

以台灣幾種工廠廢水排放為例，如 Table 1-1[1]所示，台灣年廢水量超過兩百萬公噸化學需氧量，若以能源效率 20%、3.8kWh/kg-COD 來計算，每年將可從中獲得超過二十億度的能源，並且大幅減少用於傳統廢水處理技術帶來的能耗，如此一舉兩得的產電系統，將對綠色能源可做出不可忽略的貢獻。

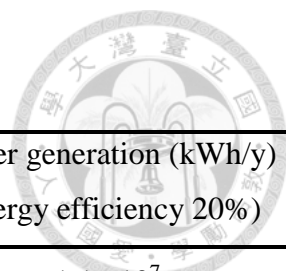


Table 1-1 Amount of wastewater from varied sources in Taiwan[1]

Source of wastewater	kilotonne-COD per year	Power generation (kWh/y) (energy efficiency 20%)
Beer industry	14	$1.1 \times 10^7$
Paper recycling industry	74	$5.6 \times 10^7$
Swine wastewater	730	$5.5 \times 10^8$
Domestic wastewater	723	$5.5 \times 10^8$
Kitchen wastewater	87	$6.6 \times 10^7$
Monosodium glutamate industry	1080	$8.2 \times 10^8$
Total	2708	$2.06 \times 10^9$

目前實際的發電量過低，若使用實驗室配置的培養基培養微生物，並使用葡萄糖、醋酸等等單一營養源所得到的功率約為 100-2000 mW/m<sup>2</sup>，使用民生或工業廢水當作營養源的功率約為 10-1000 mW/m<sup>2</sup>[4]。Figure 1-1[4]整理各個實驗室所作出的功率密度，大部分的技術都未突破 2000 mW/m<sup>2</sup>，少數實驗室用小規模系統已達到約 6000 mW/m<sup>2</sup>，目前最高的生物燃料電池功率密度為 6708 mW/m<sup>2</sup>[5]，此系統僅為 12 毫升大小，陰極面積比陽極大 14 倍，僅為測試燃料電池理論功率的模型，並沒辦法實用。此系統雖然離 Zhang 提出的理論功率 53600mW/m<sup>2</sup> 還差一個數量級[4]，但仍然做出了相當大的突破。生物燃料電池功率與一般燃料電池功率還是有三個數量級的差距，但是生物燃料電池的燃料本身就是需要被分解的有機物，沒有燃料成本的問題，因此生物燃料電池還是一種極具潛力的發電方式。

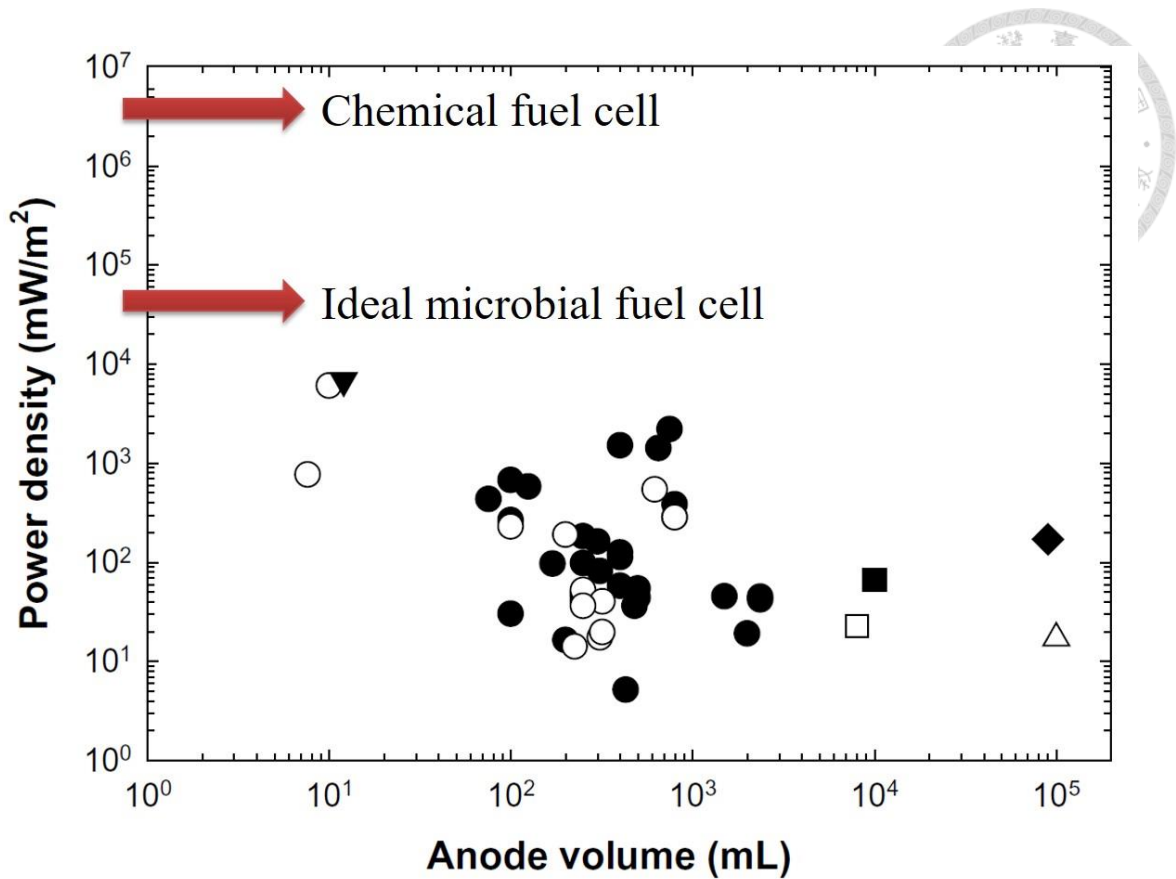


Figure 1-1 Power density versus anodic chamber volume data.[4]

本研究使用廢水有機物作為原料來發電，設計不同實驗以探討將不同情況下的電流密度、庫倫效率與化學需氧量去除率，並能找出目前生物燃料電池受限制的步驟，使用成本較低的製程，開發出不同的陽極材料以同時兼顧微生物的親和性與電化學活性，希望開發出較實際可運行之生物燃料電池陽極材料，以解決目前生物燃料電池低功率密度之問題，此技術若發展成熟將可用於降低工廠廢水或家庭汗水之化學需氧量，並可以用來產生電力以同時達到環保與綠色能源兩個目的。



## 1.2 生物燃料電池簡介

燃料電池最早於 1839 年英國科學家 Grove 的氣體電池，Grove 的氣體電池構想來自於水的電解，他認為如果把水的分解反應逆轉，將氫氣與氧氣反應產生水，就有可能從中獲取電力。他將白金放置兩個密封的瓶中，一瓶充滿氫氣，而另一瓶充滿氧氣，當稀釋的硫酸溶液充滿瓶中時，偵測到電流產生，並在充滿氣體的瓶中生成了水，此即為公認的世界第一個燃料電池。

生物燃料電池的開發始祖為英國植物學家 Potter，他在 1911 年以白金作為電極，在一含有大腸桿菌及酵母的培養液中發現了兩極間有電位差[6]，並投身於生物燃料電池的研究。直到 20 世紀 90 年代因石油價格與全球暖化等議題，才有許多研究員投入到生物燃料電池領域開發新能源技術，並於 21 世紀開始有快速增長的啟發成果數量，Figure 1-2 為這半個世紀以來生物燃料電池的論文發表趨勢圖，可以看出在 20 世紀後論文發表量幾乎為指數成長，代表此項技術在近年來受關注急劇上升，或許有相當的發展潛力。

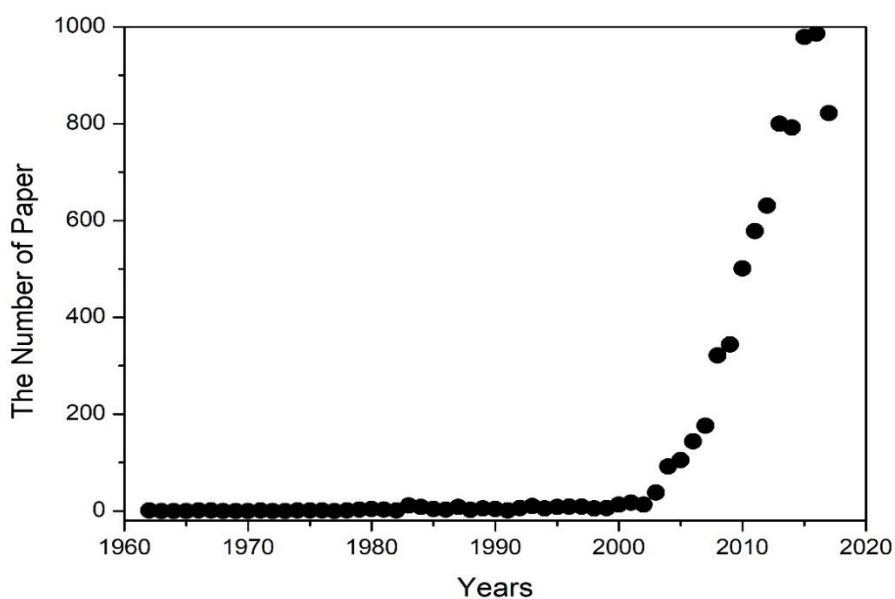


Figure 1-2 The number of paper about microbial fuel cell (MFC) over the past few decades.

生物燃料電池的原理是在陽極腔室養殖微生物作為催化劑，微生物進行氧化還原反應，降解有機物釋放出電子與質子，產生的電子先擴散到陽極再藉由外部迴路來到陰極，而質子藉由液相通過質子交換膜(PEM)移動至陰極槽，最後電子、質子與水中氧氣或者空氣中的氧氣再於陰極反應成水，示意圖參考 Figure 1-3[7]。此方法能夠直接將有機物從化學能轉換成電能，且產物皆為無污染物質，對環境相當友善。

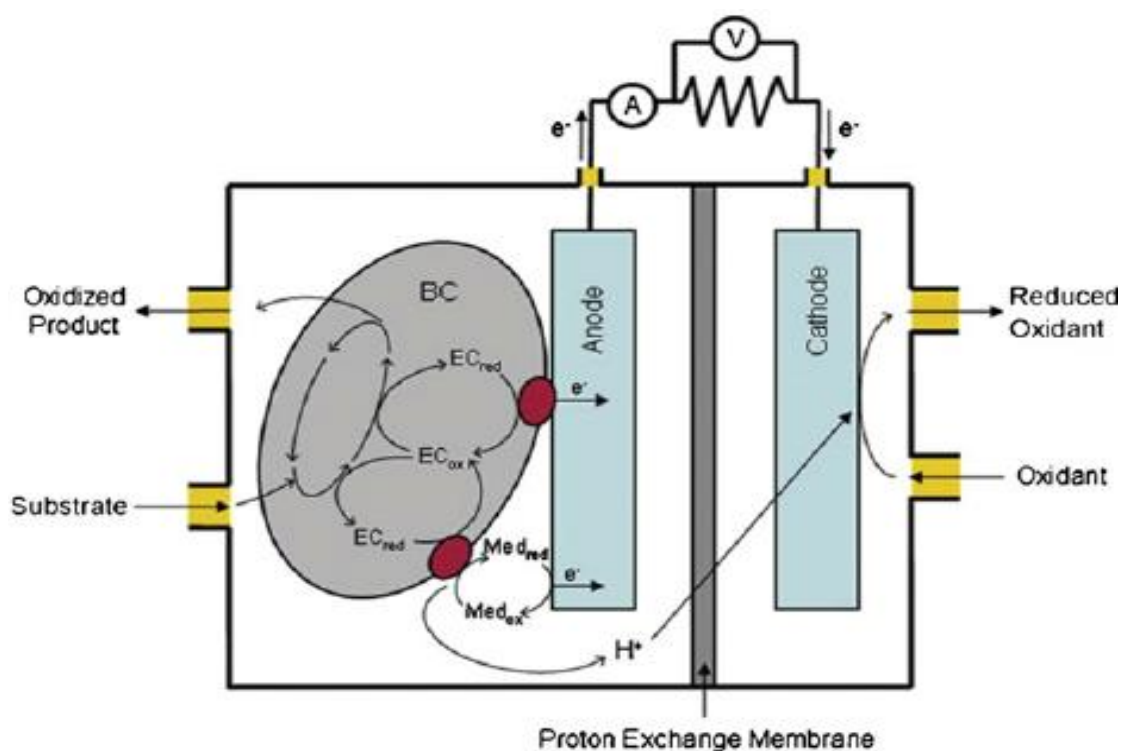


Figure 1-3 Schematic illustration of a microbial fuel cell.[7]

在近年來的研究中，值得注意的是在 1981 年由 Benneto 等人[8]發現在生物燃料電池中，添加電子穿梭體(Mediator)可以提升產電量，其原理是利用電子穿梭體擴散至微生物細胞內，強迫將細胞內電子傳遞出來。使用的電子穿梭體包括中性紅(neutral red)[9-11]、鐵氰化鉀[12, 13]、甲基紫精[14-17]等等，但由於電子穿梭體本身昂貴且須持續補充，反應機制對微生物來說又是有害微生物成長，因此會降低微生物活性與生命週期。直到 1999 年，Kim 與他的團隊發現不添加電子穿梭體的生物燃料電池也能夠產電[18]，在這個領域獲得重大的突破。此後許多研究專注在無添加電子穿梭體的生物燃料電池上[19, 20]，並且對微生物的電子傳遞與生物電化



學特性有更進一步的了解。

在最近十年又有許多研究去探討生物燃料電池的裝置，試圖降低成本與內阻，尤其是 Logan 發明出無膜式生物燃料電池裝置[21]，無膜式的生物燃料電池功率幾乎上升一倍，但同時也伴隨著庫倫效率大幅下降，下降的原因猜測是因為氧氣擴散進去裝置內。由於生物燃料電池是用來發電，功率密度與電的售價太低是很重要的因素，因此生物燃料電池的成本需要大幅降低。在生物燃料電池反應器裡的質子交換膜上會累積生成生物膜，使得質子交換膜變為耗材將成本大幅提高，因此近年來研究較多使用無膜單槽式反應器。

目前對生物燃料電池已有相當的了解，在功率密度低迷的主因上，除了生物分解速率慢之外，以下幾個步驟被視為功率密度低迷的原因，也就是速率決定步驟：(1)電子從生物膜擴散到陽極；(2)離子與電子的電阻過大；(3)質子穿越質子交換膜到陰極槽；(4)氧氣還原速率過慢[22]。在 Zhang 與他的團隊也指出，生物燃料電池主要的兩大阻力為電解液的阻抗與質傳的阻抗[23]。

在實驗應用中，除了使用廢水培養微生物以發電外，也有將尿液用作生物燃料電池營養源。尿液中有許多的尿素與胺，這兩者皆是很好的營養源，也有很高的化學需氧量。Santoro 等人[24]使用 130 毫升的單腔式生物燃料電池，以尿液為營養源得到  $423\text{mW/m}^3$  的體積功率密度，化學需氧量也成功降低 75%。同團隊的英國西英格蘭大學 Ieropoulos 教授，打造校園與大型活動流動廁所發電裝置，在容納尿液 25 公升的小型發電裝置達到 95% 化學需氧量去除率，而在每天千人使用的大型音樂節流動廁所，容納尿液 300 公升的大型生物燃料電池達到 30% 化學需氧量去除率。在 2013 年 Ieropoulos 等人[25]發明了世界上第一個用尿液幫手機充電的電池，之後在 2017 年發表的文獻中指出，他發明一項只需 600 毫升尿液、充電 6 小時，便能讓手機提供通話 3 小時電量的技術[26]。

在本研究中，我們使用混菌與醋酸當作營養源，針對陽極材料進行改質，將陽極的內阻降低與增高生物容納密度，進而將生物燃料電池之功率密度提高，開發出經濟且效果佳的電池，並將擴展更多的應用與更寬廣的利用價值。



## 第二章 文獻回顧

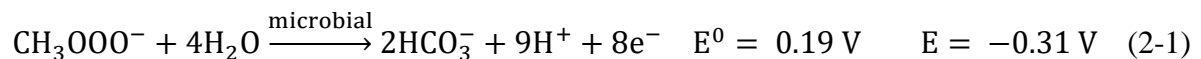


### 2.1 生物燃料電池工作原理

生物燃料電池的原理是為在陽極材料上養殖微生物，微生物降解有機物釋放出電子與質子，產生的電子先擴散到陽極再藉由外部迴路來到陰極，而質子藉由電解液擴散到陰極，最後電子、質子與溶解的氧氣或者空氣中的氧氣再於陰極反應產生水。本研究使用醋酸鈉作為營養源，使生物分解產生二氧化碳並溶於水形成碳酸，產生的質子在與陰極的氧氣結合完成反應。但在微生物的檸檬酸循環系統中，進入呼吸鏈的電子傳遞終端是  $NAD^+$ ，其反應式列出如下：

1. 微生物攝取食物：

• 氧化：



• 還原：



2. 微生物釋放能量：

• 氧化：



• 陰極：



總反應：



在微生物攝取食物的反應中，式(2-1)與式(2-2)組成的反應電位差是小於零，代表反應是非自發反應，但不論是廢水中濃度或是微生物可以生存的濃度，醋酸鈉與質子濃度都會遠小於標準濃度。以反應  $Ox + ne^- \leftrightarrow Red$  為例，能斯特方程式(Nernst's equation)為：



$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left[ \frac{[Ox]}{[Red]} \right] \quad (2-6)$$

- $E^0$  為標準狀態下的反應電位
- $R$  為理想氣體常數
- $T$  為溫度
- $[Ox]$  為氧化物濃度
- $[Red]$  為表還原物濃度
- $F$  為法拉第常數
- $n$  為半反應式的電子轉移數

我們在製備生物燃料電池時，電解液 pH 值為 7、醋酸鈉為 10mM，假設碳酸鹽濃度為 1mM，將式(2-1)的濃度帶入能斯特方程式，即推出氧化反應的還原電位為 -0.31 V，如此式(2-1)與式(2-2)組成的反應，其電位差為正值。但由於微生物體內的  $[NADH]$  與  $[NAD^+]$  並無法被測量，微生物個體與個體之間的  $[NADH]$  與  $[NAD^+]$  也都不盡相同，但微生物會調解細胞內的  $[NADH]$  與  $[NAD^+]$ ，使其反應為放熱反應。在 Leonardo 的文獻中提及 *Escherichia coli* 在不同營養源與外在環境下，會影響細胞體內  $[NADH]$  與  $[NAD^+]$  的濃度[27]，其實驗結果整理如下 Table 2-1。

Table 2-1  $[NAD^+]/[NADH]$  ratios and expression of the adhE gene[27]

Carbon source	Aeration condition	Concentration(M)		$[NADH]/[NAD^+]$
		$[NAD^+]$	$[NADH]$	
Sorbitol	Aerobic	9.6	0.98	0.10
	Anaerobic	1.26	0.41	0.33
Glucose	Aerobic	2.56	0.24	0.09
	Anaerobic	1.03	0.23	0.22
Glucuronate	Aerobic	2.33	0.24	0.10
	Anaerobic	1.26	0.13	0.10

在陰極部分，普遍使用的氧化劑整理於下 Table 2-2，最常使用的氧化劑為氧氣，因為電力為相當便宜的能源，若要達到商業化規模必要降低成本，而氧氣取之不盡、用之不竭，不具任何成本，且氧氣有最高的還原電位，能夠提升電池的工作電位，因此被廣泛使用。但由於生物燃料電池需要耗費大量氧氣，單靠空氣中的氧氣擴散至陰極表面上的輸送量有限，使用曝氣的方式也因氧氣幾乎不溶於空氣而有限提升。且陰極材料上往往會生成一層厚厚的生物膜，使得氧氣難以擴散至陰極表面。除此之外，空氣陰極的空氣面常常會因水滲出來而將陰極材料滿滿覆蓋住，使得擴散面積大幅下降。Tartakovsky[28]將陰極改用雙氧水曝氣，陰極溶氧從 8-9mg/L 提升至 12-14mg/L，電池的功率提升了三倍，得到了很顯著的效果。此方法僅限用於特殊情況，但也證實了陰極反應為生物燃料電池的速率決定步驟。

Table 2-2 Standard potential and theoretical potential for typical conditions in microbial fuel cell.

Cathode reaction	$E^0(V)$	Conditions	$E(V)$
$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$	1.23	$P_{O_2} = 0.2, pH = 7$	0.80
$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O_2$	0.7	$P_{O_2} = 0.2, pH = 7, [H_2O_2] = 5mM$	0.33
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$	1.76	$pH = 7, [H_2O_2] = 5mM$	1.27
$Fe(CN)_6^{3-} + e^- \rightarrow Fe(CN)_6^{4-}$	0.36	$[Fe(CN)_6^{3-}] = [Fe(CN)_6^{4-}]$	0.36

除了氧氣外，最常使用的氧化劑即為鐵氰化鉀，Oh 與 Logan 在 2006 發表的文獻中指出，使用鐵氰化鉀的功率密度比使用氧氣當氧化劑的功率密度高 1.5~1.8 倍[29]。Rabaey 等人[19]的生物燃料電池也使用鐵氰化鉀為氧化劑，最後得到 4.1W/m<sup>2</sup>，為文獻中功率密度最高的系統之一。但由於鐵氰化鉀必須要一直額外補充，不適用於我們要開發的低成本生物燃料電池，因此本研究將使用空氣陰極系統，使用氧氣當作氧化劑。



## 2.2 生物燃料電池結構

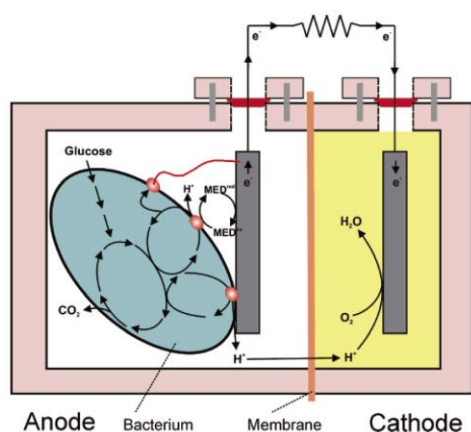
隨著許多的研究員投入到生物燃料電池這塊領域，不同形式的生物燃料電池陸續被提出。一個生物燃料電池包含陽極材料、陰極材料、微生物、電解液與陽離子交換膜，以下我們將逐一介紹每個材料的特性以及他們的優缺點。

### 2.2.1 生物燃料電池系統

在生物燃料電池中，不管材料是如何被加工與改質，最終將被安裝在反應器系統中，一個反應器的構造將決定生物燃料電池的功率輸出、庫倫效率與使用壽命等，在實際應用中，不僅要達到上述的功能，還要兼具經濟性與實用性，才能應用於大規模試驗中，因此本節將介紹不同系統裝置。

生物燃料電池的裝置可分成雙腔式與單腔式兩種，示意圖如下 Figure 2-1[30, 31]。雙腔式包含一個厭氧陽極槽與一好氧陰極槽，兩槽之間以離子交換膜區隔開來，離子交換膜不僅可以區隔開正負兩極，也可以避免氧氣從陰極擴散到陽極，而陰極腔室則使用曝氣的方式或者添加溶水的氧化劑。由於添加了交換膜，雙腔式的內阻比單腔式大上數倍[5]，尤其增加了電解液阻抗與離子質傳阻抗。單腔式則是省略掉離子交換膜，因此降低了電池內阻，且可以將陰極一側暴露在空氣中，將空氣中的氧氣利用濃度差擴散到陰極上，減少了曝氣所需的能耗與花費。

(A)



(B)

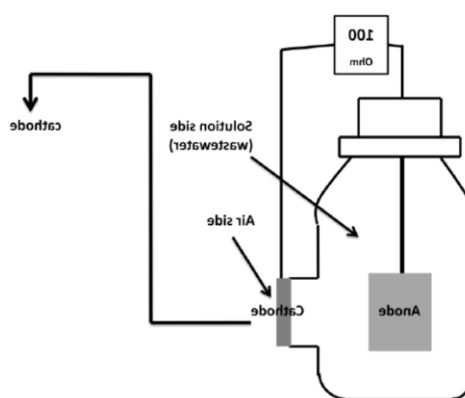


Figure 2-1 Schematic illustration of two microbial fuel cell systems: (A) with membrane system[31], (B) membrane-less system. [30]

在 Logan 的文獻中詳細的描述了不同的反應器裝置，如下 Figure 2-2[31]。圖 Figure 2-2 (A)與(F)中所展現的是最簡易的生物燃料電池裝置，僅將兩個燒杯充當陰極與陽極腔室，此即為最簡易的“H”型裝置。Figure 2-2 (B)為與 C 則為典型的雙槽式裝置，中間有隔離膜分隔陰陽兩極，氧化劑部分則如圖中所式，以曝氣的方式使氧氣溶解於空氣中。但也可額外添加氧化劑，Rabaey 等人[19]即使用此裝置，額外添加鐵氰化鉀充當氧化劑而得到  $4.1\text{W}/\text{m}^2$  的高功率密度。Figure 2-2 (D)中則是可應用於光反應的系統，此系統較多用在培養微藻或其他自營生物，產物也不局限於電力，可用來養殖微藻產油或其他高單價產品。Figure 2-2 (E)則為最常見的單槽式反應器，在當時是一種嶄新的做法，以前只有雙槽式反應器，直到此一裝置於 2004 年被 Logan 與 Liu[21]創造出來，在此之後，許多裝置都以此為雛型被創造出來，往後十幾年來的研究也都著重在單槽式空氣陰極。但此裝置因開口過多，若有不密封的開口則會讓電解液快速蒸發，同時讓空氣進入到反應器內使得厭氧產電菌因氧氣而慢慢失去活性，最終導致死亡，因此須特別注意整體的緊閉性。

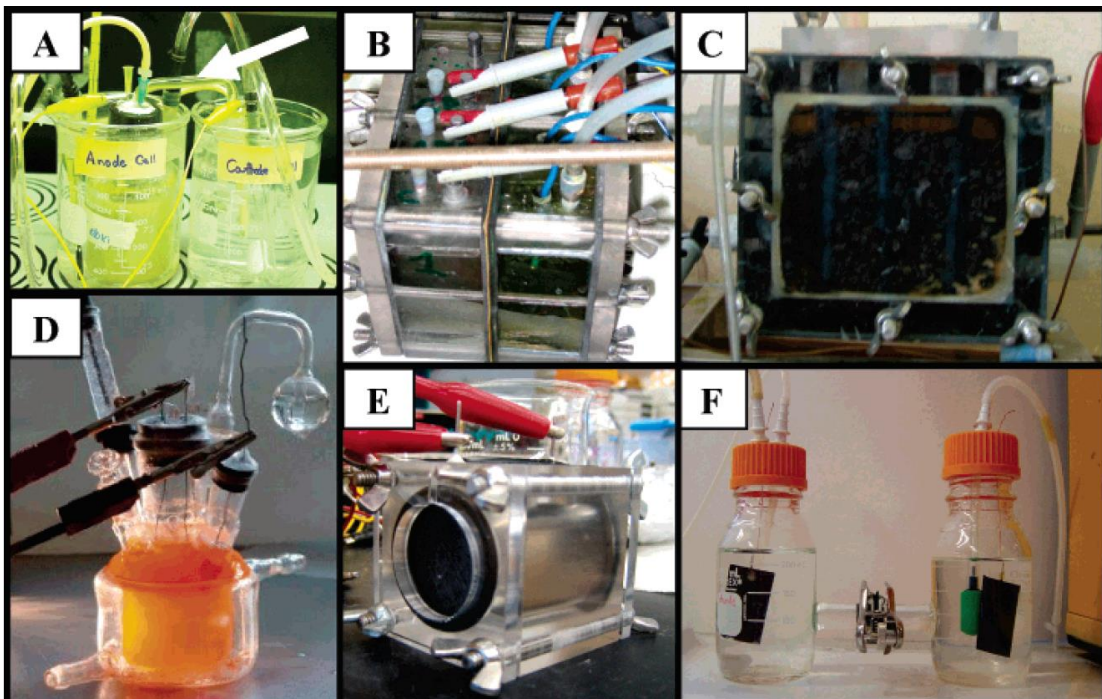
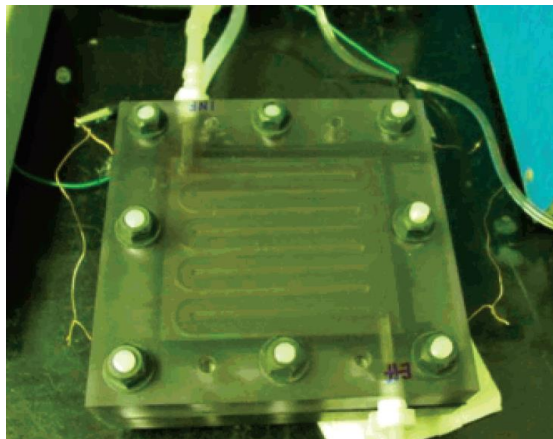


Figure 2-2 Types of MFCs used in studies[31]

為了大量降低電解液與離子質傳阻抗，Min 與 Logan 建立了一個長 15 公分寬 15 公分、高 2 公分的平版型裝置，如 Figure 2-3(A)所示[32]，原先預計得到兼具高功率密度與庫倫轉換率，但結果不如預期，使用民生廢水為營養物的生物燃料電池僅得到 40-65mW/m<sup>2</sup> 功率密度與 5-7%之間的庫倫效率，兩者都低於電極距離更大的裝置。推測是因為氧氣穿過離子交換膜來到陽極，使得產電的厭氧菌無法成功附著在陽極上成長，反而讓不產電的好氧菌茁壯成長。此外氧氣穿過離子交換膜也會使質子或有機物直接與氧氣反應，而不會在陰極上催化反應，使得功率密度與庫倫效率都低於先前的反應器許多[21]。為了打造能耐高溫且保持無菌的系統，Logan 與其團隊[33]又發明一種低成本的系統，可用於混菌與純菌培養實驗。此裝置的概念即是半個“H”，參考圖如下 Figure 2-3 (B)，陰極材料夾在管壁側邊，將反應器側面開口加大以增加氧氣質傳，以葡萄糖為營養物得到最大功率密度 1430mW/m<sup>2</sup>、庫倫效率 23%。

(A)



(B)

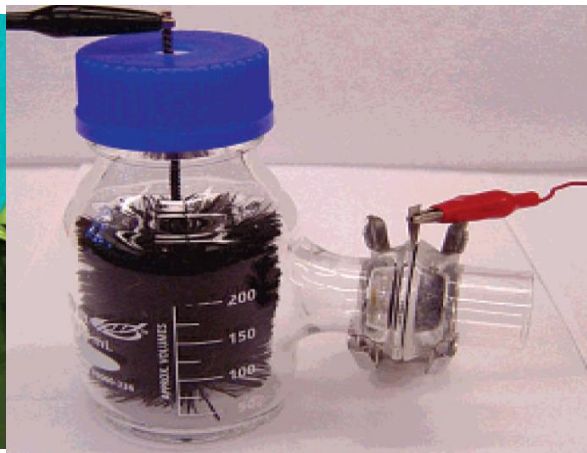


Figure 2-3 Images of MFC (A)A flat plate MFC [32], (B) A half “H” type membrane-less MFC [33].



## 2.2.2 微生物

在 1999 年前，研究員需依靠電子穿梭體以獲取微生物細胞內的電子，但此電子穿梭體不僅昂貴，且其電子轉移機制對微生物是有害的。直到 Kim 等人[18]發現不添加電子穿梭體的生物燃料電池也能夠產電後，才開始對微生物種類進行研究。*Shewanella putrefaciens* 為第一個被發現不需要額外添加電子穿梭體便能傳遞電子的產電菌(exoelectrogens)[34]，之後如 *Rhodospirillum rubrum*、*Geobacter sulfurreducens*[36]等等產電菌也陸續被發現。此種產電菌的優勢是在於它能直接附著在陽極材料上，將電子藉由血紅素蛋白傳遞至陽極上，示意圖如下 Figure 2-4[37]，此產電菌僅有附著在陽極材料上的細菌才具有電化學活性，因此要盡量增加微生物的附著面積與厚度，其後續研究中，陽極材料多此用多孔性、高面積碳材也是此原因。

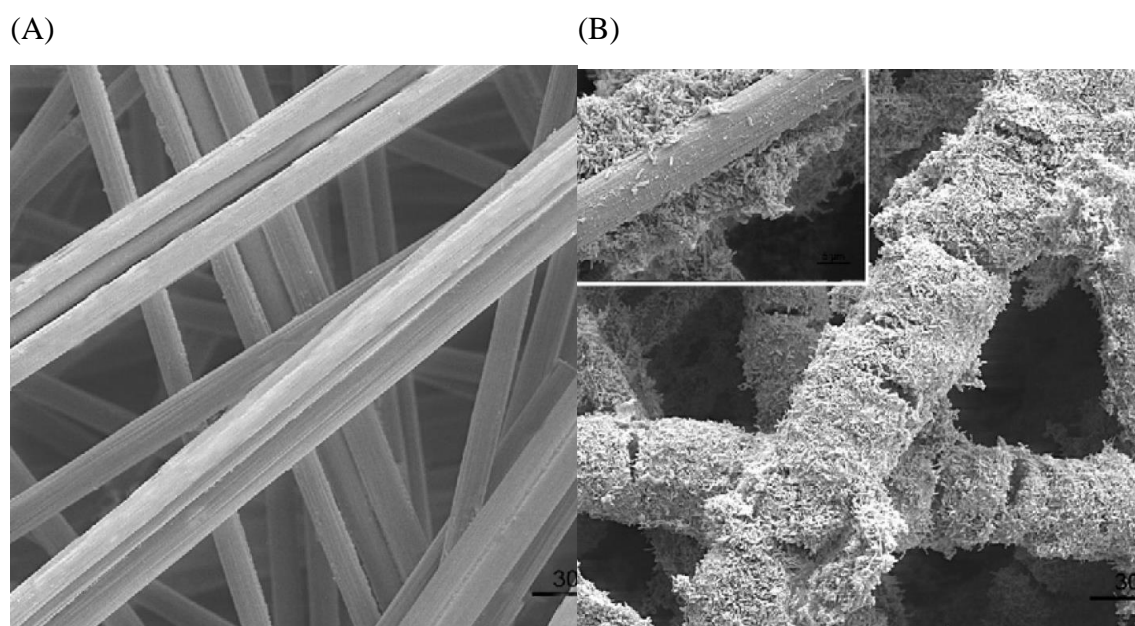


Figure 2-4 Scanning electron microscopy images on carbon fiber veil: (A) (500 $\times$ ) before inoculation ,and (B) (500 $\times$ ), inset (2000 $\times$ ) after inoculation.[37]

2005 年 Gorby 等人[38]的文獻中，提到 *Shewanella oneidensis* 與 *Geobacter sulfurreducens* 兩種細菌會產生一種奈米導線，且發現奈米導線具有導電度。在掃描隧電子顯微鏡(STM)定電流成像的觀測下，其圖如下。可以看出 Figure 2-5 (A) 中的 *Geobacter sulfurreducens* 奈米導線結構和密度上與 Figure 2-5 (B) 的 *Shewanella oneidensis* 有很大的差異，*Geobacter sulfurreducens* 的奈米導線數量上明顯來的多，並且較為寬厚，而 *Shewanella oneidensis* 則相對來的少且薄。同年 Reguera 等人[39]也在 *Nature* 期刊發表一篇相關文獻，在原子力學顯微鏡(AFM)導電探針測定下，施加電壓於探針上，發現 *Geobacter sulfurreducens* 的奈米導線產生強烈的電流回應，證明奈米導線也具有良好的導電性。雖然已知奈米導線的存在，但並不代表微生物細胞中的電子僅能以此方式轉移，在沒有奈米導線生成的情況下，也被發現電子能從細胞轉移到陽極。在微生物電子轉移路徑與其本身的電化學活性上這塊領域研究並沒有非常深入，因此我們也無從得知微生物的確切特性。

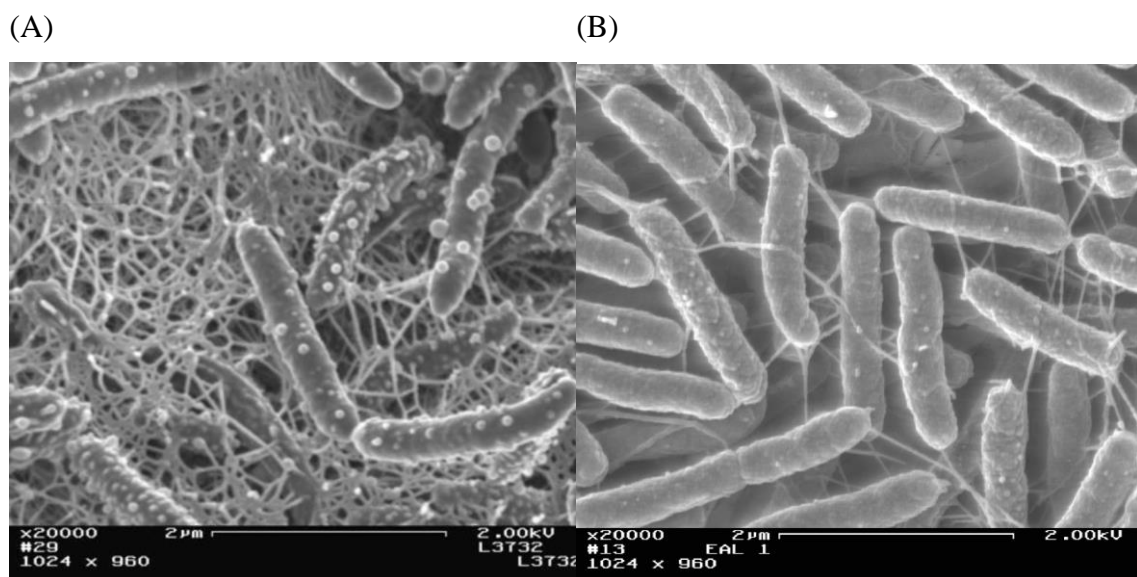
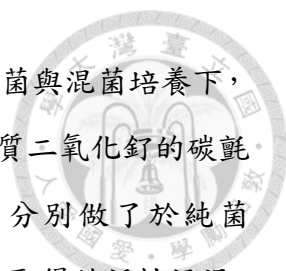


Figure 2-5 SEM images of nanowire: (A) produced by *Geobacter sulfurreducens* cultivated in a fumarate-limited chemostat, (B) produced by *Shewanella oneidensis* cultivated with O<sub>2</sub>-limitation and low agitation[38].





目前僅有少數純菌被分離出來投入生物燃料電池研究，而純菌與混菌培養下，對於功率密度、庫倫密度的探討文獻更為稀少。Lv 等人[40]在改質二氧化鈦的碳氈陽極材料，使用 10mM 乳酸當作營養源的生物燃料電池，分別做了於純菌 (*Shewanella decolorationis* S12)與從中國焦炭工廠的廢水處理場中取得的活性污泥，在以乳酸培養一個月的混菌做兩組實驗，將碳氈鍍上  $30\text{C}/\text{cm}^2$  二氧化鈦的與純碳氈的純菌組，其產電量多出混菌組 1.9-2.1 倍，雖然文獻中未提及原因，但猜測為純菌組僅有產電菌附著在陽極材料上，而混菌組除了產電菌外，還有以乳酸為食非產電菌與以其他微生物分泌物為食的非產電菌，使得附著在碳氈上的產電菌密度變低而讓功率大幅下降。在 Varanasi 等人[41]的文獻中也指出純菌組的功率密度高於混菌。

除了上述的微生物外，如 *Aeromonas hydrophila*、*Clostridium butyricum*、*Desulfobulbus propionicus* 等等，都是已知的產電菌[1]。這些產電菌普遍存在於厭氧汙泥中、廢水處理廠活性污泥、沉池汙泥與稻田底泥等等環境，在需要進行氧化還原的空間就有諸如此類的厭氧菌存活，扮演降解有機物的分解者角色。其中，水處理廠活性污泥具有眾多不同種類的微生物，其中非產電菌居多，因此不適合用來當作培養至生物燃料電池。稻田底泥則因為易分解的有機物較少，碳源幾乎來自難分解的腐植質，因此其產電菌的比例相對較高[1]。本研究所使用的產電菌也來自稻田底泥，將取得混菌之後，在以醋酸鈉培養數個月，篩選掉非食用醋酸鈉的微生物，以提高產電菌比例。

不僅細菌種類、純菌與否會對生物燃料電池的功率造成影響，營養源也是一個影響因素[4, 42, 43]。Pandey 所發表的文獻整理了許多不同實驗室對添加不同營養源的結果探討[42]，於 Table 2-3 所示。在相同來源的微生物、營養源濃度與實驗裝置下，營養源對功率密度、庫倫效率、化學需氧量移除率與內阻都有影響，但營養源的官能基對上述影響並無明顯關係，僅有碳鏈越短功率有越高的趨勢，可能與短碳鏈的有機物較易被微生物分解有關。其他文獻也指出乙酸鹽的功率密度比丁酸鹽高了 70%[44]。除了營養物外，也有相當多文獻指出溫度[45-47]、pH 值[45-47]與電解液濃度[5, 45, 46, 48]等等都會影響功率表現。



Table 2-3 An overview of performance of MFCs with simple or defined wastewater substrates. [42]

S. No.	Substrate type	Conc.	Inoculum	Type of MFC	Working volume (l)	Anode	Cathode	OCV Max. (V)	CE%	COD Rem. %	$P_{max}$ (mW m <sup>-2</sup> )
<i>Carbohydrates: Monosaccharides</i>											
<b>HEXOSES</b>											
1	D-Glucose	6.7 mM	Mixed bacterial culture	Two chambered	0.012	Carbon cloth	Carbon cloth	0.39	28	≈93	≈2160
2	D-Galactose	6.7 mM	Mixed bacterial culture	Two chambered	0.012	Carbon cloth	Carbon cloth	0.35	23	≈93	≈2090
3	D-Fructose	6.7 mM	Mixed bacterial culture	Two chambered	0.012	Carbon cloth	Carbon cloth	0.31	23	≈88	≈1810
4	L-Fucose	6.7 mM	Mixed bacterial culture	Two chambered	0.012	Carbon cloth	Carbon cloth	0.35	34	≈84	≈1760
5	L-Rhamnose	6.7 mM	Mixed bacterial culture	Two chambered	0.012	Carbon cloth	Carbon cloth	0.27	30	≈90	≈1320
6	D-Mannose	6.7 mM	Mixed bacterial culture	Two chambered	0.012	Carbon cloth	Carbon cloth	0.29	25	≈88	≈1240
7	Sucrose	0.1 g l <sup>-1</sup>	Anaerobic sludge	Single chambered	NA <sup>*</sup>	Carbon fiber veil	Carbon cloth	NA <sup>*</sup>	4	94	1.79 W m <sup>-2</sup>
<b>PENTOSEs</b>											
8	D-Xylose	8.0 mM	Mixed bacterial culture	Two chambered	0.012	Carbon cloth	Carbon cloth	0.38	31	≈95	≈2330
9	D-(-)-Arabinose	8.0 mM	Mixed bacterial culture	Two chambered	0.012	Carbon cloth	Carbon cloth	0.26	27	≈93	≈2030
10	D-(-)-Ribose	8.0 mM	Mixed bacterial culture	Two chambered	0.012	Carbon cloth	Carbon cloth	0.27	30	≈86	≈1520
<i>Sugar derivatives</i>											
<b>SUGAR ACIDS</b>											
11	D-Galacturonic acid	6.7 mM	Mixed bacterial culture	Two chambered	0.012	Carbon cloth	Carbon cloth	0.33	22	≈80	≈1480
12	D-Glucuronic acid	6.7 mM	Mixed bacterial culture	Two chambered	0.012	Carbon cloth	Carbon cloth	0.44	24	≈89	≈2770
13	D-Gluconic acid	6.7 mM	Mixed bacterial culture	Two chambered	0.012	Carbon cloth	Carbon cloth	0.28	30	≈93	≈2050
<i>Polyalcohols</i>											
<b>HEXITOLS</b>											
14	Galactitol	6.7 mM	Mixed bacterial culture	Single chambered mediatorless	0.012	Carbon cloth	Carbon cloth	0.34	13	≈90	≈2650
15	Mannitol	6.7 mM	Mixed bacterial culture	Single chambered mediatorless	0.012	Carbon cloth	Carbon cloth	0.24	19	≈91	≈1490
16	Sorbitol	6.7 mM	Mixed bacterial culture	Single chambered mediatorless	0.012	Carbon cloth	Carbon cloth	0.26	10	≈71	≈1690
<b>PENTITOLS</b>											
17	Arabitol	8.0 mM	Mixed bacterial culture	Single chambered mediatorless	0.012	Carbon cloth	Carbon cloth	0.26	25	≈91	≈2030
18	Ribitol	8.0 mM	Mixed bacterial culture	Single chambered mediatorless	0.012	Carbon cloth	Carbon cloth	0.32	28	≈92	≈2350
19	Xylitol	8.0 mM	Mixed bacterial culture	Single chambered mediatorless	0.012	Carbon cloth	Carbon cloth	0.29	21	≈91	≈2110
<i>Amino acids</i>											
20	L-Serine	2.0 mM	Domestic Waste-water	Single chambered air cathode	0.028	Carbon cloth	Carbon cloth	0.37	20	≈93	768
21	L-Asparagine	1.5 mM	Domestic Waste-water	Single chambered air cathode	0.028	Carbon cloth	Carbon cloth	0.39	15	≈93	595
22	L-Aspartic Acid	1.5 mM	Domestic Waste-water	Single chambered air cathode	0.028	Carbon cloth	Carbon cloth	0.25	25	≈94	601
23	L-Glutamic Acid	1.2 mM	Domestic Waste-water	Single chambered air cathode	0.028	Carbon cloth	Carbon cloth	0.33	≈28	≈95	686
24	Di-Alanine	2.0 mM	Domestic Waste-water	Single chambered air cathode	0.028	Carbon cloth	Carbon cloth	0.28	30	≈96	556
25	L-Lysine	1.0 mM	Domestic Waste-water	Single chambered air cathode	0.028	Carbon cloth	Carbon cloth	0.32	25	≈93	592
26	L-Histidine	1.0 mM	Domestic Waste-water	Single chambered air cathode	0.028	Carbon cloth	Carbon cloth	0.42	25	≈93	718
27	L-Arginine	1.0 mM	Domestic Waste-water	Single chambered air cathode	0.028	Carbon cloth	Carbon cloth	0.36	13	≈91	727
<i>Organic acids</i>											
28	Acetic acid	1 g l <sup>-1</sup>	Domestic Waste-water	Single chambered	0.028	Graphite fiber brushes	Wet-proofed carbon cloth	0.475	19.9	NA <sup>*</sup>	835
29	Formic acid	1 g l <sup>-1</sup>	Domestic Waste-water	Single chambered	0.028	Graphite fiber brushes	Wet-proofed carbon cloth	0.180	3.9	NA <sup>*</sup>	62
30	Lactic acid	1 g l <sup>-1</sup>	Domestic Waste-water	Single chambered	0.028	Graphite fiber brushes	Wet-proofed carbon cloth	0.400	13.4	NA <sup>*</sup>	739
31	Succinic acid	1 g l <sup>-1</sup>	Domestic Waste-water	Single chambered	0.028	Graphite fiber brushes	Wet-proofed carbon cloth	0.400	16.2	NA <sup>*</sup>	444
32	Acetate	800 mg COD l <sup>-1</sup>	Domestic Waste-water	Single chambered	0.028	Toray carbon paper	Carbon paper	0.79	7	>99	506
33	Butyrate	1000 mg COD l <sup>-1</sup>	Domestic Waste-water	Single chambered	0.028	Toray carbon paper	Carbon paper	0.79	5	>98	305
34	Formate	20 mM	Anaerobic digested fluid	C-type mediatorless MFC	0.005	Graphite felt	Graphite felt	NA <sup>*</sup>	6.5	83	NA <sup>*</sup>
35	Propionate	5 mM	Anaerobic sludge	Two chambered	NA <sup>*</sup>	Graphite felt	Graphite felt	0.800	31.5	NA <sup>*</sup>	115.6
36	Lactate	20 mM	Anaerobic enrichment cultures with soil	Two chambered	0.025	Graphite felt	Graphite felt	0.750	12.5	NA <sup>*</sup>	320
<i>Alcohols</i>											
37	Ethanol	1.5 mM	Anaerobic sludge	Single chambered	0.028	Toray carbon paper	Carbon paper	0.750	10	NA <sup>*</sup>	488
38	Glycerol	0.5 ml l <sup>-1</sup>	<i>Bacillus subtilis</i>	Single chambered	0.500	Carbon cloth	Carbon cloth	0.560	23.08	NA <sup>*</sup>	600
<i>Nitrogenous heterocyclic compounds</i>											
39	Pyridine	120 mg COD l <sup>-1</sup>	Anaerobic sludge	Two chambered	0.250	Carbon paper	Pt coated carbon paper	0.524	<8.0	86	142.1
40	Quinoline	120 mg COD l <sup>-1</sup>	Anaerobic sludge	Two chambered	0.250	Carbon paper	Pt coated carbon paper	0.494	<8.0	93	203.4
41	Indole	120 mg COD l <sup>-1</sup>	Anaerobic sludge	Two chambered	0.250	Carbon paper	Pt coated carbon paper	0.413	<8.0	95	228.8
<i>Miscellaneous</i>											
42	Phenol	600 ml l <sup>-1</sup>	Anaerobic sludge	Single chambered	0.330	Carbon felt	Pt coated carbon cloth	0.631	3.68	88.9	31.3
43	Sulfide	NA <sup>*</sup>	<i>Pseudomonas</i> sp. C27	Two chambered	NA <sup>*</sup>	Carbon felt	Pt-coated carbon cloth	0.669	25.60	NA <sup>*</sup>	29.3
44	Tetrathionate	2 g l <sup>-1</sup>	Original aerobic process water sample	Two chambered	0.100	Graphite plate	Carbon cloth + Graphite plate	0.175	4.9	NA <sup>*</sup>	13.9
45	Furfural	6.68 mM	Anaerobic and aerobic sludge	Single chambered	NA <sup>*</sup>	Carbon cloth	Carbon cloth	0.420	30.3	68	361

OCV max = open circuit voltage maximum, COD = chemical oxygen demand, CE = coulombic efficiency,  $P_{max}$  = power density maximum, mW = milliwatt, V = volt.  
<sup>\*</sup> NA: data not available.



### 2.2.3 陽極材料

在生物燃料電池中，陽極材料扮演著被微生物附著與接受微生物電子的角色，親水性的改善不僅影響微生物與材料間的親和性、降低微生物的適應期，材料的活化面積也將決定微生物傳遞電子至材料表面的阻力。在生物燃料電池中，陽極材料扮演著被微生物附著與接受微生物電子的角色，陽極的腔室是微生物生長的地方，微生物會分布在陽極腔室與陽極材料上，但並不是均勻分布，而是會像一個個聚落一樣，只有覆蓋在陽極上的微生物才能有效將電子傳導至陽極。因此陽極材料選用上，較偏好大比表面積的材料，但也不是越小越好，而是讓孔徑大小在數個微米左右，微生物才能在孔隙內生長，電能產量也隨之快速提高。

陽極材料在生物燃料電池發展上受到很大的限制，因其需要有相當好的導電性、生物相容性、穩定性、低成本與易放大性[31, 45]，傳統使用的金屬電極為鉑、銅或其他金屬，雖然有很好的導電性，但因長期浸至水中會使得金屬被腐蝕氧化，因此大部分的金屬被淘汰且許多貴重金屬也由於成本所費不貲且生物相容性不佳，部分金屬離子對於微生物來說更是有毒物質阻礙微生物生長。如不鏽鋼、黃金等，雖然具有極好的導電性、抗腐蝕性，但缺乏生物相容性使得微生物不易覆蓋生長，而得到很差的輸出電量[49-52]。

在 Sonarane 等人的文獻中[53]，將目前陽極材料的發展主要分為四類，碳材、複合材料、表面改質與金屬，在基材的選擇上又細分為天然材料與合成材料，天然材料由於本身來自於自然界，有一定的生物相容性且成本低廉，如大麻槿的莖[54]、竹炭[55]等等，文獻中也做出相當不錯的功率輸出與穩定性。而合成材料，如碳氈、石墨氈、石墨棒、碳布、碳紙、碳纖維等等。這些碳材具有好的導電性，且為多孔性材料，可以提供高比表面積以供微生物生長，生物相容性也比金屬來的好，但電活性差於金屬。在生物燃料電池中，已被證實石墨氈的電流密度比石墨泡棉與石墨棒來的高，但這差別僅來自於表面積不同，而不是材料效果的不同[35]。碳纖維與碳紙也因為高比表面積，使電流密度比石墨棒高出約 40%[37]。

在複合材料方面，主要是使用碳材、高分子與金屬氧化物製成，碳材具有多孔性優勢，但在電化學活性與生物相容性表面相較遜色，高分子有相當好的生物相容

性，而金屬有相當好的電化學活性，因此複合材料能結合彼此優點，互補有無。Zhang 與其團隊比較不銹鋼、聚四氟乙烯與不銹鋼複合材料、石墨與不銹鋼複合材料三種材料，最後石墨與不銹鋼複合材料得到 2668mW/m<sup>2</sup> 的功率密度，比其他兩者高一個數量級[56]。表面改質則是因表面僅需鍍上薄薄一層改質物便可得到相當好的成效，如在碳氈上鍍上二氧化鈦便讓功率密度增加 17 倍的提升[40]。除了貴重金屬外，也有文獻使用二氧化錳改質，最後也得到相當好的成效[23, 57, 58]。其他文獻也指出複合材料可以提高功率密度[23, 41, 59-64]，證明其具有極高的潛力應用於生物燃料電池。

碳材料有疏水性的致命缺點，未經親水處理的碳材放置水中在表面會形成一層氣泡，這使的微生物與碳材間有間隙，而讓微生物無法附著上去，因此有相當多的文獻是將碳材以泡硝酸、硫酸等等方式[65-76]，增添親水官能基以增加表面的親水性，親水性的改善不僅影響微生物與材料間的親和性、降低微生物的適應期，材料的活化面積也將決定微生物傳遞電子至材料表面的阻力，因此改善親水性功率也隨之上升。下表 Table 2-4 整理了不同改質的方法與結果，改變了表面官能基可以有效提升生物燃料電池的表現。

Table 2-4 MFC performance with various modification methods

Reactor Configuration/size (mL)	Anode material	Carbon source(g/L)	Oxidizer	Modification method	Max power generation (W/m <sup>2</sup> )	Ref.
DC/2.7	Carbon cloth	Sodium acetate, 0.68	$K_3[Fe(CN)_6]$ 50(mM)	EO,1.25 (mA/cm <sup>2</sup> ) for 24h	2	[75]
				nitric acid	2.4	
				phosphate buffer	2.5	
SC/14	Carbon cloth	Sodium acetate, 1	Air	EO at 0(mA/cm <sup>2</sup> )	0.82	[76]
				NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub> (5%) for 2mins	0.88	
				3	0.9	
				7	0.94	
SC/15	activated carbon fiber felt	Glucose, 1	Air	None	1.3	[66]
				Soak in nitric acid for 5h	2.1	

\*EO is electrochemical oxidation



## 2.2.4 陰極材料

陰極材料的開發是生物燃料電池的一大挑戰，氧氣反應相當緩慢，因此需在陰極上覆蓋上一層催化劑，陰極材料上同時有催化劑，又必須同時暴露在水中與空氣中，是相當難以控制的三相反應。陰極在水中需有很好的抗腐蝕性、穩定性與導電性，前面提到用做陽極材料同樣可以用來當作陰極，但往往會在朝向電解液面鍍上一層鉑，也有文獻鍍上二氧化錳，最後得到與鍍上鉑的陰極有接近的電性表現[77]。

在 2006 年 Oh 等人的文獻中[29]，比較了不同陰極表面積對輸出功率造成的影響(Figure 2-6)，兩個實驗組陽極面積皆為  $22.5\text{cm}^2$ ，改變質子交換膜(PEM)與陰極的面積，在質子交換膜表面積  $3.5\text{cm}^2$  下，質子的擴散速率成為速率決定步驟，因此陰極表面積對輸出功率影響不大。但在質子交換膜表面積  $30.5\text{cm}^2$  下，可以看到陰極在低表面積幾乎是與輸出功率成正比，而在高表面積也呈現正相關，這證明了陰極電阻在整個系統的電阻中佔有相當大的一部分。

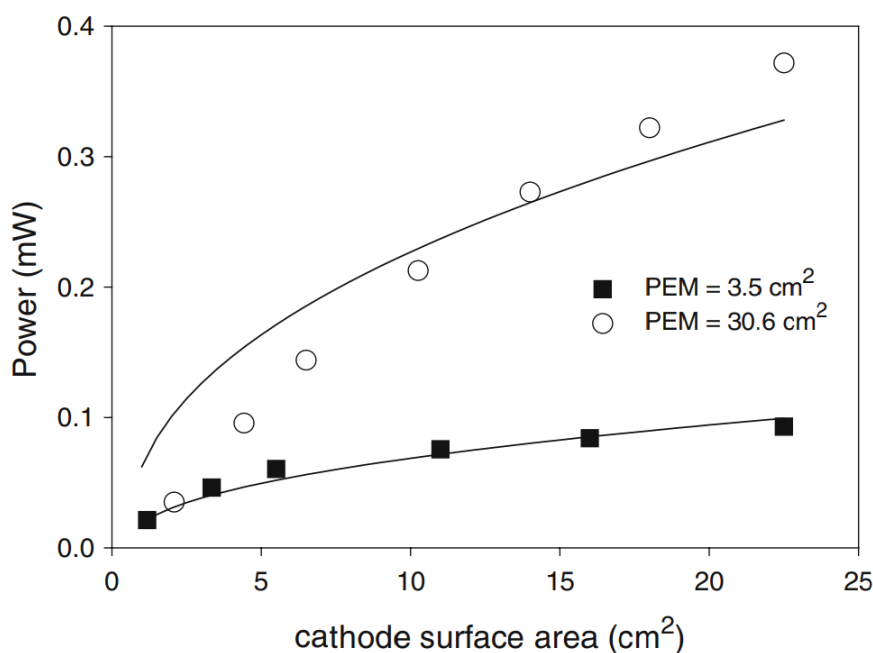


Figure 2-6 Maximum power generation as a function of cathode surface areas. [29]



## 2.3 微生物功率動力學

生物燃料電池產生的電流來自於微生物分解有機物後，將電子傳達到電子表面的速度，因此對微生物動力學的了解也是相當重要的。微生物生長分為四個階段，其微生物濃度與時間關係圖參考 Figure 2-7[78]。在適應期期間，微生物尚在調整自身狀態已適應環境的改變，因此生長速度相當緩慢，甚至幾乎不生長。隨著原先環境與反應器環境類似度不同會大幅影響適應期長短，若原先環境與反應器類似或相同，則適應期將大幅縮短或甚至不見。

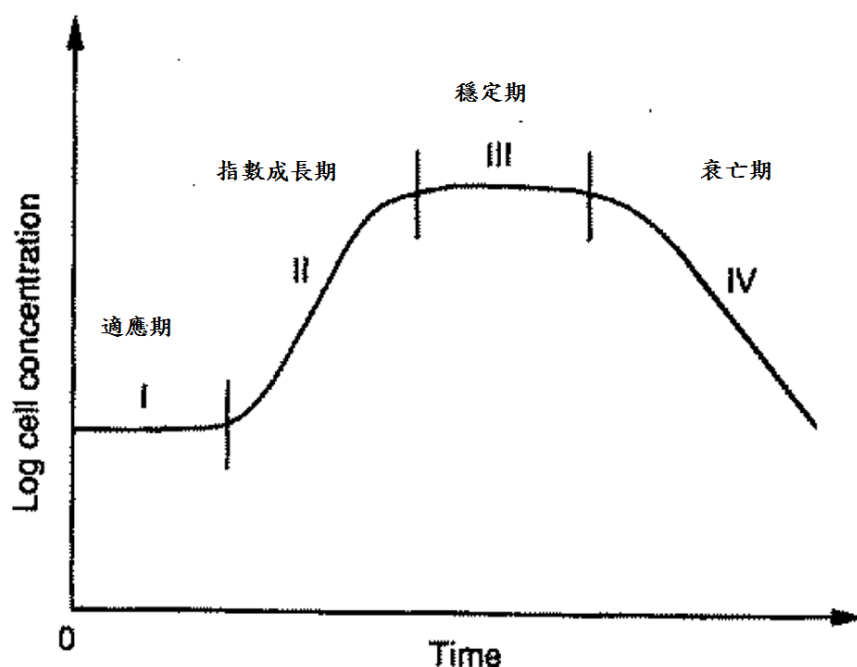


Figure 2-7 Bacterial growth curve and four-phase pattern of population. [78]

指數成長期為微生物以正比於微生物濃度的生長速度快速增加，在此階段營養物與生存空間對微生物而言是相對非常充足的，因此可以以最大生長速率生長，相對於生長速度之快，微生物死亡率可忽略不計。穩定期為微生物生長速度與死亡率達到動態平衡，微生物濃度幾乎不再改變，但此時營養物消耗最快、生產最多產物，也就是生物燃料電池最大功率密度的階段。同時，微生物在此階段會分泌如抗生物的有毒物質，防止群體之間過度生長，使細菌維持在一定數量[78]。衰亡期是

在微生物達到最大濃度後，營養物逐漸減少，不足以維持微生物繼續生長，同時反應器內存在有害微生物生存物質，死亡速率大於生長速率，微生物濃度大幅衰退。

在這些階段，我們需要了解微生物在指數成長期與穩定期的基本動力學模型。在指數成長期間，獲得微生物生長的速度與營養物濃度的關係式，了解實驗中需添加多少營養物以達到最大生長速率與最高的微生物密度。在穩定期間，知曉微生物分解有機物的速度，在未來進行連續反應器時或者規模化裝置，在進口端的體積流率與營養物濃度關係，以產生最大電能。目前已有許多文獻提出基本的動力學模型 [45, 78, 79]，在指數成長期階段，微生物生長速度可用下式表達：

$$v = \frac{v_{max} \times S}{K_s + S} \quad (2-7)$$

- $v$  為微生物生長速度
- $v_{max}$  為微生物最快生長速度
- $S$  為營養物濃度
- $K_s$  為半飽和常數

由上式可知當  $S$  遠大於  $K_s$  時，生長速度為最快生長速度並與營養物濃度無關，而當  $S$  遠小於  $K_s$  時，生長速度與營養物濃度呈正比關係。又微生物生長是以無性生殖的二分法生長，也就是微生物生長速度與微生物的濃度是成正比，如下式：

$$\frac{dX}{dt} = v \times X \quad (2-8)$$

- $X$  為微生物濃度

結合式(2-7)與式(2-8)可得下式：

$$\frac{dX}{dt} = \frac{v_{max} \times S}{K_s + S} \times X \quad (2-9)$$

由上式對微生物濃度與時間積分得到下式：



$$\ln\left(\frac{X}{X_0}\right) = \frac{v_{max} \times S}{Ks + S} \times t \quad (2-10)$$

式(2-10)微生物濃度與時間關係式即為微生物在指數成長期階段的基本動力學模型。當微生物成長趨勢逐漸緩慢至穩定期間，其濃度可視為一個定值，此時微生物需要消耗碳源以維持生命，碳源將分成自身消耗與代謝物兩種，將添加的營養物進行質量守恆可得下式：

$$\frac{dS}{dt} = m \times X + Y_{S/P} \times (-r_p) \quad (2-11)$$

- $m$  為單位質量單位時間下，微生物生存所需要的營養物
- $Y_{S/P}$  為生成產物所需消耗營養物的質量比值常數
- $r_p$  為產物產生速率

以上為微生物在消耗有機物的動力學模型，在產電方面，由於電子來自於微生物分解有機物，而電位來自於氧化物與還原物的反應時的電位差，電流與電能功率式如下：

$$I = \frac{dS}{dt} \times n \times C_E \times F \quad (2-12)$$

- $n$  為有機物的電子轉移數
- $C_E$  為庫倫效率
- $F$  為法拉第常數

$$P = I \times E \quad (2-13)$$

- $P$  為功率
- $I$  為電流
- $E$  為電壓



庫倫效率可由電流對時間積分除於理論應得電量而得到，但一般生物燃料電池的電流很小，很難直接量測，因此以電壓除於外部電阻代表電流，其關係式如下：

$$C_E = \frac{\int \frac{I}{F} dt}{\tilde{V} \times C_{organic} \times n} \quad (2-14)$$

- $\tilde{V}$  為溶液體積
- $C_{organic}$  為有機物濃度

在此假設微生物分解有機物的量遠大於自身所需的量，也就是在式(2-11)中， $Y_{S/P} \times (-r_p)$  遠大於  $m \times X$ ，代入式(2-12)，其電流可以以下式表達：

$$I = Y_{S/P} \times (-r_p) \times n \times C_E \times F \quad (2-15)$$

最後在代入式(2-13)得到理論功率關係式：

$$P = E \times Y_{S/P} \times (-r_p) \times n \times C_E \times F \quad (2-16)$$

上式為微生物理論產電輸出量。此外，能夠將電子傳遞至陽極的僅有附著在陽極材料上的微生物，若微生物幾乎不生長的陽極上，將使得庫倫效率趨近於零。且微生物在陽極表面上的覆蓋率本身就不高，即使是在緊密間隔的球形顆粒也僅能讓微生物覆蓋表面積的 54% [80]，且微生物也無法堆疊太多層，否則會使內層微生物因無法接受到營養源而導致死亡。但可以藉由多孔性材料的高比表面積效應，表面覆蓋比例低，但由於高表面積，使其整體被覆蓋的面積也比平整表面來的多。目前能容納公升等級的生物燃料電池功率密度離理論功率還有很大的差距，這代表生物燃料電池還有需要努力改善的空間。

## 第三章 生物燃料電池之性能分析



### 3.1 極化現象

本節在探討利用微生物產電的電化學現象，雖然根據熱力學定律，系統內可以產生的最大電能可以用自由能變化( $\Delta G$ )計算得知，電壓能夠利用能斯特方程式(式2-6)計算，電流可以用微生物動力學所獲得的式(2-15)換算。以上方程式假設電池是在完全理想的狀態下，反應皆是在可逆反應下進行，將所有的化學能轉換為電能。但生物燃料電池跟所有的裝置一樣，在轉換過程中會造成部分能量損失，為了能夠有效的分析系統的狀態與其他電化學性能分析，本章節將由電化學的角度探討生物燃料電池的特性。

理論電壓是系統內根據能斯特方程式所能獲得的，但實際上得到的開路電壓會低於這個值，這是因為有不可逆反應與副反應的發生，而在有電流通過時，會有極化現象的發生，使得電池電壓隨著電流增加而下降，而減少的電壓則稱為過電位。極化現象會發生是因為電極上發生氧化還原反應，如金屬溶解、氧化膜形成或者氣體的產生等等，在化學反應的過程會有一定的阻力，電流越大代表反應越快速，阻力就越大，使得反應需要額外的能量去克服，這個現象可以從電壓與電流關係曲線觀察到(Figure 3-1)[81]。

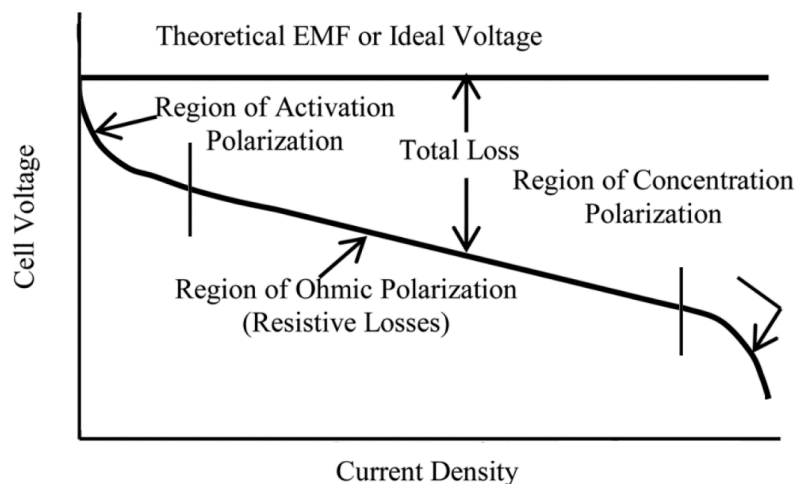


Figure 3-1 Typical polarization curve of a fuel cell. [81]



藉由量測不同電流密度下的電極電位所繪出的電壓與電流關係曲線，即所謂的極化曲線，透過此曲線可獲得相當重要的電化學參數，分析各個對電池造成的損耗，才能準確的研究電池的電化學特性，並且改善反應的速率決定步驟。以下我們將介紹三種不同的極化現象：

### 1. 活化極化(Activation polarization)

在低電流密度區域，因電極表面剛要啟動電化學的反應物無法克服化學反應的活化能，反應受限於電荷轉移速度的遲鈍現象。此外，生物燃料電池比起其他燃料電池，還多了電子從細胞蛋白質傳遞到電及表面引起的能量損失，這個能量損失大小與微生物的活性有關。其過電位以下式表示：

$$\eta_{act} = \frac{RT}{\alpha nF} \times \ln\left(\frac{I}{I_0}\right) \quad (3-1)$$

- $\eta_{act}$  為活化過電位
- $\alpha$  為電子傳遞係數
- $I$  為電流
- $I_0$  為交換電流

### 2. 歐姆極化(Ohmic polarization)

這個階段的電位損失主要來自載子在系統內移動所受到的阻抗，此時影響電池性能的為系統的內電阻，電池的內電阻包括電解液電阻、電極電阻、隔離膜電阻與各個零件的接觸電阻等等，因遵守歐姆定律，過電位與電流成正比。在生物燃料電池中內電阻會比其他燃料電池大上許多，因此歐姆極化區域也會特別明顯，其過電位以下式表示：

$$\eta_{ohmic} = I \times R_{in} \quad (3-2)$$

- $\eta_{ohmic}$  為歐姆過電位
- $R_{in}$  為系統電阻



### 3. 濃度極化(Concentration polarization)

當反應在高電流密度區域，由於電流密度已經接近極限電流，氧化劑與還原劑將達到最大質傳速度，電極表面反應物濃度接近零，增加過電位也幾乎無法提供更多的反應物到電極表面，因此電壓隨著電流增大而急遽下降。在生物燃料電池的極限電流取決於微生物將電子傳遞到電極表面的速度，其過電位以下式表示：

$$\eta_{con} = \frac{RT}{nF} \times \ln\left(\frac{I_l - I}{I_l}\right) \quad (3-3)$$

- $\eta_{con}$  為濃度過電位
- $I_l$  為極限電流

## 3.2 電池性能測定

為了使生物燃料電池能夠成為有效的產電方法，必須優化整個系統。雖然電子是由微生物分解有機物提供，但載子的遷移阻抗則由整個系統的內阻決定，因此必須盡可能的降低內阻與增加效率，以下我們將介紹系統總內阻與各個組件電阻的分析方法、功率輸出與庫倫效率。

### 3.2.1 內阻分析

在生物燃料電池中，由於電流相當的小，因此無法直接量測，而是以外部電阻的電位差除於外部電阻間皆換算而得。生物燃料電池的內阻相當大，因此在極化曲線中的歐姆極化線性區域斜率即使視為電池的內阻。在此我們將推導另一種方式得到系統內阻，並比較兩者間差異，再次確認系統內的內阻大小。

由於在歐姆極化區的活化過電位( $\eta_{act}$ )可視為定值，並且可以忽略濃度過電位，電池的電位即為開路電壓減去活化過電位與歐姆過電位，其關係式如下：

$$V = V_{OCV} - \eta_{act} - I \times R_{in} \quad (3-4)$$

藉由上式(3-4)即可從極化曲線的歐姆極化區的直線段，利用外插法得到活化過電位與內阻大小。在生物燃料電池，內阻又可區分為陽極電阻、陰極電阻與溶液電阻[5]，如下關係式：



$$R_{in} = R_a + R_{ca} + R_e \quad (3-5)$$

- $R_a$  為陽極電阻(固相)
- $R_{ca}$  為陰極電阻(固相)
- $R_e$  為電解液電阻

在生物燃料電池中，陽極的阻抗為微生物所貢獻，而微生物的附載量與陽極的表面積成正比，因此陽極電阻大小與陽極表面積成反比[5]，將式(3-5)改寫成下式：

$$R_{in} = \frac{r_a}{S_a} + R_{ca} + \frac{\rho \times L}{A} \quad (3-6)$$

- $r_a$  為陽極面積比電阻
- $s_a$  為陽極表面積
- $\rho$  為電解液電阻率
- $L$  為陰極與陽極的距離
- $A$  為截面積

根據上式，改變不同陽極表面積即可求得系統內各個組件的電阻。

### 3.2.2 庫倫效率

產電是生物燃料電池的最終目標，將能量損失方面，主要為過電位的能量損耗與電子的回收效率。上一節我們討論了電壓與內阻和微生物本身有關，而這一節將討論電子的相關內容。電子的產生是藉由微生物分解有機物，先暫時將電子以 NADH 的形式儲存，對微生物而言，電子的首要利用為自身生存與繁殖，因此會有一部分的電子損失來自於微生物本身，多餘的電子才會釋放至陽極表面。庫倫效率為回收的電子除以有機物分解理論應產生的電子，以下式表達：

$$C_E = \frac{\int \frac{I}{F} dt}{\bar{V} \times C_{sodium\ acetate} \times n} \quad (3-7)$$

## 第四章 研究方法



### 4.1 實驗藥品與器材

本研究使用藥品與器材如下 Table4-1：

Table 4-1 Information of chemical reagents.

Reagent	Formula	Company	Purity(%)
Disodium phosphate	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	Avantor	≥ 99
Monopotassium phosphate	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	Avantor	≥ 99
Sodium chloride	NaCl	Avantor	≥ 99
Ammonium chloride	NH <sub>4</sub> Cl	Aldrich	≥ 99.5
Magnesium sulfate heptahydrate	MgSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	Avantor	≥ 99
Calcium Chloride Dihydrate	CaCl <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O	Aldrich	≥ 99
Vitamin B1	C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> ClN <sub>4</sub> OS	Aldrich	≥ 99
Vitamin C	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub>	Aldrich	≥ 99.7
Manganese(II) chloride tetrahydrate	MnCl <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O	Aldrich	≥ 99
Iron(II) sulfate heptahydrate	FeSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	Aldrich	≥ 99
Zinc Sulfate Heptahydrate	ZnSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	Alfa Aesar	98
Cobalt chloride hexahydrate	CoCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	Aldrich	≥ 99
Boric acid	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	Avantor	≥ 99.5
Graphite felt	C	碳能科技	
Sodium acetate	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> NaO <sub>2</sub>	Aldrich	≥ 99
Acetone	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	Merck	≥ 99
Nitric acid	HNO <sub>3</sub>	Scharlau	65
Sulfuric acid	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Fluka	≥ 95
Ethanol	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	景明化工	99.5
Formaldehyde	CH <sub>2</sub> O	Avantor	10
Platinum	Pt	東光化工	
Silver chloride electrode	Ag/AgCl/KCl	先鋒科技	



## 4.2 實驗器材與設備

本研究使用儀器如下 Table4-2：

Table 4-2 Information of instruments

Instrument	Company
Tube Furnaces (D-55)	華夏科學
Vacuum Pump(LR37697)	詠欣有限公司
Potentiostat/Galvanostat (VSP)	Bio-Logic
Scanning electron microscope, SEM	Nova NanoSEM
Thermogravimetric analysis, TGA	Perkin Elmer
Ultrasonic Cleaner (D150)	Delta
X-ray photoelectron spectroscopy, XPS	Thermo scientific
High-performance liquid chromatography, HPLC(1100 series)	Agilent
Multimeter/data acquisition (2700)	Keithley
Contact Angle Meter	
Circulator oven (DO45)	Dem yng
Autoclave (TM329)	Tomin



## 4.3 電池製備

### 4.3.1 微生物母菌培養

本實驗的微生物取自新竹的稻田底泥，稻田底泥碳源幾乎來自難分解的腐植質，因此其產電菌的較多。至稻田內取部分泥土裝進容器並添加培養基(4.3.3 提及)，在容器內曝氣以打造無氧環境，定時添加 10mM 醋酸鈉篩選以醋酸鈉為食的微生物，如 Figure 4-1 所示。培養數周後以此溶液做為母菌，後續的生物燃料電池取此母菌作為微生物來源。

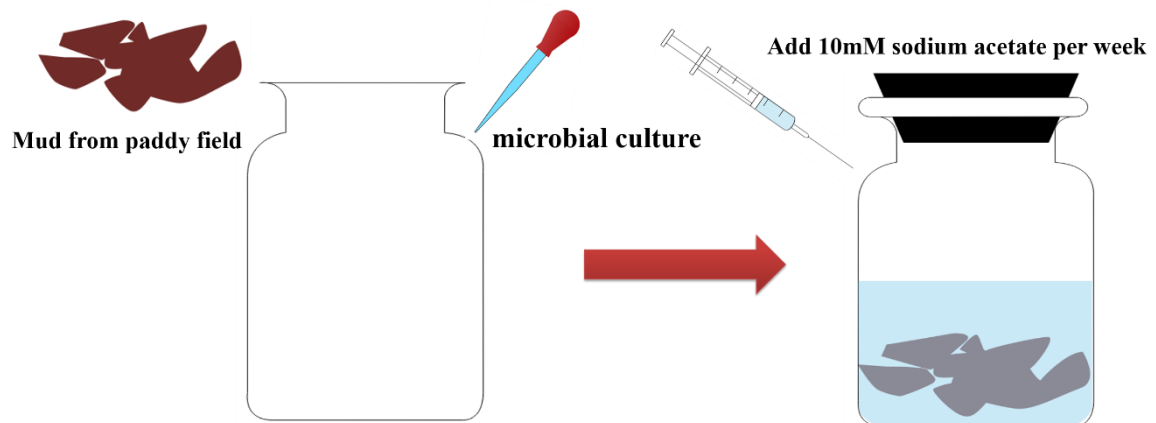


Figure 4-1 Schematic illustration of inoculating microbials.

### 4.3.2 陽極材料製備

#### 1. 陽極材料的清洗

- (1) 將石墨氈剪裁成 $2 \times 1 \times 0.6$ 公分。
- (2) 在抽氣過濾下，以去離子水清洗石墨氈。
- (3) 將石墨氈浸泡至丙酮溶液內，並同時超音波震盪兩小時。
- (4) 常溫下真空烘乾兩小時，代名為 AT 石墨氈，其示意圖如 Figure 4-2 所示。



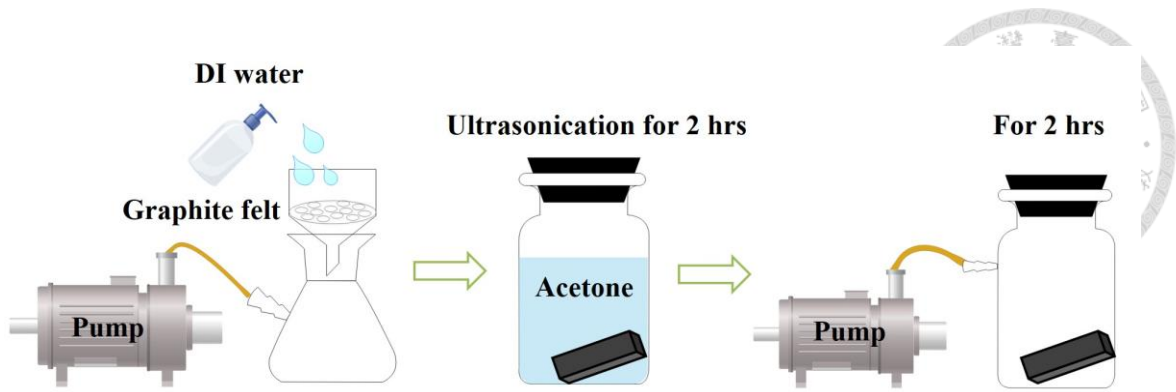


Figure 4-2 Schematic illustration of cleaning process.

## 2. 陽極材料親水性改質

- (1) 以下為各個陽極材料親水性改質之製程，其示意圖如 Figure 4-3 所示。
  - (1.1) 將上述石墨氈(AT)放入常溫 10M 硫酸中浸泡 5 小時，代名為 AT-S 石墨氈。
  - (1.2) 將石墨氈(AT)放入常溫 10M 硝酸中浸泡 5 小時，代名為 AT-N 石墨氈。
  - (1.3) 將石墨氈(AT)放入常溫 10M 硝酸中浸泡 5 小時，再 130 °C 烘 2 小時，代名為 AT-NH 石墨氈。
- (2) 將上述樣本以去離子水清洗至中性，並放入 130 °C 烘箱 2 小時。

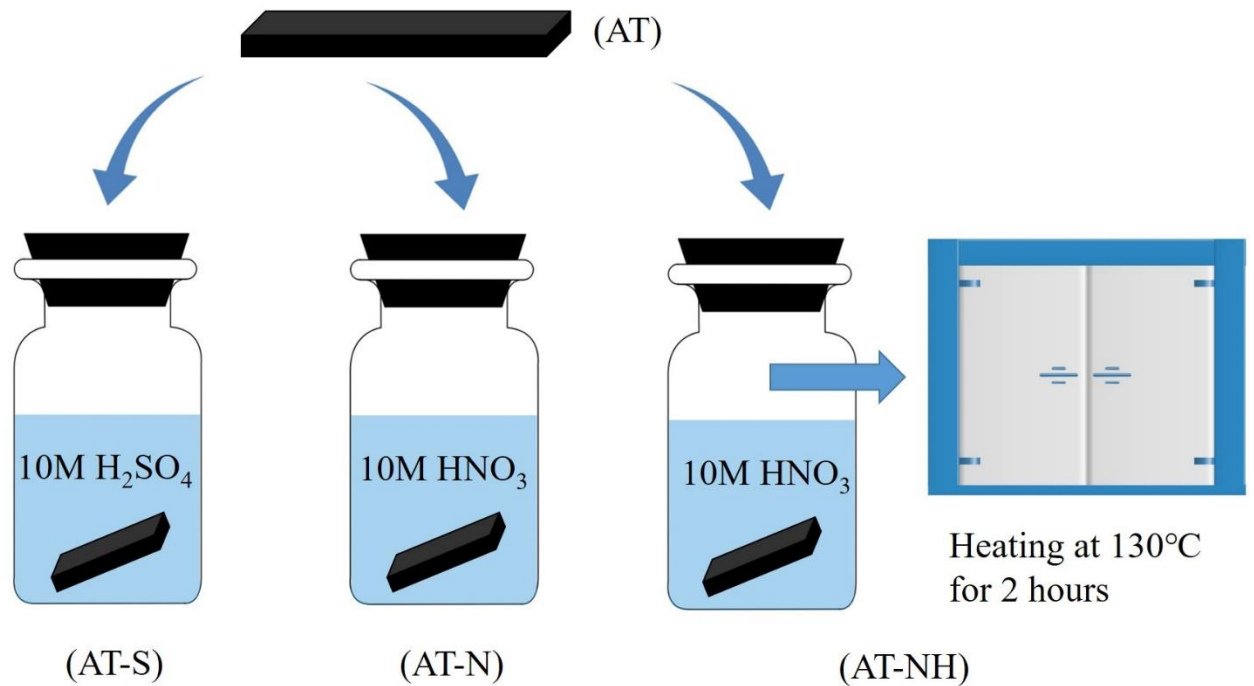


Figure 4-3 Schematic illustration of fabricating graphite felt anodes.



### 4.3.3 電解液製備

Table 4-3 為電解液的配方，配置完後放入滅菌釜，以  $1.2 \text{ kgf/cm}^2$ 、 $121^\circ\text{C}$  的高溫高壓蒸氣滅菌 40 分鐘，待降至常溫後，放入  $-20^\circ\text{C}$  冷凍庫，以防止微生物孳生。

Table 4-3 The composition of microbial broth.

Medium	
Salt	Concentration(g/L)
$\text{Na}_2\text{HPO}_4$	6
$\text{KH}_2\text{PO}_4$	3
$\text{NaCl}$	0.5
$\text{NH}_4\text{Cl}$	0.1
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.1
$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.015
Vitamin B1	0.01
Vitamin C	0.01
$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0.0001
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.0003
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.00017
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.0002
$\text{H}_3\text{BO}_3$	0.00005



#### 4.3.4 特性分析

陽極材料在製備完成後，主要分成材料分析、電化學分析兩種分析，再進行生物燃料電池測試，最後對生物陽極上的微生物做電化學與材料分析，比對微生物附著於石墨氈上造成的生化現象。

##### 1. 材料分析

- (1) Contact Angle Meter.
- (2) Scanning electron microscope, SEM.
- (3) X-ray photoelectron spectroscopy, XPS

##### 2. 電化學分析

在電化學分析時，取石墨氈(2x1x0.6cm)並連接鈦棒(直徑~1mm)作為工作電極，白金作為對應電極，氯化銀(3.5M)作為參考電極，並且將待測樣本以超音波震盪 10 分鐘，其示意圖如 Figure 4-4 所示，進行以下分析：

- (1) Cyclic Voltammetry, CV.
- (2) Linear Sweep Voltammetry.

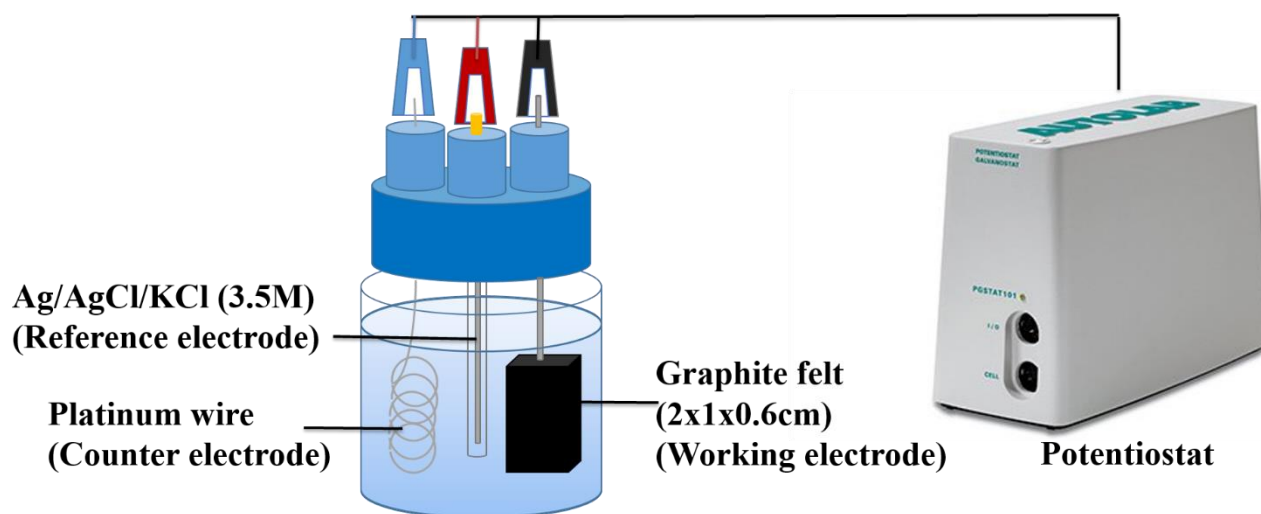


Figure 4-4 Schematic illustration of electrochemical analysis.



### 3. 生物燃料電池測試

本實驗使用無膜式空氣陰極，以  $2\text{cm}^2$  石墨氈樣本作為陽極材料並外加鈦棒傳遞電子， $3.14\text{cm}^2$  鍍白金碳紙( $0.4\text{mg Pt}/\text{cm}^2$ )作為陰極，外接不銹鋼板傳遞電子，電極間距離 5 公分並以  $150\Omega$  電阻為外部電負載。加入母菌與 100 毫升電解液後將系統內曝氣 10 分鐘，放置於恆溫  $30^\circ\text{C}$  烘箱內，每次添加  $10\text{mM}$  醋酸鈉，在電阻兩端的電壓差低於  $50\text{mV}$  重新添加醋酸鈉。其示意圖如 Figure 4-5 所示。

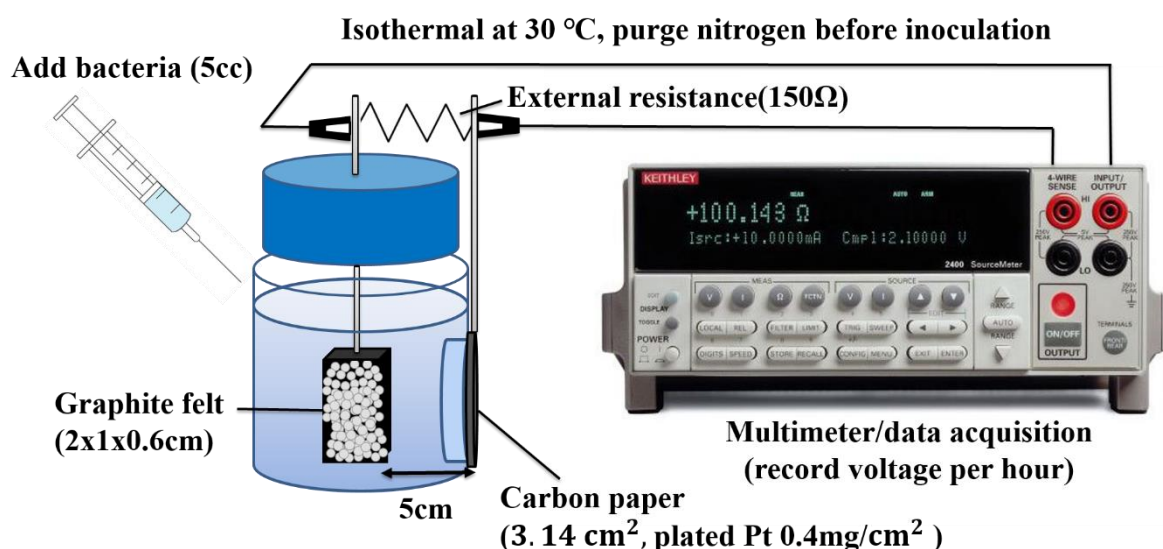


Figure 4-5 Schematic illustration of MFC operation.

極化曲線量測:

在生物燃料電池循環至第四圈，約第 20 天時，將外部電負載從  $100\Omega$  逐漸漸增至  $2500\Omega$ ，每次換電阻將等待 1 小時至微生物穩定再記錄電壓。

### 4. 生物陽極材料分析

進行完生物燃料電池測試後，陽極材料上附著大量的微生物，將進行以下分析以確認微生物含量、分布狀況與電化學活性:

- (1) Scanning electron microscope, SEM.
- (2) Cyclic Voltammetry, CV.
- (3) Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS.



## 4.4 分析方法

以下分析所使用相關儀器，其型號列在 Table4-2。

### 4.4.1 材料分析

#### 掃描式電子顯微鏡

掃描式電子顯微鏡 (scanning electrons microscope, SEM) 藉由發射高能量高密度電子束至電子表面，藉由捕捉二次電子與背向散射電子觀察樣品的表面結構。實驗時，先將少量的樣品藉由膠帶黏在載台，然後將其表面經由離子濺鍍一層黃金增加其導電度，最後在高真空的環境下進行量測，其電子槍加速電壓為 10kV。陽極材料上若有著微生物，高能量的電子會造成微生物的形變，無法看到真實樣貌，因此需進行微生物固定化，以下為微生物固定化之步驟：

1. 將陽極材料以去離子水清洗。
2. 待測樣品放入 10% 甲醛(福馬林)中浸泡 2 天。
3. 依序浸泡至 30%、50%、70%、80%、90% 乙醇溶液中 15 分鐘。
4. 重複浸泡至 100% 乙醇溶液中 15 分鐘三次。
5. 將樣品放至抽氣櫃中 2 天讓乙醇揮發。

#### 接觸角分析

在接觸角儀器內有一放大鏡及可 180 度調整之刻度，以針頭滴定水滴至待測樣本上，再最短的時間內照相，並以機器判讀水滴與樣本的左右接觸角。

#### X 射線光電子能譜儀

X 射線光電子能譜儀(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)是一種利用 X-ray 光束照射在金屬表面使其激發出光電子，通常電子僅能進入表面下 1-10 奈米的範圍，藉由分析逸出的電子動能與數量，判別表面結構的元素與組成鍵結。本研究進行的 XPS 表面分析將由台大化工表面分析實驗室進行委測。



## 4.4.2 電化學分析

### 循環伏安法

循環伏安法(cyclic Voltammetry, CV)是一種廣泛被應用的電位掃描法，能直接且正確的獲得電極表面或是電極表面附近所發生的電化學反應訊息，藉以固定掃描速率(20mV/s)，在掃描電位 0.6V~-0.6V(vs Ag/AgCl/KCl (3.5M))間進行循環掃描，判斷每個循環中氧化或還原反應進行的電位，也能藉由電容大小回推材料的活化面積，電容與活化面積的關係式如下：

$$i = \frac{\varepsilon \times A_{act}}{d \times A_{surface}} \times \frac{dV}{dt} \quad (4-1)$$

- $i$ 為電流密度
- $\varepsilon$ 為電容率
- $A_{act}$ 為活化面積
- $d$ 為電極距離
- $A_{surface}$ 為電極投影面積

### 電化學阻抗圖譜分析

電化學阻抗圖譜(Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS)原理為在電化學系統中，施加一小幅度的正弦交流電壓(或電流)，量測相對應之電流(或電壓)與時間的變化，或是直接量測系統內之交流阻抗(impedance)或是導納(admittance)，進而分析電化學系統內之反應現象。電化學系統可以視為由電阻、電容與電感理想元件經串聯或並聯組成一個等校電路，EIS 可以分析並量化電化學系統內各個現象。常用的電化學阻抗譜為阻抗複平面圖(Nyquist plot)，以阻抗之實部為橫軸，阻抗之虛部為縱軸所繪製之圖形。

## 第五章 結果與討論



生物燃料電池的研究中，除了盡可能的提升功率密度、庫倫效率與降低過電位外，更必須從實際應用與成本考量而開發出低成本與易放大的製程。本研究以電化學的角度探討石墨氈在泡置不同濃酸液與加熱溫度後，對生物燃料電池的功率、內阻、極化曲線與庫倫效率等影響。由於石墨氈本身疏水，而對微生物而言，疏水性會阻礙微生物附著於石墨氈表面，減少微生物親和性，因此探討石墨氈的親水性改善，並以材料分析與電化學分析石墨氈於泡酸後的現象討論。以石墨氈做為陽極材料進行生物燃料電池操作後，獲得極化曲線並加以分析電阻、過電位等電池電性表現，最後再將生物陽極材料以掃描式電子顯微鏡、循環伏安法分析微生物附著於石墨氈上的特性。

### 5.1 陽極材料分析

以下的儀器分析方法與設定參數皆是第四章所描述的方式，以下將是本研究的實驗結果與討論：

#### 5.1.1 表面接觸角量測

未處理的石墨氈親水性相當差，放置水中石墨氈與水中間會產生一層氣泡，使得微生物不易附著在陽極表面上，電子在傳遞過程也會受到更多的阻礙使得過電位增加。Yang 等人[64]將碳衣表面鍍上一層親水的帶正電高分子薄膜，將產電功率提升了 10 倍，得到了親水材料將會加速微生物附著與產電菌傳遞電子的結論。因此本實驗希望以酸浸的方式，鍵結上親水的官能基以改善親水性。本實驗以水滴定至材料表面並量測接觸角，每個材料分別做六次接觸角實驗並取其平均，比較各種材料的親水性。以未經任何處理的石墨氈(bare)滴定為例，其量測圖如 Figure 5-1。

Table 5-1 為各種陽極材料的水滴接觸角，整理了液滴接觸角實驗的所有數據，在這個實驗中，可以看出石墨氈本身是很疏水的材料，未經處理的石墨氈平均接觸角為  $124.7^\circ$ ，水滴幾乎呈現球型，其次為 AT 石墨氈的  $119^\circ$ ，兩者差異不大。而泡硫酸與硝酸的 AT-S 石墨氈、AT-N 石墨氈則有相似的接觸角，與 bare 相比也只有略微降低接觸角、稍微提升親水性，代表這些製程對親水性的改善有限。相比之下，

AT-NH 石墨氈為最佳親水性的材料，由於其相當親水且材料為多孔性，水滴一接觸材料表面便快速被吸收，因此接觸角為  $0^{\circ}$ 。將 AT-NH 石墨氈放置水中，也觀察到石墨氈與水表面的氣泡消失，推測是在加熱過程讓材料表面鍵結上許多親水性官能基才使得親水性如此大幅改善，在後續電性測試與生物燃料電池中，親水性的改善在材料的電性上也產生顯著的差異。

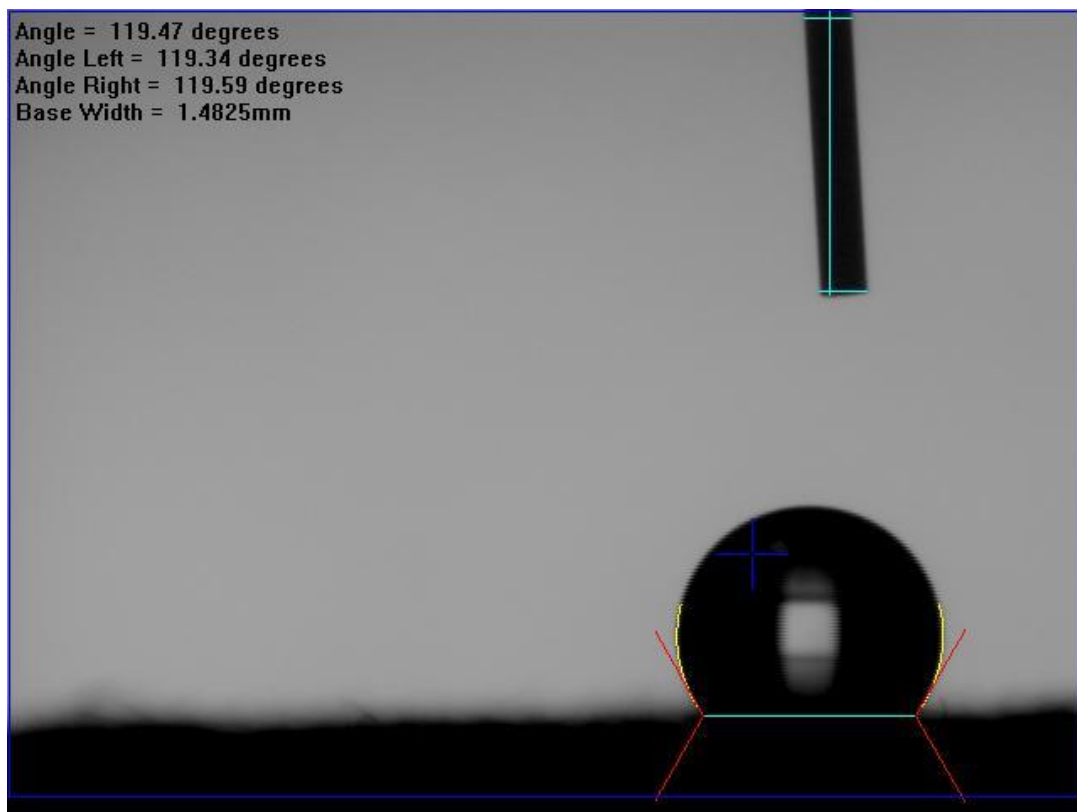


Figure 5-1 Water contact angle test image of bare graphite felts .





Table 5-1 Water contact angle of the various graphite felt anode materials.

(°)	Bare			AT			AT-S			AT-N			AT-NH		
	right	left	avg	right	left	avg	right	left	avg	right	left	avg	right	left	avg
1 <sup>st</sup>	124.0	123.3	123.6	119.6	119.3	119.5	118.1	111.7	114.9	115.4	115.2	115.3			
2 <sup>nd</sup>	122.3	121.1	121.7	119.8	116.0	117.9	115.2	115.2	115.2	108.5	124.9	116.7			
3 <sup>rd</sup>	128.4	126.5	127.5	120.8	113.6	117.2	114.3	114.3	114.3	114.6	111.8	113.2			
4 <sup>th</sup>	128.9	127.6	128.2	124.4	119.4	121.9	112.1	116.0	114.1	113.2	106.7	110.0		0	
5 <sup>th</sup>	125.1	123.2	124.1	115.4	120.6	118.0	114.5	113.2	113.9	114.3	113.1	113.7			
6 <sup>th</sup>	125.2	120.8	123.0	115.2	124.2	119.8	114.6	117.1	115.8	108.6	113.2	110.9			
average	125.6	123.7	124.7	119.2	118.8	119.0	114.8	114.6	114.7	112.4	114.1	113.3			



### 5.1.2 表面元素分析

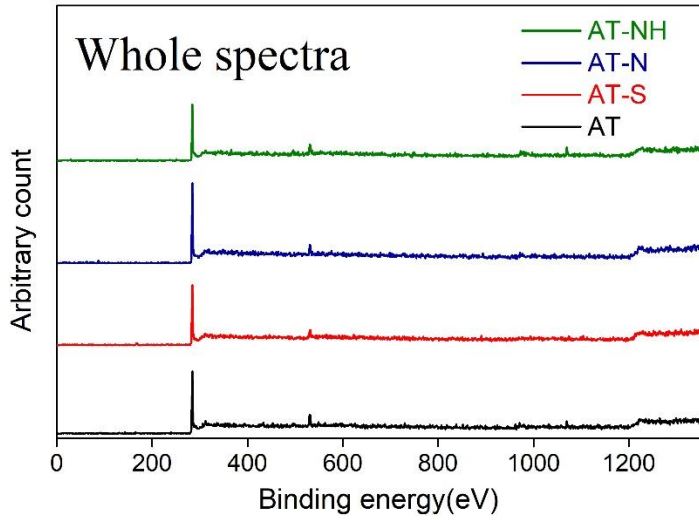
在先前的文獻中，Liu 等人[76]將碳衣放置於不同溶液中進行電化學氧化，讓表面鍵結上含氧與含氮化合物，將生物燃料電池的功率密度從  $2\text{W}/\text{m}^2$  提升至  $2.5\text{W}/\text{m}^2$ 。另外也有文獻指出將碳衣放置於稀碳酸氨溶液中進行電化學氧化，將會增加醯胺基鍵結與減少氧的含量，產電的功率也會隨之上升[73]。因此為了檢視石墨氈在泡酸改質後，是否會在表面產生新的官能基，本研究使用 XPS 針對石墨氈表面進行分析，利用 XPS 圖譜檢視官能基的變化，其結果如 Figure 5-2 所示。Figure 5-2 (A) 為陽極材料在不同鍵結能(Binding energy)所收集到的電子數，可以看到主要的峰值在約  $284\text{eV}$ ，而在  $532\text{eV}$  附近有次要峰，此二峰值分別為碳與氧元素，藉此圖譜中可以明顯觀察到不論有無泡酸的石墨氈，表面主要元素為碳與氧，其餘元素佔的比例比較稀少。文獻指出碳材上碳與氧的比例與氧的鍵結會對造成微生物的親和性差異，進而對輸出功率產生影響[66, 68]。Figure 5-2 (B) 為氧元素的 XPS 圖譜，氧有兩種鍵結，鍵結能約為  $533.5\text{eV}$  的氧鍵結為 C-O 鍵，而鍵結能約為  $531.5\text{eV}$  的氧鍵結為 C=O 鍵[66, 70, 71]，將每個材料以此二鍵結能分峰，得到兩鍵結的比例。氮與硫元素分析圖譜於 Figure 5-2 (C) 與 Figure 5-2 (D)，不如原先實驗預期，表面鍵結的氮、硫官能基比例稀少，氮無明顯官能基，而硫在  $168.5\text{eV}$  則有一不明顯的峰，最後將實驗結果整理於

Table 5-2。由

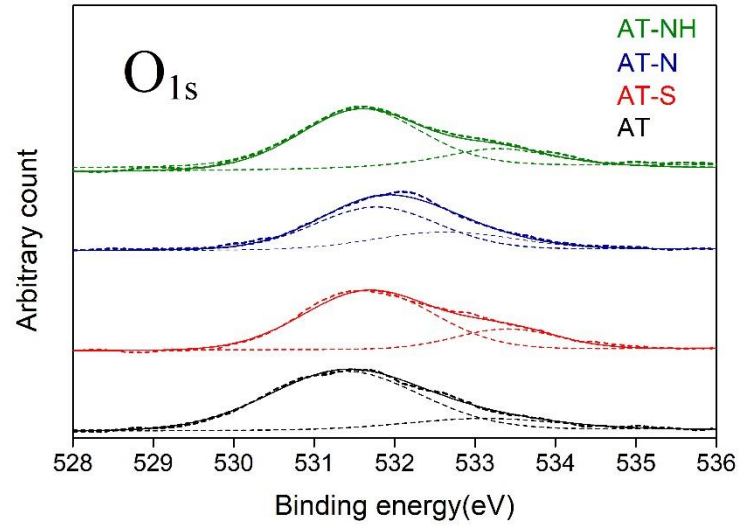
Table 5-2 可以看出丙酮清洗後的石墨氈組成有 87% 為碳、10.5% 為氧。由於硫酸有強脫水性，原先預期 AT-S 石墨氈會大幅減少氧的比例，但從 XPS 分析中卻觀察到氧的比例幾乎沒有改變，反而是泡硝酸的 AT-N 石墨氈表面上的氧減少了。此外，AT 石墨氈表面原先有超過八成都是 C=O 鍵結，泡酸後的材料 C=O 鍵結比例都有減少的現象，由於 C-O 鍵多以羥基存在，這也是材料親水性改善的原因。氮的部分，泡硝酸後反而減少了表面上氮的官能基，此實驗結果與文獻中相同[66]，但文獻中沒有探討造成此原因的可能性。而 AT-S 石墨氈表面氮的官能基減少，猜測是因為部分的官能基被硫置換，因此觀察到氮比例減少而硫比例增加的現象。



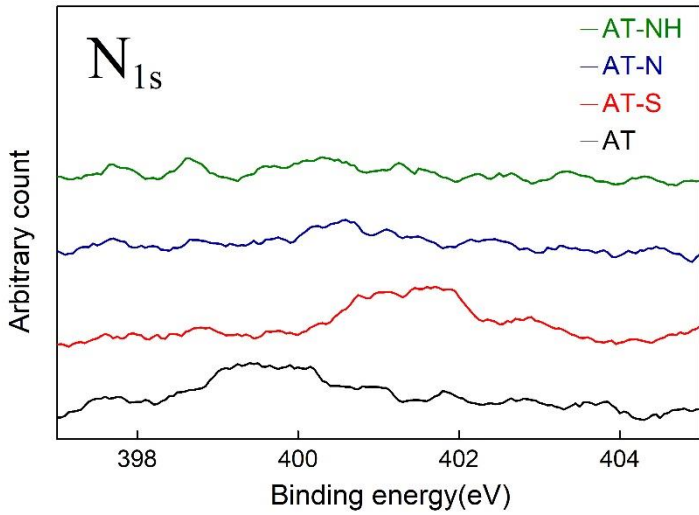
(A)



(B)



(C)



(D)

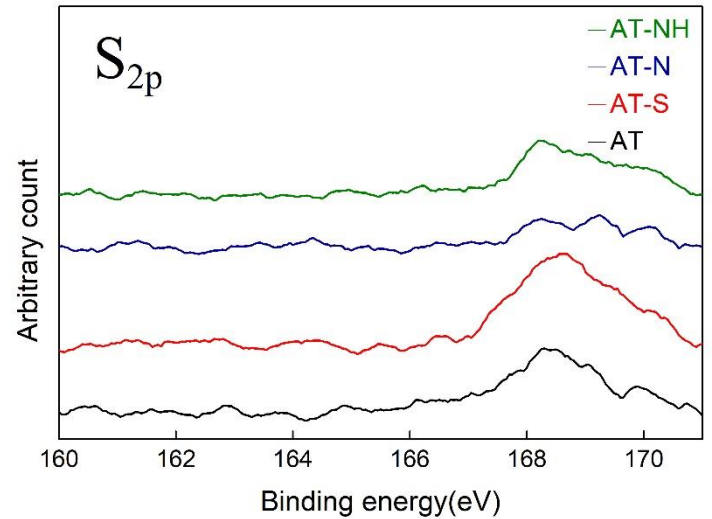


Figure 5-2 XPS spectra of the various anode materials: (A) whole spectra, (B)  $O_{1s}$ , (C)  $N_{1s}$ , and (D)  $S_{2p}$ .



Table 5-2 Elemental content and atomic ratios of the graphite felts with different treatment methods based on the XPS analysis.

	AT	AT-S	AT-N	AT-NH
$C_{1s}$ (%)	87	86.7	92.5	87.3
$N_{1s}$ (%)	1.4	1.3	0.5	0.3
$O_{1s}$ (%)	10.5	10.4	6.6	11.4
$S_{2p}$ (%)	1.1	1.6	0.4	1
$N_{1s}/C_{1s}$	1.6	1.5	0.5	0.3
$O_{1s}/C_{1s}$	12.1	12	7.1	13
$S_{2p}/C_{1s}$	1.3	1.8	0.4	1.1
C=O (%)	8.6	8.3	4.6	7.8
C-O (%)	1.9	2.2	2.0	3.6
C-O/ $O_{1s}$ (%)	18.2	21.1	30.6	31.8



### 5.1.3 循環伏安法測試

本實驗以循環伏安法，在多圈掃描得到穩定的電流-電壓關係圖後，藉由電流大小以判斷材料的電容，由於樣本皆是以石墨氈為基材，介電常數與電雙層距離差異不大，以式(4-1)得知電流與活化面積成正比，以此方法判斷親水性對材料的影響。

在此實驗以 20mV/s 的速度，在電位相對於 Ag/AgCl/KCl(3.5M)的電位 0.6V 至 -0.6V 循環掃描 15 圈，確認電流-電壓關係圖已經趨近穩定，如 Figure 5-3 所示。所有樣本在電位 0.6V 與-0.6V 各有一個氧化、還原峰，此二峰分別來自水中質子的還原與電解水的氧化反應[64]。而泡過硝酸的 AT-N、AT-NH 石墨氈在 0V 的位置有一氧化峰，推測為含氮官能基鍵結[76]。在電位 0.1V 至 0.4V 的區間，電流密度幾乎為定值，其中以 AT 電流密度最小，約為  $2.5\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ，AT-S 與 AT-N 石墨氈的電流密度略為增加，分別為  $5\mu\text{A}/\text{cm}^2$  與  $9\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ，代表這兩種材料的活化面積分別比 AT 增加 1 倍與 3 倍，而 AT-NH 石墨氈在此區間的電流密度遠大於其他材料 ( $90\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )，表面的活化面積因親水性的改善大幅增加，得到最佳的電化學活性。

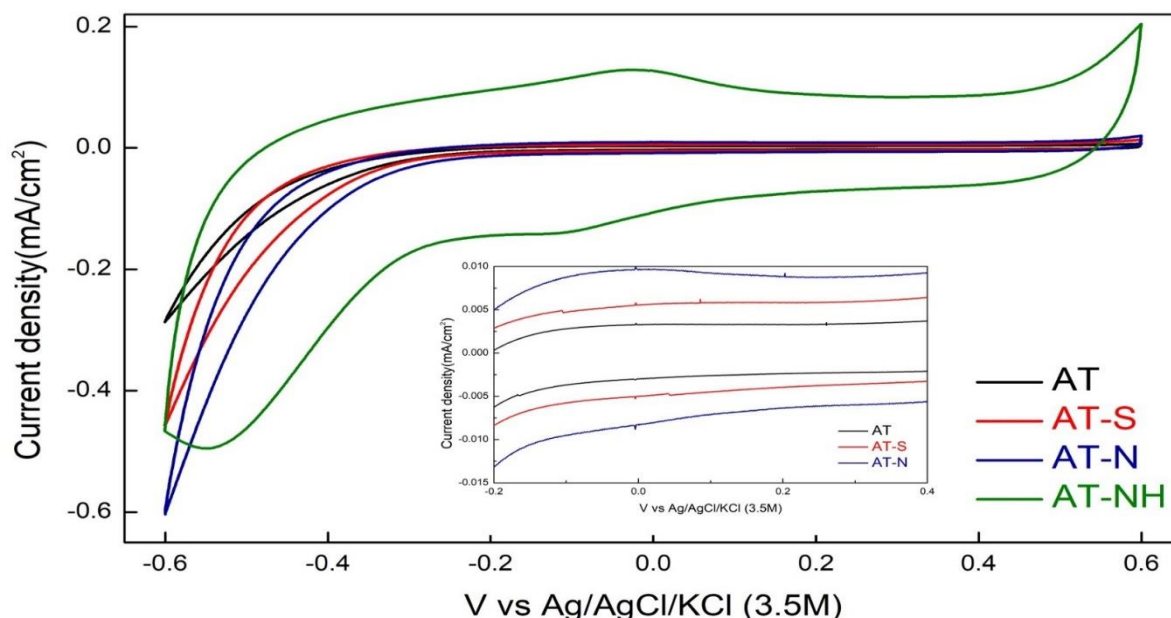


Figure 5-3 Cyclic voltammograms of various graphite felt anode materials in 65mM phosphate solution at scan rate of 20 mV/s, from V= -0.6V to 0.6V vs Ag/AgCl/KCl (3.5M).



### 5.1.4 線性掃描伏安法

Figure 5-4 為線性掃描伏安法在對參考電極(Ag/AgCl/KCl (3.5M))從 0V 掃描到 0.1 V，掃描速率為 1mV/s，以此判斷經過不同改質的石墨氈的電容大小。在電位 0.9 V (vs Ag/AgCl/KCl (3.5M))時，可以看到此電流密度趨於穩定，此電流密度值為電容所貢獻，其關係式如下式：

$$i = \frac{C}{A} \times \frac{dV}{dt} \quad (5-1)$$

在相同的掃描速率與表面積下，電流密度大小與電容成正比。Figure 5-4 中可以看到 AT-NH 石墨氈的電流密度最大(4.285 $\mu$ A/cm<sup>2</sup>)，比 AT(0.07  $\mu$ A/cm<sup>2</sup>)、AT-N(0.13  $\mu$ A/cm<sup>2</sup>)、AT-S(0.12 $\mu$ A/cm<sup>2</sup>) 石墨氈高出數十倍，這結果與循環伏安法相同，親水性改善可以大幅提升其電容以及活化面積。

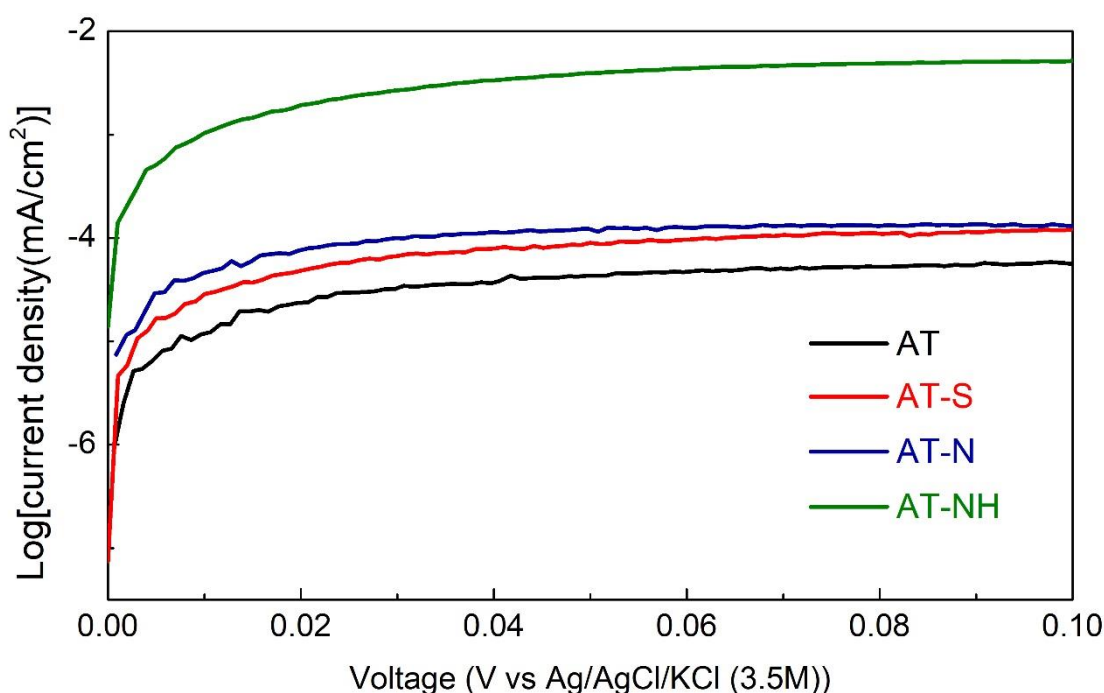


Figure 5-4 Linear sweep voltammetry (LSV) curves of various graphite felt anode materials in 65mM phosphate solution at scan rate of 1 mV/s, from V=0 to 0.1 vs Ag/AgCl/KCl (3.5M).



### 5.1.5 交流阻抗分析

將材料放置電解液內進行電化學交流阻抗分析實驗，在頻率 30k-0.1Hz 下掃描，以 Nyquist plot(-Z'' VS Z')，判斷材料在電解液內的電化學阻抗表現。Figure 5-5 為 AT-NH 石墨氈在不同電位掃描下的 Nyquist plot，從圖中可以看到高頻至中頻區的阻抗圖為圓型，而中頻區至低頻區的阻抗又組成另一圓形圖。改變電位下發現高頻區的阻抗並不會隨著電位改變而改變，中頻區與低頻區則因為電位增大而變小，且在高頻至中頻的阻抗也並非呈現一半圓，而是一橢圓形，因此我們認為高頻區與中頻區阻抗組成的橢圓包含兩個阻抗，分別為介面阻抗( $R_i$ )與電荷轉移阻抗( $R_{ct}$ )，而中頻區至低頻區的阻抗則為擴散阻抗( $R_d$ )。等效電路以 Figure 5-6 所示，在高頻區阻抗與 X 軸交點為溶液阻抗( $R_s$ )，此阻抗包含電極電阻、離子在電解液電阻、外接鈦棒的電阻與接觸電阻。高頻區與中頻區阻抗所代表的介面電阻與電荷轉移電阻分別來自電極表面的疏水性與電極表面上的電化學反應阻抗，在低頻區的擴散阻抗則來自於電化學反應物質的質傳限制[58, 82]。Figure 5-5 利用了上述的等效電路模擬各個電路元件的數值，其結果列於 Table 5-3。實驗數據與預期相同，AT-NH 石墨氈的溶液阻抗與介面阻抗並不會因電位改變而改變，而電荷轉移電阻則是隨著電位增高而減少，這是由於在高電位下會使得電化學反應更易進行。

Table 5-3 Resistances of AT-NH graphite felts at different voltages.

V vs OCV	0 V	0.2 V	0.5 V	1 V
$R_o(\Omega)$	5	5	5	5
$R_i(\Omega)$	27.3	27.7	28.5	27.4
$R_{ct}(\Omega)$	30.1	29.2	26.7	23.4

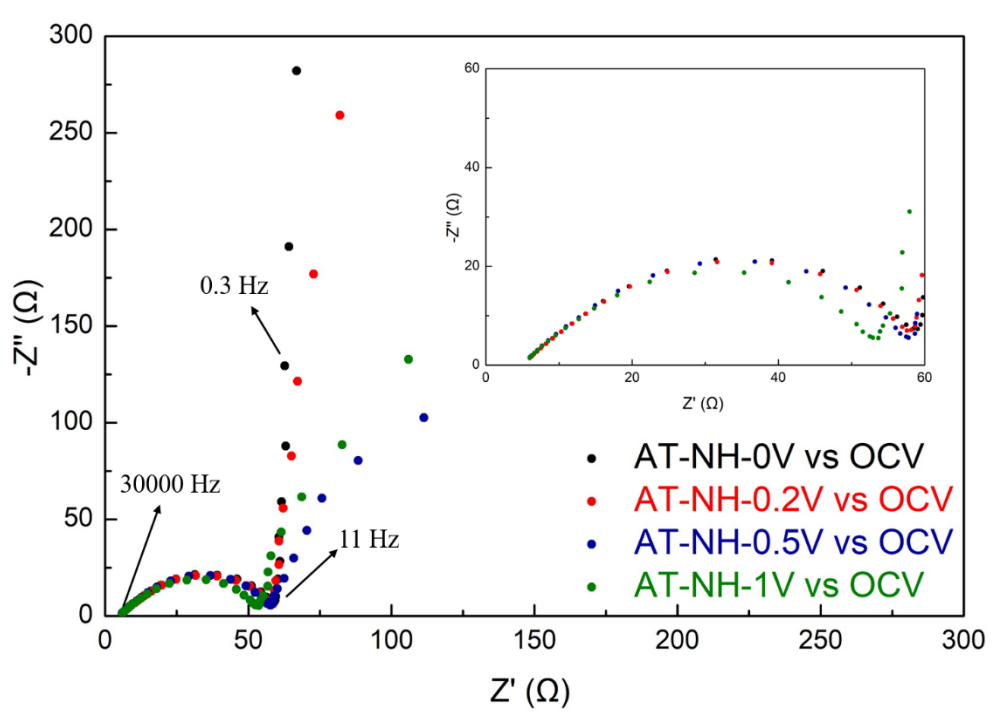
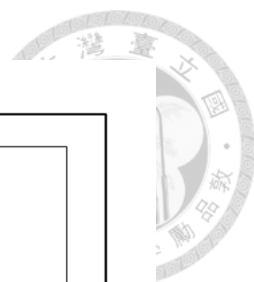


Figure 5-5 Nyquist plots of AT-NH graphite felts (surface area is 2cm<sup>2</sup>) in 65mM phosphate solution at different voltages.

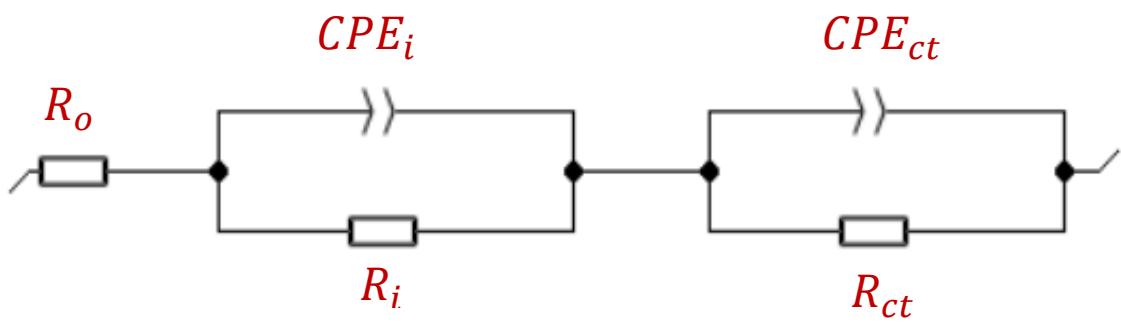


Figure 5-6 Equivalent circuit used to model Nyquist plot.

Figure 5-7 為陽極材料在開路電位下的交流阻抗分析，使用 Figure 5-6 的等枝電路模擬各個電路元件的阻抗數值，將結果列於 Table 5-4。實驗結果與表面接觸角量測的結果相同，泡酸後各個樣本的介面阻抗都有降低，這是由於親水性改善的原因，而介面阻抗最小的材料為 AT-NH 石墨氈，也與前述結果相同。在溶液阻抗部分，由於，每個材料的實驗結果差異不大，這是由於泡酸並不會改變材料的本質，電阻還是維持同樣大小，而各個溶液阻抗的微小差異可能來自於實驗操作時的誤



差因素。電荷轉移阻抗也因材料泡酸改質後降低，這也與塔佛公式所得的交換電流分析得到相同的結論，材料泡酸後不僅能有效改善親水性，也使得材料的電化學活性增加，成功降低電荷轉移阻抗。AT-NH 石墨氈的介面阻抗與電荷轉移阻抗皆為最低，介面電阻越小將減低微生物的附著阻力，對電池的性能有著立竿見影的成效。

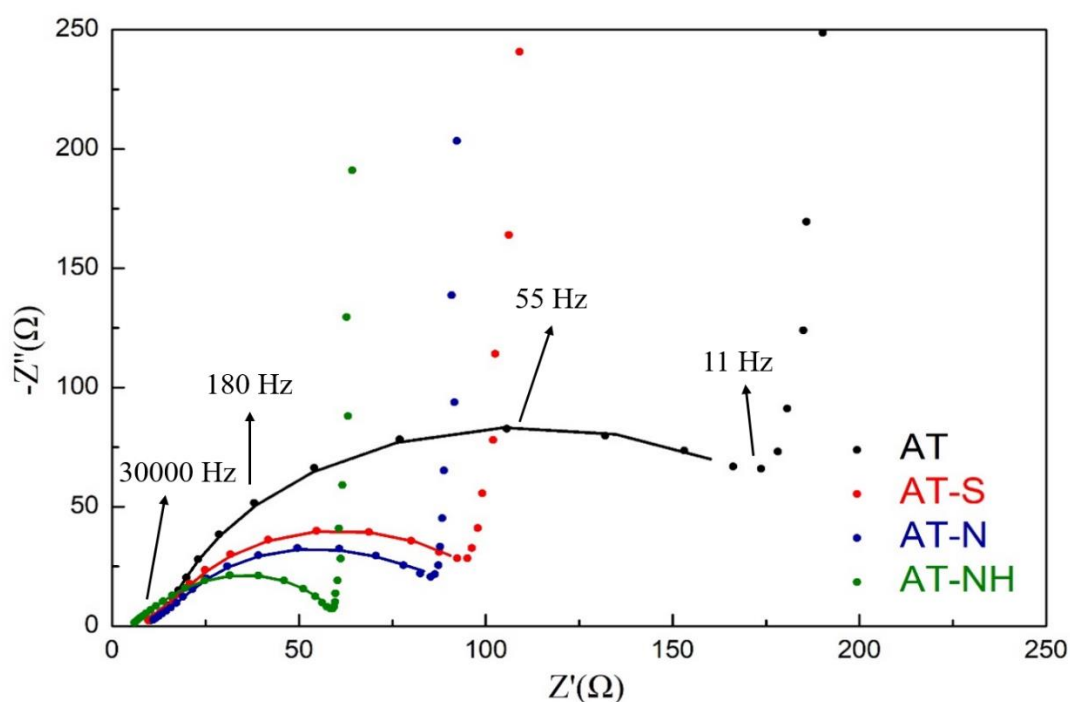


Figure 5-7 Nyquist plots of the various anode materials (surface area is  $2\text{cm}^2$ ) in 65mM phosphate solution at open circuit voltage.

Table 5-4 Resistances of the various anode materials at open circuit voltage.

	AT	AT-S	AT-N	AT-NH
$R_o(\Omega)$	8.1	7.9	8	5
$R_i(\Omega)$	129.2	58.2	40.4	27.3
$R_{ct}(\Omega)$	184.3	58.5	43.3	30.1



## 5.2 生物燃料電池測試

在本節的生物燃料電池測試，以上述製程製得的石墨氈材料為陽極材料。在進行微生物培養與電池測試前，必須確認電池系統不會有漏水的情況發生，並且確保腔室內不會有氧氣擴散至陽極材料。對於微生物而言，少量的氧氣會使其進入冬眠狀態，停止生長與產生電子，大量的氧氣則會使其死亡，最後只剩下不產電的好氧菌或者兼氧菌存活，因此在培養微生物前必須先要氮氣曝氣，將氧氣的含量降至最低。在探討微生物狀態時，我們以電池輸出的電壓當作一項指標，每一小時記錄一次電壓，以此探討微生物附著的狀態、微生物在腔室內的生長階段與電池的電化學反應等等，以下是我們進行生物燃料電池測試所得到的結果：

### 5.2.1 極化曲線

在生物燃料電池中，量測極化曲線有兩個方法，普遍使用恆電位儀掃描，另一為改變外部電阻。在生物燃料電池，若用恆電位儀得到的數據是微生物尚未穩定的狀態，微生物需要時間適應外部電阻，因此得到的電壓會比實際上的還要更高[57]。基於上述理由，本研究測量極化曲線的方法為改變外部電阻。添加一次 10mM 的醋酸鈉約需要 4-6 天才會被微生物完全分解，每一次添加醋酸鹽視為一圈。等到生物燃料電池培養到第四圈(約 20 天)，微生物的附著量穩定之後，將外部電負載從 100Ω 逐次改變增加到 2500Ω，每個外部電負載至少持續記錄 30 分鐘，直到電壓趨近穩定再換下一個外部電負載。

Figure 5-8 為不同陽極在生物燃料電池的極化曲線，在極化曲線圖中可以分為三個區域，低電流區過電位主要為活化過電位貢獻，中電流區主要為歐姆過電位，而高電流區則主要為濃度過電位貢獻，其過電位方程式以式(3-1)至式(3-3)表示。Figure 5-8 中可以看到功率密度最高的是 AT-NH 石墨氈(2253 mW/m<sup>2</sup>)，比 AT-N(1859 mW/m<sup>2</sup>)、AT-S(1646 mW/m<sup>2</sup>)與 AT 石墨氈(1070 mW/m<sup>2</sup>)都還要高出許多。此結果與前面親水性與電化學活性測量到的結果一致，這代表生物燃料電池的速率步驟受限於微生物附著於陽極的數量與將電子傳遞至陽極的阻抗。在極限電流的部分，AT 石墨氈因介面阻抗最大，附著的微生物量少而使得極限電流只有約 6-



7A/m<sup>2</sup>，其餘表面改質後的陽極材料極限電流皆在 9-10A/m<sup>2</sup>，代表陽極材料上所生長的微生物數量差異應該不大，功率密度彼此的差異來自於活化過電位與歐姆過電位的差值。

根據式(3-4)，在歐姆過電位區間得到的斜率可視為電池內阻，陽極材料的電阻分別為 AT(286Ω)、AT-S(194Ω)、AT-N(206Ω)、AT-NH 石墨氈(158Ω)，石墨氈泡硝酸改善親水性便能降低電阻 128Ω，電池的內阻降低 45%，已做出相當大的改善。將表面元素分析的結果(


Table 5-2)與功率密度比較，發現功率密度與氮的含量呈現負相關，在 Saito, T. 等人的研究中[67]，該作者在碳衣上添加上不同比例的含氮官能基，也得到了過多的氮含量會導致微生物不易生長的結論。Table 5-5 整理了不同陽極材料的內阻大小、活化過電位與極化曲線得到的最大功率密度。

將電池維持在開路電壓 12 小時之後，觀察到六種陽極材料的開路電位大約在 0.8V，代表每個陽極材料的活化過電位損失大約為 0.24 至 0.3V，在生物燃料電池中，活化過電位包括陰極的氧氣還原與醋酸鈉被微生物分解、電子從終端蛋白傳遞至陽極表面的損失，生物燃料電池皆是使用相同的陰極材料與相同的條件狀態進行培養，因此活化過電位的差異就來自微生物這一部分，雖然每次添加的母菌相同，但由於母菌是混菌組成，每個陽極材料因表面官能基不同，吸引到的微生物菌種也不同，才会有此差異。

由式(3-6)得知內阻可以區分為陽極電阻、陰極電阻與電解液電阻。在本時產生物燃料電池的電解液電阻為：

$$R_e = \frac{\rho \times L}{A} = \frac{5}{2 \times 0.019} = 132\Omega$$

Figure 5-9 分別為 AT 石墨氈投影面積 2cm<sup>2</sup>、5cm<sup>2</sup> 與 AT-NH 石墨氈投影面積 2cm<sup>2</sup> 的生物燃料電池極化曲線，可以看到將 AT 石墨氈的面積增加 150% 後，功率只提升 50%，這代表微生物並不是唯一的速率決定步驟，還有其他因素阻礙電子傳遞。將改變面積得到的實驗數據帶入式 3-8 後，算出陰極、陽極的電阻，計算結果列於 Table 5-6。可以看出 AT-2cm<sup>2</sup> 石墨氈原先的陽極電阻為 134Ω，佔電池內阻的 47%，而表面改質後的 AT-NH 石墨氈陽極電阻只剩下 6Ω，僅佔整個電池內阻



的 4%，內阻幾乎都由電解液電阻所貢獻，佔電池內阻的 84%。由於生物燃料電池的電解液來源為廢水，增加電解液的導電度是沒有意義的，因此只能從縮短電極距離來改善，但電極距離太近又會使氧氣擴散至陽極[19]，對微生物造成負面影響，因此需想辦法在隔絕氧氣擴散的情況下縮短電極距離。陰極的部分，以 AT-NH-2cm<sup>2</sup> 石墨氈為例，電阻為 20Ω，占系統電阻的 13%，雖然電阻偏低，但由於陰極目前是使用含白金碳紙，若要降低成本，勢必無法使用貴重金屬，因此未來可嘗試使用替代材料以降低成本。在 Table 5-6 中紀錄了另一篇文獻所提供的內阻阻抗數據[5]，該團隊所使用的生物燃料電池系統條件與本實驗相近，陰極與陽極投影面積皆為 7cm<sup>2</sup>，但實驗結果的陽極內阻與我們幾乎相同，而陰極電阻卻比我們高出一倍，證明我們的系統在改質後已經有很大的提升。而電解液電阻的部分，該團隊也是碰到相同的問題，電解液電阻佔超過總電阻的八成。

最後將生物燃料電池的所有電化學數據紀錄於 Table 5-7，在開路電壓的部分，由於微生物細胞內的 NADH 大量累積，開路電位最後的值都在約 0.8V。而在最大輸出功率時，泡酸後陽極材料的電流都上升 20% 以上，其中又以 AT-NH 石墨氈上升最多(1.73mA)。活化過電位的部分，每個陽極材料都落在 0.24V 至 0.3V 左右，而此差值可能來自於微生物的血紅素氧化電位不同與陰極表面生長的生物膜厚度不同導致的。在表面改質後陽極的歐姆過電位可以看出明顯的降低，AT-NH 石墨氈的歐姆過電位降到 0.01V，幾乎已達到最低，而陰極的歐姆過電位幾乎都落在 0.02V 至 0.03V，貢獻甚小。因此要提升生物燃料電池的電性表現就必須減少活化過電位與電解液的歐姆過電位。

Table 5-5 Activation overpotential, internal resistance and max power density of MFCs with different anode materials.

	AT	AT-S	AT-N	AT-NH
$\eta_{act}(V)$ (By Eq. 3-4)	0.5	0.51	0.56	0.53
$R_{in}(\Omega)$ (By Eq. 3-4)	283	197	208	160
Max power density (mW/m <sup>2</sup> )	1070	1646	1859	2253

Table 5-6 Internal resistance distribution of MFCs with different anodes and environment condition.

	AT-2cm <sup>2</sup>	AT-5cm <sup>2</sup>	AT-NH-2cm <sup>2</sup>	Ref[5]
Anode projected surface(cm <sup>2</sup> )	2	5	2	7
Cathode projected surface(cm <sup>2</sup> )	3.14	3.14	3.14	7
Electrode distance(cm)	5	5	5	4
Electrolyte Concentration(mM)	65	65	65	50
$R_a(\Omega)$	134	59	6	4.6
$R_c(\Omega)$	20	20	20	40.6
$R_e(\Omega)$	132	132	132	162.7
$R_{in}(\Omega)$	286	211	158	208



Table 5-7 Electrical performances of MFCs with different anode materials.

Theoretical voltage (V)	$V_{ocv}$ (V)	$P_{max}$ (mW)	Current (mA)	$\eta_{act}$ (V)	At $P_{max}$			
					$\eta_{ohmic}$ (V)			
					Anode	cathode	electrolyte	Total
		0.21	0.99	0.3	0.13	0.02	0.13	0.28
		0.33	1.22	0.29	0.05	0.02	0.16	0.24
1.1	0.8	0.37	1.3	0.24	0.07	0.03	0.17	0.27
		0.45	1.73	0.27	0.01	0.03	0.23	0.27

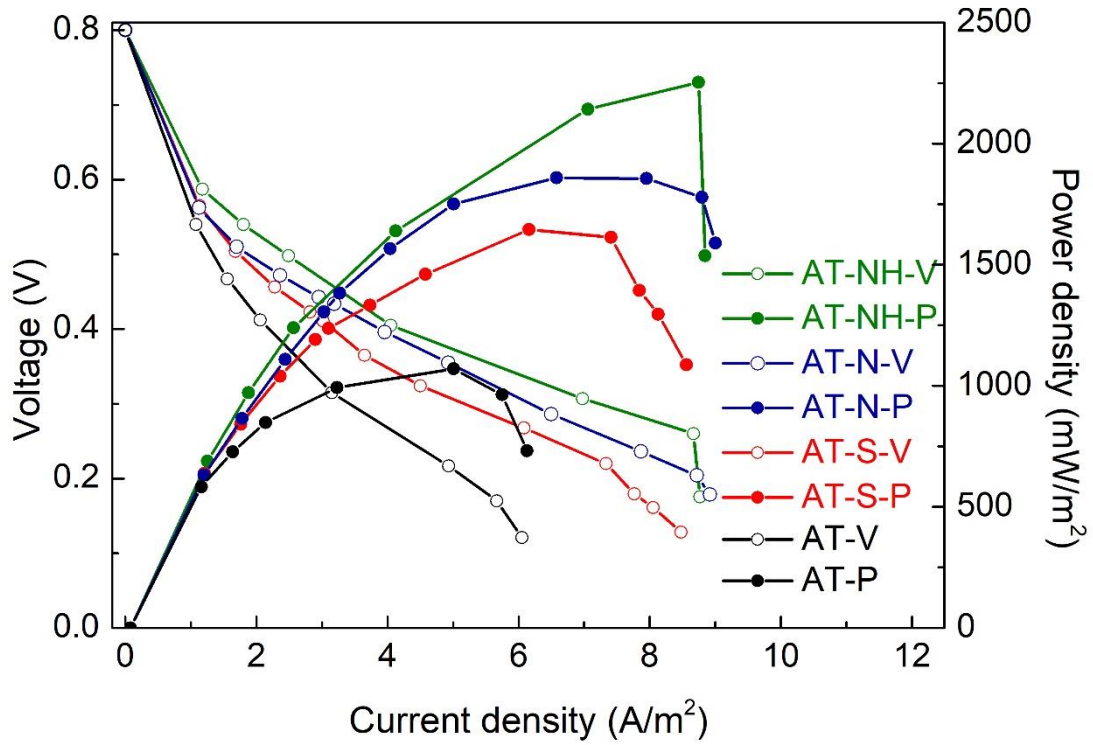
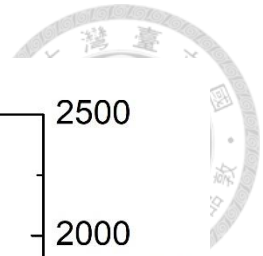


Figure 5-8 Power density curves and cell polarization curves of MFCs.

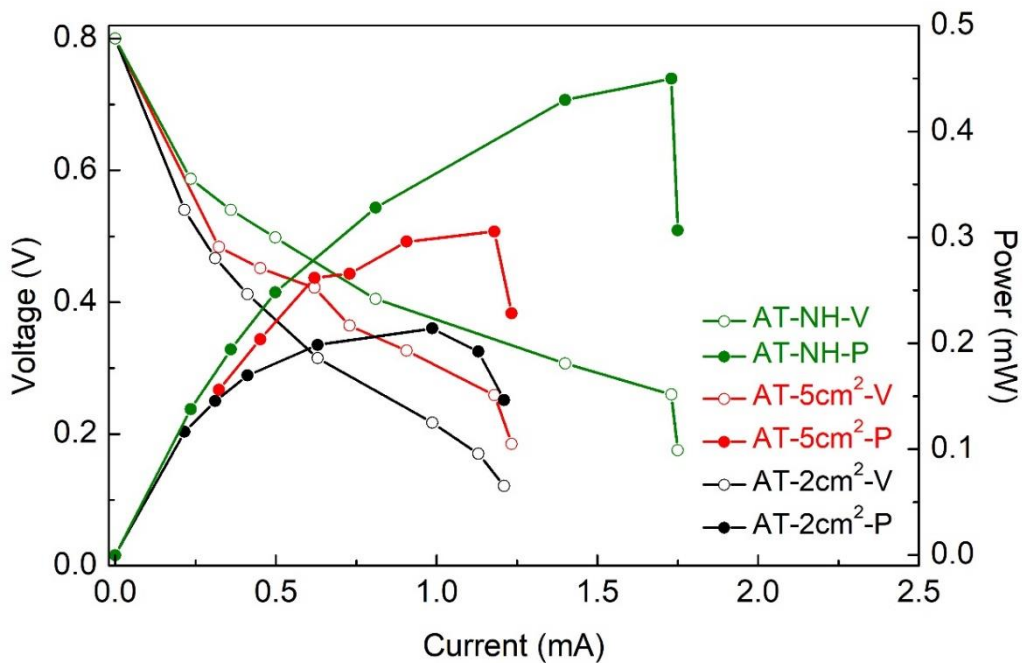


Figure 5-9 Comparison of polarization curves in MFCs with different anodes area and materials.



### 5.2.2 庫倫效率

在生物燃料電池中，能量效率與庫倫效率和電壓效率有關，在前一小節中已經詳細的討論過電位的問題，因此本節將探討生物燃料電池的庫倫效率。我們將用式(3-7)的公式計算電池的庫倫效率，由於電池的電流很低，因此電流是由電壓除以外部電負載換算得來。為了確認電池中的醋酸鈉移除率，取剛添加完醋酸鈉的電解液與培養 100 小時後的電解液，以 HPLC 分析溶液內的醋酸鈉剩餘量，確認醋酸鈉被完全分解。

添加一次 10mM 的醋酸鈉約需要 4-6 天才會被微生物完全分解，每一次添加醋酸鹽視為一圈。每個生物燃料電池都取培養第五到七圈的電流量，代入式 3-15 以算其平均庫倫效率，其結果列於 Table 5-8。實驗數據顯示，所有的陽極材料在外部電負載 150Ω 下，其庫倫效率都高於 50%，其值與文獻相比高出甚多[68, 70, 71]，其原因為我們使用的微生物母菌幾乎都是產電菌，因此微生物分解醋酸後皆能將多餘的電子傳遞給電極。此外，我們也降低了陽極材料的內阻，使電子傳遞阻礙減小，微生物更易傳遞電子。

Table 5-8 Coulombic efficiencies of MFCs with the various anode materials.

	AT	AT-S	AT-N	AT-NH
Average coulombic efficiency	56%	75.9%	52.5%	52.3%





### 5.2.3 電池穩定性

Figure 5-10 為生物燃料電池培養前六圈的電壓值，在前兩圈的電壓較低是因為微生物尚在指數成長期，攝取食物後並不會全部將電子釋放到陽極，而是使用部分的電子來繁殖後代。而在電池培養第三圈後，微生物開始進入穩定期，在文獻中有部分微生物會開始分泌抗生素或其他不利微生物生長的分泌物[78]，使得微生物生長環境受到影響，導致電壓輸出大幅降低。而在我們操作 40 天內電池沒有觀察到這個現象，在第三圈之後電壓輸出都相當穩定，第六圈(約一個月)與第三圈(約 10 天)的電壓相比，電壓輸出值都在 95.5% 到 112.1% 之間，維持相當好的穩定性。

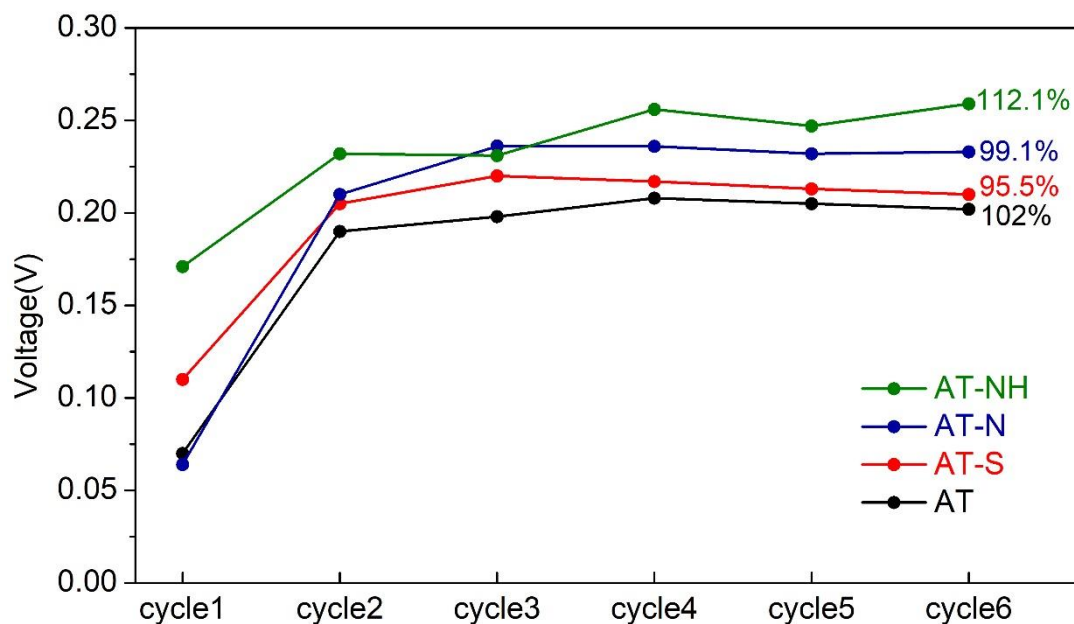


Figure 5-10 Long-term stability tests of the MFCs (the voltage outputs were examined at external resistance 150Ω)



## 5.2.4 陰極面積與電極距離的影響

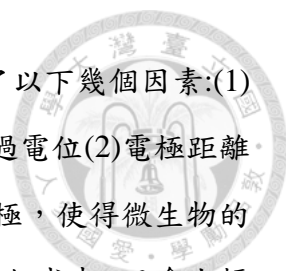
由先前實驗的結果已知目前的內阻主要由電解液所貢獻，而活化過電位則來自於微生物的電子傳遞路徑與陰極氧化反應，因此設計一個實驗使用表現最好的陽極材料(AT-NH 石墨氈)，將電極的距離縮短為 2 公分、碳紙面積增加到 5.5 平方公分，並且在接近陽極的位置放置一氯化銀(3.5M)參考電極，以同樣手法操作生物燃料電池，並測量其極化曲線，如 Figure 5-11 所示。由於是使用相同微生物，Figure 5-11(A)可以看到開路電壓一樣維持在 0.8V，而最大功率密度增加到 3413 mW/m<sup>2</sup>，增加了 66%，證實了縮短距離與增大陰極面積可以增強電流與功率輸出。在本實驗將極化曲線代入下式：

$$V = 0.8 - \frac{RT}{anF} \times \ln\left(\frac{I}{I_0}\right) - I \times R \quad (5-2)$$

由上式得到的數據區分活化過電位與歐姆過電位，如 Figure 5-12 所示。從圖中可以看到在低電流區活化過電位快速增加，而在中電流區的過電位則主要歐姆過電位貢獻，與先前假設一致。在最大功率點，活化過電位為 0.18V、歐姆過電位為 0.3V，電池內阻為 141Ω。

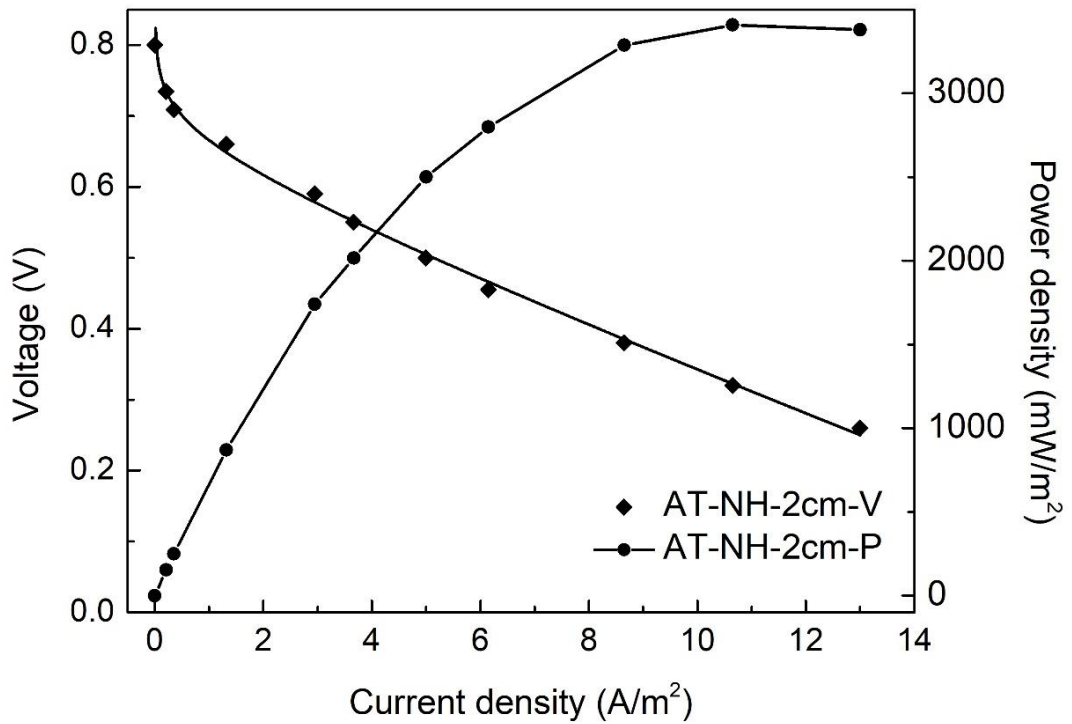
Figure 5-11(B)為陰極與陽極的極化曲線，理想的陰極開路電位為 0.6V 而陽極為-0.51V，從圖中可以看到陽極開路電位很接近理想開路電位，但陰極開路電位卻只有 0.3V，推測是因為陰極表面生長了一層生物膜，這些微生物直接附著於陰極導致陰極表面短路，而降低了陰極的電位。陰極與陽極量測到的內阻分別為 66Ω 與 75Ω，原先預計縮短電極距離會大幅降低電池內阻，但結果卻不如預期，陰極量測到的內阻包含了電解液電阻(53Ω)，因此於原先預期的內阻差異不大，而陽極卻提升到 75Ω，可能是因為電極距離縮短導致有氧氣擴散到石墨氈，使得微生物失去活性而讓內阻增加。此外，從 Figure 5-11 (B)中可以看出電池的活化過電位幾乎為陰極所貢獻，原因可能為氧氣還原反應本身就較緩慢，且陰極表面生成一層約 2 毫米的生物膜，降低了陰極的反應速度，增大陰極面積使得活化過電位比先前降低了 0.09V 也與此結論相符，最後將本實驗得到的結果整理於 Table 5-9。

雖然縮短電極距離與增大陰極面積並無法大幅減低電阻，但電池的活化過電位



降低也讓最大功率密度增加了 66%。生物燃料電池的發展受到了以下幾個因素:(1)陰極上的生物膜導致陰極短路，降低了平衡電位與增大了活化過電位(2)電極距離過長會增大電解液電阻而過短的電極距離又會使氧氣擴散至陽極，使得微生物的活性降低與電池電阻增加，如果在電極間放置離子交換膜不只增加成本，又會大幅增加電池電阻[5](3)電解液的導電度太低，尤其在實際應用時，廢水的導電度會遠低於 0.019 S/cm，因此電池電阻又會增大許多。由於以上幾個因素，縮短電極距離並防止氧氣擴散至陽極材料上是提升生物燃料電池功率的關鍵。

(A)



(B)

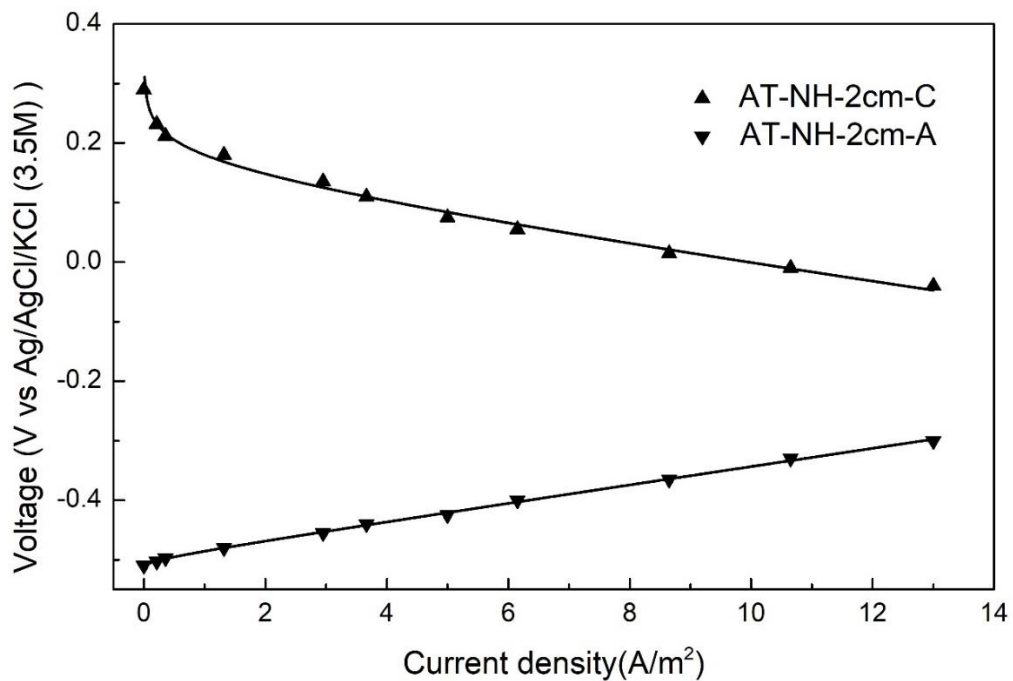


Figure 5-11 (A) Power density curve and polarization curve of MFC (B) Individual potential (vs. Ag/AgCl/KCl(3.5M)) versus current density curves.

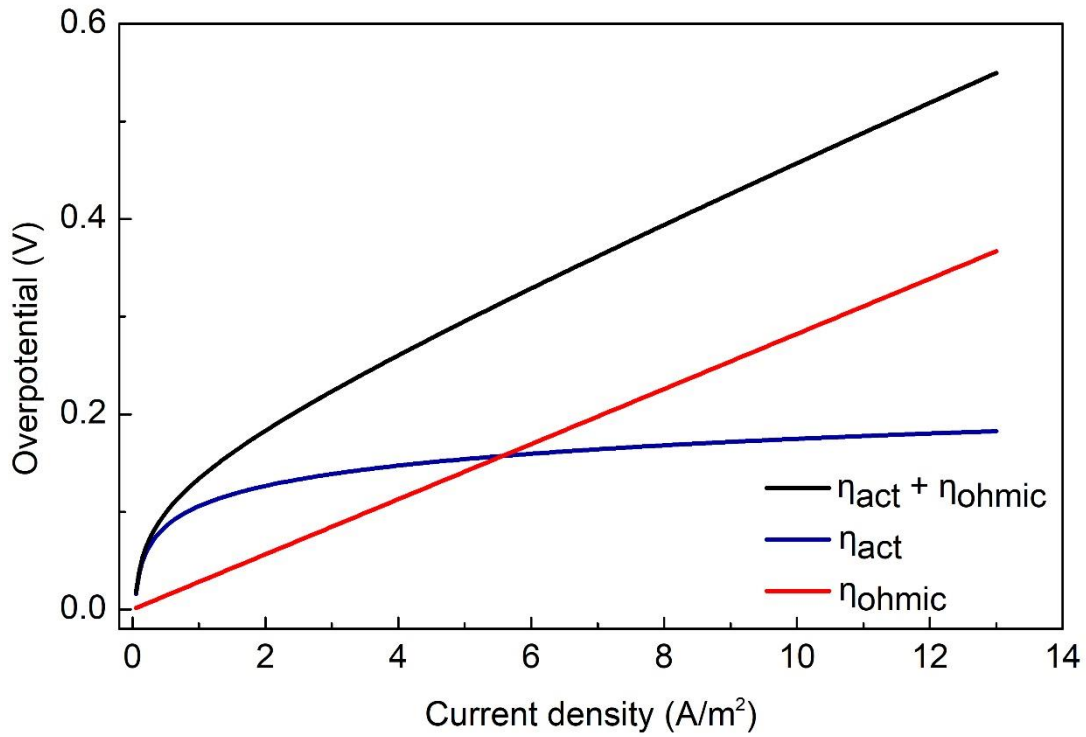
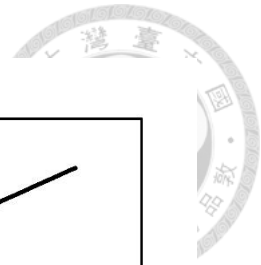


Figure 5-12 Comparison of activation overpotential and ohmic overpotential from MFC polarization curve.

Table 5-9 Electrical performance of MFC.

	$R_{in}(\Omega)$	At $P_{max}$	
		$\eta_{act}(V)$	$\eta_{ohmic}(V)$
Anode	75	0.02	0.16
Cathode	13	0.16	0.3
Electrolyte	53	0	0.11
Total	141	0.18	0.3



### 5.3 生物陽極材料分析

操作完七圈的生物燃料電池後，陽極材料表面有大量的微生物附著，稱此陽極材料為生物陽極。本實驗將使用 SEM 觀察陽極上微生物附著的現象，並搭配循環伏安法針對微生物的電化學特性分析。

#### -5.3.1 微生物附著樣貌

為電極材料的外觀，Figure 5-13 (A)為生物燃料電池操作後，電極材料的外觀，可以明顯看出在操作七圈生物燃料電池後(約 40 天)，陽極表面不同於原先的黑色，表面呈現暗紅色，且溶液上方有一層厚約 1 微米的生物膜覆蓋，顯示微生物大量附著在陽極上。而 Figure 5-13 (B)為陰極上的生物膜，此微生物與陽極上的微生物菌種並不完全相同，生物膜厚度約 3 毫米，此生物膜將使得質子不易擴散至陰極 [48]，並且導致陰極短路，降低電池電性表現。

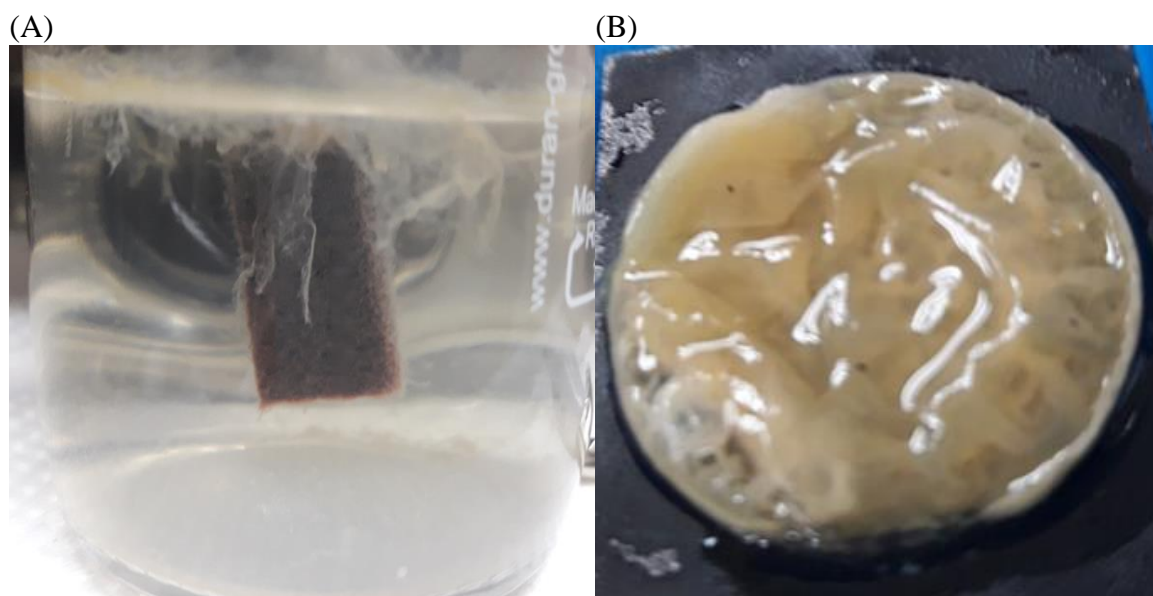


Figure 5-13 Appearance of electrodes (A) graphite felt (anode), (B) carbon paper (cathode) after inoculation.

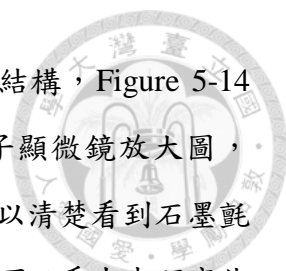


Figure 5-14 為陽極材料在 SEM 放大倍率下照射的表面微結構，Figure 5-14 (A),(B)為丙酮清洗完之石墨氈，尚未有微生物附著的掃描電子顯微鏡放大圖，Figure 5-14 (A)為 AT 石墨氈在放大倍率 100 倍下的放大圖，可以清楚看到石墨氈的結構為密集且無序束狀碳管，如同樹枝堆疊叢生一般，同時也可以看出本研究使用的石墨氈的孔隙度相當大，因此提供高表面積與快速的燃料質傳速率，增加微生物的附著量。從 Figure 5-14 (B)下則可以看到石墨氈表面相當光滑，每根石墨氈碳管平均約為 7 至 8 微米，而微生物的尺寸約為 1 微米，因此石墨氈不僅能提供高表面積讓微生物附著，且尺寸恰好適合微生物生長。從 Figure 5-14 (C)則是微生物附著上 AT 石墨氈後的生長樣貌，明顯看到有一層約 2 微米的生物膜緊緊包覆住石墨氈碳管，使得微生物的電子能夠直接傳遞到石墨氈上，而不用透過電子穿梭體。除此之外，生物膜大約堆疊了兩層的微生物，但由於 AT 石墨氈的微生物表面光滑且生物親和性不佳，因此石墨氈表面有很大的裸露面積，顯示生物膜包覆的相當不完全。

Figure 5-14 (D)為 AT-NH 石墨氈尚未附著微生物的掃描式電子顯微鏡放大圖，在表面可以看到長條的裂痕與微小的缺陷，可能是泡硝酸並加熱會使得石墨氈表面結構受到破壞，增加表面的粗糙度，此粗糙度的增加將使微生物更易附著在上面 [83]。Figure 5-14 (E)則顯示 AT-NH 石墨氈的碳管被微生物完整包覆，幾乎沒有裸露的空間，並且可以看出覆蓋的微生物厚度約為 2.5 微米，大約堆疊 2-3 層微生物。在本實驗中，不論是否經過表面改質，生物膜的厚度皆為 2-3 微米，可能是因為醋酸鈉的質傳速率僅夠容納約 2-3 層的微生物生長。

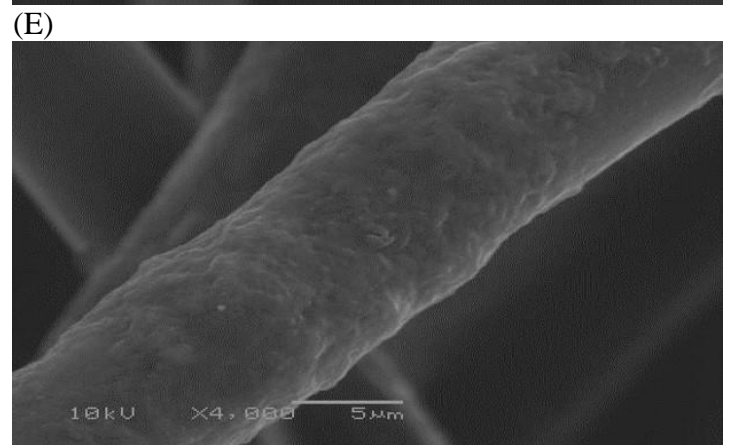
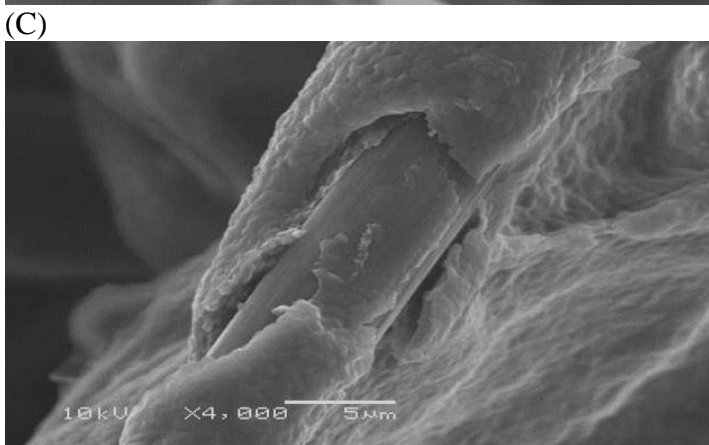
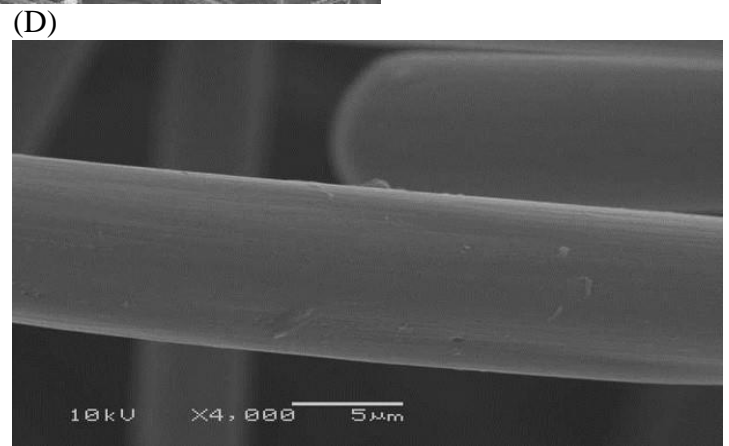
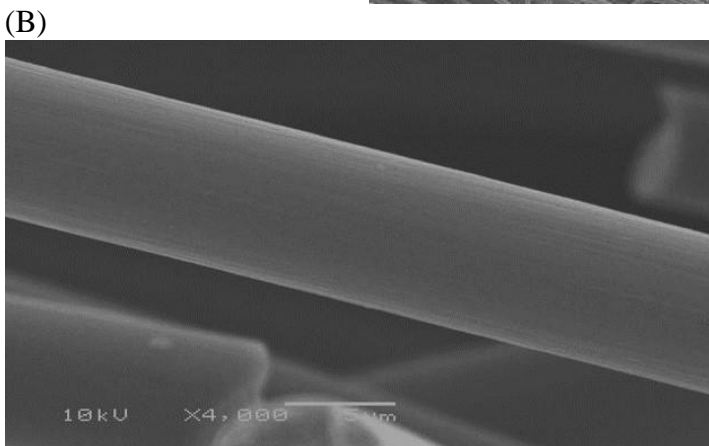
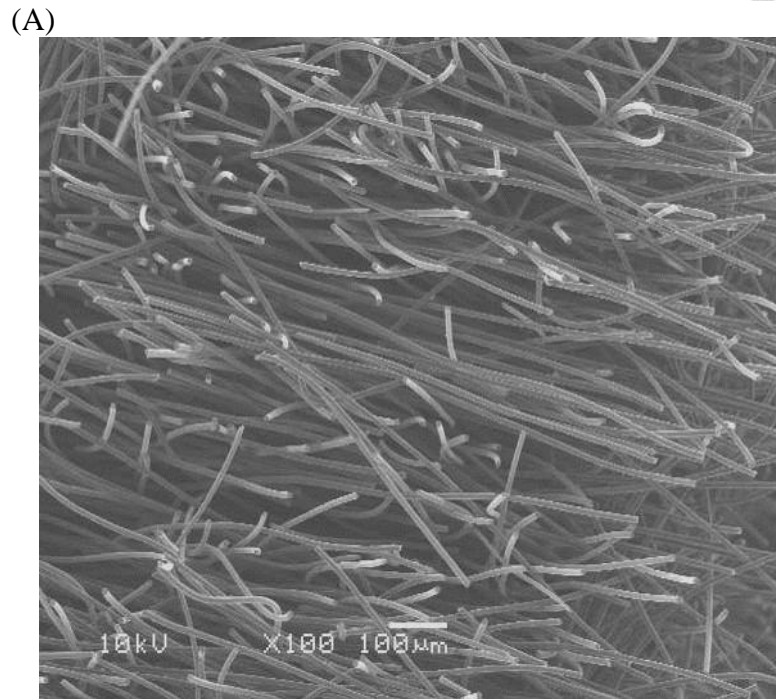


Figure 5-14 SEM images of AT (A) 100x ,(B) 4000x before inoculation ,(C) 4000x after inoculation ,and AT-NH (D) 4000x before inoculation,(E) 4000x after inoculation.





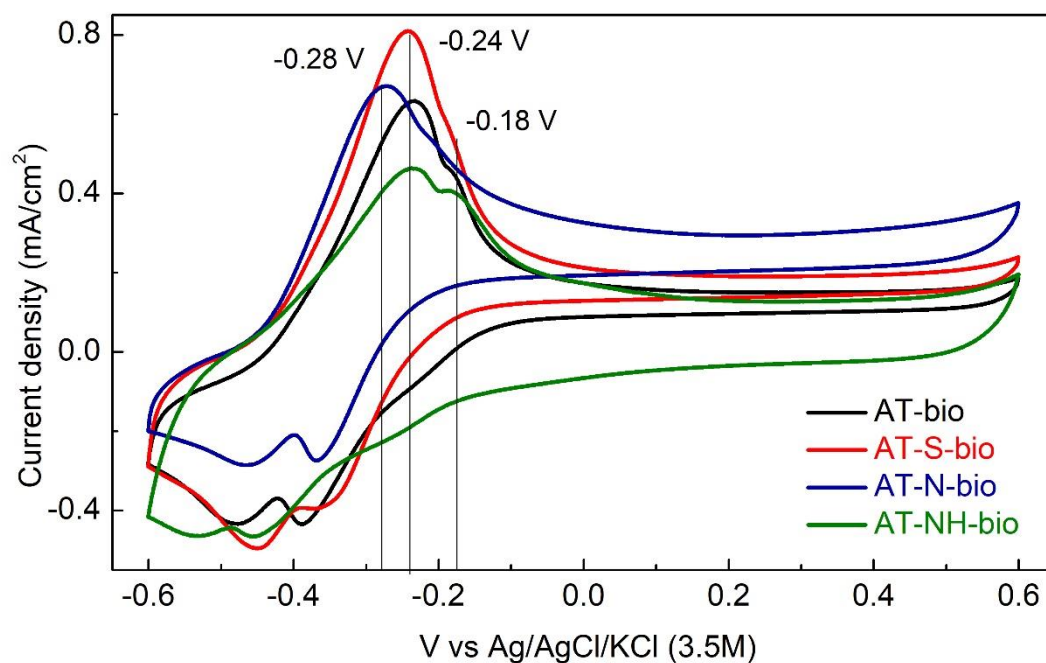
### 5.3.2 生物陽極循環伏安法測試

將生物陽極做為工作電極做循環伏安法掃描，可以看出生物陽極上附著的微生物種類，並比較微生物附著上石墨氈表面後，對整個陽極的電化學特性的影響。每個陽極材料在 20mV/s 的掃描速率，進行 15 圈的循環掃描至電壓-電流圖趨於穩定，其圖於 Figure 5-15 所示。在 Figure 5-15 (A) 可以看出微生物附著後，與 Figure 5-3 相比，生物陽極材料在電位 -0.15V 至 -0.3V 有額外的氧化峰出現，而電位 -0.35V 至 -0.5V 也有對應的還原峰，不同的生物陽極電位並不相同，顯示每種陽極材料附著的微生物菌種並不一致。此氧化與還原峰即為微生物血紅素蛋白的氧化與還原反應[64]，電子轉移有兩種方式，微生物將電子直接傳遞給陽極材料與藉由電子穿梭體，而在此只看到血紅素蛋白的氧化還原對而無電子穿梭體的氧化還原對，再次佐證本實驗的微生物是直接附著於陽極表面上傳遞電子，而非藉由電子穿梭體。血紅素蛋白的氧化峰主要分為三種電位，分別在電位 -0.28V、-0.24V 與 -0.18V，每一電位對應到的氧化峰即為相同特性的微生物。從圖中可以觀察到每個陽極材料會附著不同菌種，雖然彼此都是產電菌，但在放出電子的電位也會有所差異。AT-N 石墨氈生物陽極只擁有電位在 -0.28V 的血紅素蛋白氧化峰，同時在生物燃料電池操作中也看到此陽極材料擁有最低的活化過電位，因此血紅素蛋白氧化峰電位的差異可能導致活化過電位的不同。

Figure 5-15 (B) 比較了在同樣的測量方式與掃描速率，微生物附著有無對陽極材料於循環伏安法表現的影響。可以看到 AT 石墨氈在微生物附著後，材料的電流增大許多，代表活化面積大幅增加，原因為 AT 石墨氈本身親水性不佳，因此材料表面與水之間有間隙，微生物附著後充當兩者的橋樑，使材料親水性增加而造成此影響，但與 AT-NH 石墨氈相比，活化面積還是有相當一段差距。此外也可以看到明顯的血紅素蛋白氧化、還原峰，顯示微生物有成功附著上去。而 AT-NH 石墨氈本身就相當親水，微生物附著後對親水性無明顯的改善，因此電流與活化面積無太大變化，但也有明顯的血紅素蛋白氧化、還原峰出現。



(A)



(B)

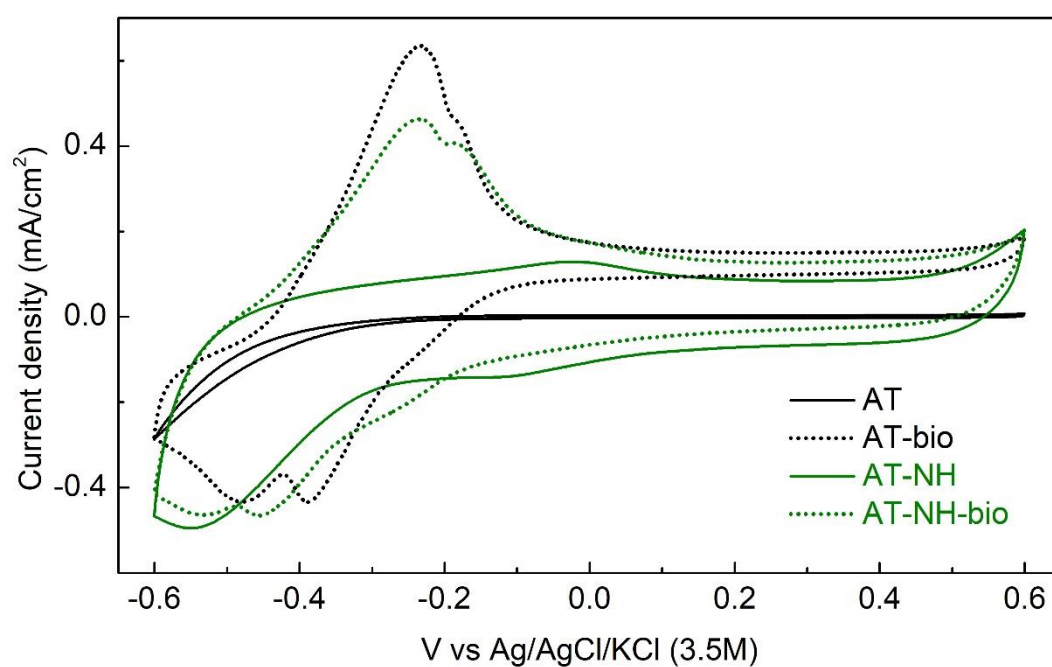


Figure 5-15 (A) Cyclic voltammograms of various biofilm anode materials in 65mM phosphate solution at scan rate of 20 mV/s, from V= -0.6V to 0.6V vs Ag/AgCl/KCl (3.5M) ,(B)Comparison between anode materials before and after inoculation .

## 第六章 結論



生物燃料電池是一種新型綠色能源技術，不僅擁有理論高能源轉換率、對環境無危害，主要應用於廢水處理的領域，將原本需要被處理、降解的廢棄有機物用於生產電能，達到碳足跡中無碳排放的環保能源。生物燃料電池的理論發電量為 3.3-4.2kWh/kg-COD，若使用台灣的工業廢水發電，每年將可獲超過 20 億度的電力。但目前的技術瓶頸在於陽極材料無法容納大量微生物，使功率密度太低、電池內阻太大，且電池的造價成本太高，離實際應用仍遠，但或許可當成感測器的電源。

本研究以陽極材料作為研究對象，使用稻田底泥的厭氧產電菌作為母菌，石墨氈做為陽極材料，以無膜式空氣陰極裝置操作生物燃料電池，省去陰極腔式與質子交換膜的使用，大幅降低了生物燃料電池的成本。針對石墨氈的親水性與生物親和性，將石墨氈分別泡浸硝酸與硫酸，並加熱 130°C，改變石墨氈表面官能基，增加石墨氈的親水性與生物相容性。泡酸後在表面接觸角實驗中，觀察親水性有明顯的改善，並且於交流阻抗分析也得到相同的結論。經過泡硝酸後加熱 130°C 的石墨氈表現最好，在生物燃料電池操作時，得到 2253 mW/m<sup>2</sup> 的功率密度，比未改質的石墨氈高出 111%(1070 mW/m<sup>2</sup>)。所有的陽極材料庫倫效率也超過 50%，進行超過一個月的培養，電池的輸出也維持在 95% 以上。針對陽極電阻分析的部分，陽極投影面積為 2cm<sup>2</sup>，於電池操作時測得未經過改質的石墨氈電阻高達 134Ω，而改質後的石墨氈電阻最低降到 6Ω，做出相當大的改善。在增加了陰極面積與縮短電極距離後，降低了活化過電位，使得生物燃料電池的功率密度達到 3413 mW/m<sup>2</sup>。

針對生物陽極做掃描式電子顯微鏡分析，觀察到未經改質石墨氈的表面生長了約 2 微米厚的微生物，表面呈現部分裸露的狀態，而 AT-NH 石墨氈則是完整的覆蓋了約 2.5 微米厚的微生物。最後在生物陽極的循環伏安法掃描中，觀察到微生物的血紅素蛋白氧化、還原峰，與材料的活化面積變化。本研究成功實行了高電化學表現的生物燃料電池，同時達到高功率、高效率與高穩定性，證實了低成本生物燃料電池的可行性，並對生物燃料電池陽極材料提供新的研究方向。

## 參考文獻

1. 陳國帝, 白明德, 韓忠正, 吳劭易, 盧智芬, 楊慧筠, 盧文章, and 萬皓鵬, 微生物燃料電池技術處理應用於廢水廢棄物處理與能源化. *Journal of Solar and New Energy*, 2016. **18**: p. 3-9.
2. Gude, V.G., *Energy and Water Autarky of Wastewater Treatment and Power Generation Systems*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2015. **45**: p. 52-68.
3. Shizas, I., and D.M. Bagley, *Experimental Determination of Energy Content of Unknown Organics in Municipal Wastewater Streams*. *J. Energy engin.*, 2004. **130**: p. 45-53.
4. Zhang, Q., J. Hu, and D.J. Lee, *Microbial Fuel Cells as Pollutant Treatment Units: Research Updates*. *Bioresour Technol*, 2016. **217**: p. 121-128.
5. Fan, Y., E. Sharbrough, and H. Liu, *Quantification of the Internal Resistance Distribution of Microbial Fuel Cells*. *Environ Sci Technol*, 2008. **42**: p. 8101-8107.
6. Potter, M.C., *Electrical Effects Accompanying the Decomposition of Organic Compounds*. Royal Society, 1911. **84**: p. 260-276.
7. Chong, S., T.K. Sen, A. Kayaalp, and H.M. Ang, *The Performance Enhancements of Upflow Anaerobic Sludge Blanket (Uasb) Reactors for Domestic Sludge Treatment--a State-of-the-Art Review*. *Water Res*, 2012. **46**(11): p. 3434-3470.
8. Bennetto, H.P., M.E. Dew, and J.L. Stirling, *Rates of Reduction of Phenothiazine 'Redox' Dyes by E. Coli*. *Chem. Ind*, 1981. **7**: p. 776-778.
9. Park, D.H., M. Laivenieks, M.V. Guettler, M.K. Jain, and J.G. Zeikus, *Microbial Utilization of Electrically Reduced Neutral Red as the Sole Electron Donor for Growth and Metabolite Production*. *Appl Environ Microbiol*, 1999. **65**: p. 2912-2917.
10. Schröder, U., J. Nießen, and F. Scholz, *A Generation of Microbial Fuel Cells with Current Outputs Boosted by More Than One Order of Magnitude*. *Angewandte Chemie International Edition*, 2003. **42**(25): p. 2880-2883.
11. Park, D.H., and J.G. Zeikus, *Electricity Generation in Microbial Fuel Cells Using Neutral Red as an Electronophore*. *Appl Environ Microbiol*, 2000. **66**: p. 1292-1297.
12. Bond, D.R., D.E. Holmes, L.M. Tender, and D.R. Lovley, *Electrode-Reducing Microorganisms That Harvest Energy from Marine Sediments*. *Science*, 2002. **295**(5554): p. 483-485.
13. Li, D., *Surface Effects of Monolayer-Protected Gold Nanoparticles on the Redox Reactions between Ferricyanide and Thiosulfate*. *Science in China Series B*, 2005. **48**(5): p. 424.
14. Rabaey, K., and W. Verstraete, *Microbial Fuel Cells: Novel Biotechnology for*

- Energy Generation*. Trends Biotechnol, 2005. **23**(6): p. 291-298.
15. Grzebyk, M., and G. Pożniak, *Microbial Fuel Cells (Mfcs) with Interpolymer Cation Exchange Membranes*. Separation and Purification Technology, 2005. **41**(3): p. 321-328.
  16. Mohan, Y., S. Manojmuthukumar, and D. Das, *Electricity Generation Using Microbial Fuel Cells*. International Journal of Hydrogen Energy, 2008. **33**(1): p. 423-426.
  17. Liu, X., M. Hao, M. Feng, L. Zhang, Y. Zhao, X. Du, and G. Wang, *A One-Compartment Direct Glucose Alkaline Fuel Cell with Methyl Viologen as Electron Mediator*. Applied Energy, 2013. **106**: p. 176-183.
  18. Kim, B.H., D.H. Park, P.K. Shin, I.S. Chang, and H.J. KIM, *Mediator-Less Biofuel Cell*. Patent 5976719, 1999.
  19. Rabaey, K., N. Boon, S.D. Siciliano, M. Verhaege, and W. Verstraete, *Biofuel Cells Select for Microbial Consortia That Self-Mediate Electron Transfer*. Appl Environ Microbiol, 2004. **70**(9): p. 5373-5382.
  20. Rabaey, K., N. Boon, M. Hofte, and W. Verstraete, *Microbial Phenazine Production Enhances Electron Transfer in Biofuel Cells*. Environ. Sci. Technol., 2005. **39**: p. 3401-3408.
  21. Logan, B.E., and H. Liu, *Electricity Generation Using an Air-Cathode Single Chamber Microbial Fuel Cell in the Presence and Absence of a Proton Exchange Membrane*. Environ. Sci. Technol., 2004. **38**: p. 4040-4046.
  22. Jang, J.K., T.H. Pham, I.S. Chang, K.H. Kang, H. Moon, K.S. Cho, and B.H. Kim, *Construction and Operation of a Novel Mediator- and Membrane-Less Microbial Fuel Cell*. Process Biochemistry, 2004. **39**(8): p. 1007-1012.
  23. Zhang, C., P. Liang, Y. Jiang, and X. Huang, *Enhanced Power Generation of Microbial Fuel Cell Using Manganese Dioxide-Coated Anode in Flow-through Mode*. Journal of Power Sources, 2015. **273**: p. 580-583.
  24. Santoro, C., I. Ieropoulos, J. Greenman, P. Cristiani, T. Vadas, A. Mackay, and B. Li, *Power Generation and Contaminant Removal in Single Chamber Microbial Fuel Cells (Scmfcs) Treating Human Urine*. International Journal of Hydrogen Energy, 2013. **38**(26): p. 11543-11551.
  25. Ieropoulos, I.A., P. Ledezma, A. Stinchcombe, G. Papaharalabos, C. Melhuish, and J. Greenman, *Waste to Real Energy: The First Mfc Powered Mobile Phone*. Phys Chem Chem Phys, 2013. **15**(37): p. 15312-15316.
  26. Walter, X.A., A. Stinchcombe, J. Greenman, and I. Ieropoulos, *Urine Transduction to Usable Energy: A Modular Mfc Approach for Smartphone and Remote System Charging*. Applied Energy, 2017. **192**: p. 575-581.
  27. Leonardo, M.R., V. Dailly, and D.P. Clark, *Role of Nad in Regulating the Adhe Gene of Escherichia Coli*. Bacteriol, 1996. **178**: p. 6013-6018.
  28. Tartakovshy, B., and S.R. Guiot, *A Comparison of Air and Hydrogen Peroxide Oxygenated Microbial Fuel Cell Reactors*. Biotechnol. Prog, 2006. **22**: p. 241-

- 246.
29. Oh, S.E., and B.E. Logan, *Proton Exchange Membrane and Electrode Surface Areas as Factors That Affect Power Generation in Microbial Fuel Cells*. Appl Microbiol Biotechnol, 2006. **70**(2): p. 162-169.
  30. Santoro, C., A.G. Agrios, B. Li, and P. Cristiani, *The Correlation of the Anodic and Cathodic Open Circuit Potential (Ocp) and Power Generation in Microbial Fuel Cells (Mfcs)*. 2012: p. 45-53.
  31. Logan, B.E., H.V. Hamelers, R. Rozendal, U. Schroder, J. Keller, S. FRreguia, W. Verstraete, P. Aelterman, S. FRreguia, and K. Rabaey, *Microbial Fuel Cells: Methodology and Technology*. Environ Sci Technol, 2006. **40**: p. 5181-5192.
  32. Min, B., and B.E. Logan, *Continuous Electricity Generation from Domestic Wastewater and Organic Substrates in a Flat Plate Microbial Fuel Cell*. environ Sci Technol, 2004. **38**: p. 5809-5814.
  33. Logan, B.E., S. Cheng, V. Watson, and G. Estadt, *Graphite Fiber Brush Anodes for Increased Power Production in Air-Cathode Microbial Fuel Cells*. environ Sci Technol, 2007. **41**: p. 3341-3346.
  34. KIM, H.J., H.S. Park, M.S. Hyun, I.S. Chang, M. Kim, and B.H. Kim, *A Mediator-Less Microbial Fuel Cell Using a Metal Reducing Bacterium, Shewanella Putrefaciens*. Enzyme and Microbial Technology, 2002. **30**: p. 145-152.
  35. Chaudhuri, S.K., and D.R. Lovley, *Electricity Generation by Direct Oxidation of Glucose in Mediatorless Microbial Fuel Cells*. Nat Biotechnol, 2003. **21**(10): p. 1229-1232.
  36. Bond, D.R., and D.R. Lovley, *Electricity Production by Geobacter Sulfurreducens Attached to Electrodes*. Applied and Environmental Microbiology, 2003. **69**(3): p. 1548-1555.
  37. Liu, Y., F. Harnisch, K. Fricke, U. Schroder, V. Climent, and J.M. Feliu, *The Study of Electrochemically Active Microbial Biofilms on Different Carbon-Based Anode Materials in Microbial Fuel Cells*. Biosens Bioelectron, 2010. **25**(9): p. 2167-2171.
  38. Gorby, Y., and T.J. Beveridge, *Composition, Reactivity, and Regulation of Composition, Reactivity, and Regulation of Extracellular Extracellular Metal-Reducing Structures Metal-Reducing Structures (Nanowires) Produced by (Nanowires) Produced by Dissimilatory Dissimilatory Metal Reducing Bacteria Reducing Bacteria*. Warrenton VA, 2005.
  39. Reguera, G., K.D. McCarthy, T. Mehta, J.S. Nicoll, M.T. Tuominen, and D.R. Lovley, *Extracellular Electron Transfer Via Microbial Nanowires*. Nature, 2005. **435**(7045): p. 1098-1101.
  40. Lv, Z., D. Xie, X. Yue, C. Feng, and C. Wei, *Ruthenium Oxide-Coated Carbon Felt Electrode: A Highly Active Anode for Microbial Fuel Cell Applications*. Journal of Power Sources, 2012. **210**: p. 26-31.

41. Varanasi, J.L., A.K. Nayak, Y. Sohn, D. Pradhan, and D. Das, *Improvement of Power Generation of Microbial Fuel Cell by Integrating Tungsten Oxide Electrocatalyst with Pure or Mixed Culture Biocatalysts*. *Electrochimica Acta*, 2016. **199**: p. 154-163.
42. Pandey, P., V.N. Shinde, R.L. Deopurkar, S.P. Kale, S.A. Patil, and D. Pant, *Recent Advances in the Use of Different Substrates in Microbial Fuel Cells toward Wastewater Treatment and Simultaneous Energy Recovery*. *Applied Energy*, 2016. **168**: p. 706-723.
43. ElMekawy, A., S. Srikanth, S. Bajracharya, H.M. Hegab, P.S. Nigam, A. Singh, S.V. Mohan, and D. Pant, *Food and Agricultural Wastes as Substrates for Bioelectrochemical System (Bes): The Synchronized Recovery of Sustainable Energy and Waste Treatment*. *Food Research International*, 2015. **73**: p. 213-225.
44. Liu, H., S. Cheng, and B.E. Logan, *Production of Electricity from Acetate or Butyrate Using a Single-Chamber Microbial Fuel Cell*. *Environ Sci Technol*, 2005. **39**: p. 658-662.
45. Oliveira, V.B., M. Simões, L.F. Melo, and A.M.F.R. Pinto, *Overview on the Developments of Microbial Fuel Cells*. *Biochemical Engineering Journal*, 2013. **73**: p. 53-64.
46. Liu, H., S. Cheng, and B.E. Logan, *Power Generation in Fed-Batch Microbial Fuel Cells as a Function of Ionic Strength, Temperature, and Reactor Configuration*. *Environ Sci Technol*, 2005. **39**: p. 5488-5493.
47. Martin, E., O. Savadogo, S.R. Guiot, and B. Tartakovsky, *The Influence of Operational Conditions on the Performance of a Microbial Fuel Cell Seeded with Mesophilic Anaerobic Sludge*. *Biochemical Engineering Journal*, 2010. **51**(3): p. 132-139.
48. Rismani-Yazdi, H., S.M. Carver, A.D. Christy, and O.H. Tuovinen, *Cathodic Limitations in Microbial Fuel Cells: An Overview*. *Journal of Power Sources*, 2008. **180**(2): p. 683-694.
49. Dumas, C., A. Mollica, D. Féron, R. Basséguy, L. Etcheverry, and A. Bergel, *Marine Microbial Fuel Cell: Use of Stainless Steel Electrodes as Anode and Cathode Materials*. *Electrochimica Acta*, 2007. **53**(2): p. 468-473.
50. Fraiwan, A., S.P. Adusumilli, D. Han, A.J. Steckl, D.F. Call, C.R. Westgate, and S. Choi, *Microbial Power-Generating Capabilities on Micro-/Nano-Structured Anodes in Micro-Sized Microbial Fuel Cells*. *Fuel Cells*, 2014. **14**(6): p. 801-809.
51. Hou, J., Z. Liu, S. Yang, and Y. Zhou, *Three-Dimensional Macroporous Anodes Based on Stainless Steel Fiber Felt for High-Performance Microbial Fuel Cells*. *Journal of Power Sources*, 2014. **258**: p. 204-209.
52. Ren, H., S. Pyo, J.-I. Lee, T.-J. Park, F.S. Gittleson, F.C.C. Leung, J. Kim, A.D. Taylor, H.-S. Lee, and J. Chae, *A High Power Density Miniaturized Microbial*

- Fuel Cell Having Carbon Nanotube Anodes*. Journal of Power Sources, 2015. **273**: p. 823-830.
53. Sonawane, J.M., A. Yadav, P.C. Ghosh, and S.B. Adeloju, *Recent Advances in the Development and Utilization of Modern Anode Materials for High Performance Microbial Fuel Cells*. Biosens Bioelectron, 2017. **90**: p. 558-576.
54. Chen, S., G. He, X. Hu, M. Xie, S. Wang, D. Zeng, H. Hou, and U. Schroder, *A Three-Dimensionally Ordered Macroporous Carbon Derived from a Natural Resource as Anode for Microbial Bioelectrochemical Systems*. ChemSusChem, 2012. **5**(6): p. 1059-1063.
55. Zhang, J., J. Li, D. Ye, X. Zhu, Q. Liao, and B. Zhang, *Tubular Bamboo Charcoal for Anode in Microbial Fuel Cells*. Journal of Power Sources, 2014. **272**: p. 277-282.
56. Zhang, Y., G. Mo, X. Li, W. Zhang, J. Zhang, J. Ye, X. Huang, and C. Yu, *A Graphene Modified Anode to Improve the Performance of Microbial Fuel Cells*. Journal of Power Sources, 2011. **196**(13): p. 5402-5407.
57. Zhang, C., P. Liang, X. Yang, Y. Jiang, Y. Bian, C. Chen, X. Zhang, and X. Huang, *Binder-Free Graphene and Manganese Oxide Coated Carbon Felt Anode for High-Performance Microbial Fuel Cell*. Biosens Bioelectron, 2016. **81**: p. 32-38.
58. Yuan, H., L. Deng, Y. Chen, and Y. Yuan, *Mno<sub>2</sub>/Polypyrrole/Mno<sub>2</sub> Multi-Walled-Nanotube-Modified Anode for High-Performance Microbial Fuel Cells*. Electrochimica Acta, 2016. **196**: p. 280-285.
59. Peng, X., H. Yu, X. Wang, Q. Zhou, S. Zhang, L. Geng, J. Sun, and Z. Cai, *Enhanced Performance and Capacitance Behavior of Anode by Rolling Fe<sub>3</sub>o<sub>4</sub> into Activated Carbon in Microbial Fuel Cells*. Bioresour Technol, 2012. **121**: p. 450-453.
60. Rosenbaum, M., F. Zhao, U. Schröder, and F. Scholz, *Interfacing Electrocatalysis and Biocatalysis with Tungsten Carbide: A High-Performance, Noble-Metal-Free Microbial Fuel Cell*. Angewandte Chemie, 2006. **118**(40): p. 6810-6813.
61. Wang, Y., B. Li, L. Zeng, D. Cui, X. Xiang, and W. Li, *Polyaniline/Mesoporous Tungsten Trioxide Composite as Anode Electrocatalyst for High-Performance Microbial Fuel Cells*. Biosens Bioelectron, 2013. **41**: p. 582-588.
62. Qiao, Y., S.J. Bao, C.M. Li, X.Q. Cui, Z.S. Lu, and J. Guo, *Nanostructured Polyaniline/Titanium Dioxide Composite Anode for Microbial Fuel Cells*. ACS Nano, 2008. **2**(1): p. 113-119.
63. Li, C., L. Zhang, L. Ding, H. Ren, and H. Cui, *Effect of Conductive Polymers Coated Anode on the Performance of Microbial Fuel Cells (Mfcs) and Its Biodiversity Analysis*. Biosens Bioelectron, 2011. **26**(10): p. 4169-4176.
64. Yang, L., W. Deng, Y. Zhang, Y. Tan, M. Ma, and Q. Xie, *Boosting Current Generation in Microbial Fuel Cells by an Order of Magnitude by Coating an*



- Ionic Liquid Polymer on Carbon Anodes*. Biosens Bioelectron, 2017. **91**: p. 644-649.
65. Wang, X., N. Gao, Q. Zhou, H. Dong, H. Yu, and Y. Feng, *Acidic and Alkaline Pretreatments of Activated Carbon and Their Effects on the Performance of Air-Cathodes in Microbial Fuel Cells*. Bioresour Technol, 2013. **144**: p. 632-636.
66. Zhu, N., X. Chen, T. Zhang, P. Wu, P. Li, and J. Wu, *Improved Performance of Membrane Free Single-Chamber Air-Cathode Microbial Fuel Cells with Nitric Acid and Ethylenediamine Surface Modified Activated Carbon Fiber Felt Anodes*. Bioresour Technol, 2011. **102**(1): p. 422-426.
67. Saito, T., M. Mehanna, X. Wang, R.D. Cusick, Y. Feng, M.A. Hickner, and B.E. Logan, *Effect of Nitrogen Addition on the Performance of Microbial Fuel Cell Anodes*. Bioresour Technol, 2011. **102**(1): p. 395-398.
68. Feng, Y., Q. Yang, X. Wang, and B.E. Logan, *Treatment of Carbon Fiber Brush Anodes for Improving Power Generation in Air-Cathode Microbial Fuel Cells*. Journal of Power Sources, 2010. **195**(7): p. 1841-1844.
69. Erable, B., N. Duteanu, S.M.S. Kumar, Y. Feng, M.M. Ghangrekar, and K. Scott, *Nitric Acid Activation of Graphite Granules to Increase the Performance of the Non-Catalyzed Oxygen Reduction Reaction (Orr) for Mfc Applications*. Electrochemistry Communications, 2009. **11**(7): p. 1547-1549.
70. Cheng, S., and B.E. Logan, *Ammonia Treatment of Carbon Cloth Anodes to Enhance Power Generation of Microbial Fuel Cells*. Electrochemistry Communications, 2007. **9**(3): p. 492-496.
71. Wang, X., S. Cheng, Y. Feng, M.D. Merrill, and B.E. Logan, *Use of Carbon Mesh Anodes and the Effect of Different Pretreatment Methods on Power Production in Microbial Fuel Cells*. Environ Sci Technol, 2009. **43**: p. 6870-6874.
72. Li, B., J. Zhou, X. Zhou, X. Wang, B. Li, C. Santoro, M. Grattieri, S. Babanova, K. Artyushkova, P. Atanassov, and A.J. Schuler, *Surface Modification of Microbial Fuel Cells Anodes: Approaches to Practical Design*. Electrochimica Acta, 2014. **134**: p. 116-126.
73. Liu, W., S. Cheng, and J. Guo, *Anode Modification with Formic Acid: A Simple and Effective Method to Improve the Power Generation of Microbial Fuel Cells*. Applied Surface Science, 2014. **320**: p. 281-286.
74. Ghasemi, M., W.R.W. Daud, N. Mokhtarian, A. Mayahi, M. Ismail, F. Anisi, M. Sedighi, and J. Alam, *The Effect of Nitric Acid, Ethylenediamine, and Diethanolamine Modified Polyaniline Nanoparticles Anode Electrode in a Microbial Fuel Cell*. International Journal of Hydrogen Energy, 2013. **38**(22): p. 9525-9532.
75. Zhang, J., J. Li, D. Ye, X. Zhu, Q. Liao, and B. Zhang, *Enhanced Performances of Microbial Fuel Cells Using Surface-Modified Carbon Cloth Anodes: A Comparative Study*. International Journal of Hydrogen Energy, 2014. **39**(33): p.

- 19148-19155.
76. Liu, J., J. Liu, W. He, Y. Qu, N. Ren, and Y. Feng, *Enhanced Electricity Generation for Microbial Fuel Cell by Using Electrochemical Oxidation to Modify Carbon Cloth Anode*. *Journal of Power Sources*, 2014. **265**: p. 391-396.
77. Yuan, H., L. Deng, J. Tang, S. Zhou, Y. Chen, and Y. Yuan, *Facile Synthesis of MnO<sub>2</sub>/Polypyrrole/MnO<sub>2</sub> multiwalled Nanotubes as Advanced Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction*. *ChemElectroChem*, 2015. **2**(8): p. 1152-1158.
78. Fogler, H.S., *Elements of Chemical Reaction*. 1986.
79. Zhang, X.C., and A. Halme, *Modelling of a Microbial Fuel Cell Process*. *Biotechnol. Lett.*, 1995. **17**: p. 809-814.
80. Camesano, T.A., K.M. Unice, and B.E. Logan, *Blocking and Ripening of Colloids in Porous Media and Their Implications for Bacterial Transport*. *Physicochem. Eng. Aspects*, 1999. **160**: p. 291-308.
81. Salim, R.I., H. Noura, M. Nabag, and A. Fardoun, *Modeling and Temperature Analysis of the Nexa 1.2 Kw Fuel Cell System*. *Journal of Fuel Cell Science and Technology*, 2015. **12**(6): p. 061006.
82. Hou, J., Z. Liu, and P. Zhang, *A New Method for Fabrication of Graphene/Polyaniline Nanocomplex Modified Microbial Fuel Cell Anodes*. *Journal of Power Sources*, 2013. **224**: p. 139-144.
83. Zhou, Y., Z. Liu, J. How, S. Yang, Y. LI, and W. Qiu, *Microbial Fuel Cell Anode Modified by Chemical Oxidation*. *CIESC Journal*, 2015. **66**: p. 1171-1177.