

海底微生物燃料电池碳毡阴极氨气改性及其电化学性能

李 佳^a, 李 洋^a, 毛楚儒^b, 赵鸿浩^a, 郝耀康^a, 侯少鑫^a, 宰学荣^b, 付玉彬^a

(中国海洋大学 a.材料科学与工程学院; b.化学化工学院, 山东 青岛 266100)

摘 要:在不同温度(650 ℃、800 ℃、950 ℃)下对碳毡阴极进行氨气热处理,比较改性前后海底微生物燃料电池(MSMFCs)阴极的电化学性能。其中950 ℃改性阴极的电容密度(172.53 F/cm²)是Blank组的3.03倍,交换电流密度是空白组的1.53倍,说明950 ℃氨气改性后阴极的抗极化能力更高;电荷转移电阻(34.09 Ω)为Blank(90.96 Ω)组的0.37倍,输出功率密度(569 mW/m²)为Blank组(337 mW/m²)的1.69倍。故950 ℃氨气处理碳毡阴极具有最佳的氧还原反应速率。

关键词:海底微生物燃料电池;氨气热处理;氮掺杂阴极;电化学性能;电池性能

中图分类号:TM911

文献标识码:A

Ammonia Modification of Carbon Felt Cathode of Marine Sediment Microbial Fuel Cell and its Electrochemical Performance

LI Jia^a, LI Yang^a, MAO Churu^b, ZHAO Honghao^a, HAO Yaokang^a,
HOU Shaoxin^a, ZAI Xuerong^b, FU Yubin^a

(a. School of Materials Science and Engineering; b. College of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China)

Abstract: The carbon felt cathodes are subjected to ammonia heat treatment at different temperatures (650 ℃, 800 ℃ and 950 ℃) to investigate the electrochemical performances of the cathodes in marine sediment microbial fuel cells (MSMFCs) before and after modification. The capacitance density (172.53 F/cm²) of the cathodes modified at 950 ℃ is 3.03 times of that of the blank group, and its exchange current density 1.53 times of that of the blank group, indicating that its anti-polarization ability is improved by modification. Meanwhile its charge transfer resistance (34.09 Ω) is 0.37 times of that (90.96 Ω) of the blank group, its output power (569 mW/m²) is 1.69 times of (337 mW/m²) that of the blank group. According to the results, the 950 ℃ ammonia gas modified carbon felt cathode has the best oxygen reduction reaction (ORR) rate.

Keywords: marine sediment microbial fuel cell; ammonia heat treatment; nitrogen-doped cathode; electrochemical performance; battery performance

海底微生物燃料电池(marine sediment microbial fuel cells, MSMFCs),是一种创新型、生态友好型的可持续供电新生物能源形式。MSMFCs通过细菌氧化有机物或无机物产生电子,并且所产生的电子被电极收集并由外部电路循环;同时,通过阴极界面的电子与溶解的氧气和水结合形成氢氧化物^[1],进而将有机质的化学

能转化为电能,长期稳定持续发电,服务于水下仪器长期电源,以期作为海底长期电源驱动传感器运行^[2]。

影响MSMFCs性能的因素主要有阳极微生物总产电量、电子迁移速率、阴极氧还原反应(oxygen reduction reaction, ORR)速率及电池结构内阻等^[3-4]。其中氧气在阴极材料上的还原电位

收稿日期:2020-01-18

作者简介:李佳,女,硕士研究生,主要从事海洋新能源材料改性和电化学性能研究。E-mail:15666137701@163.com。

较高,导致氧气还原利用率较低;且在深海环境下,海水流速较低,溶解氧浓度处于较低水平^[5]。故阴极材料表面更加需要负载催化剂以提高 ORR 速率。

阴极催化剂是阴极改性方法的焦点,常用的阴极催化表面负载铁、银、铂、钴和锰及其相关金属复合物,提高反应活性^[6]。近年来人们开发了碳基氮掺杂阴极材料,以提高氧还原反应速率^[7],常用的氮源有尿素、双氰胺、三聚氰胺、聚苯胺和聚乙烯亚胺等。其中氨气改性作为较为常见的氮掺杂改性方法,已经应用于制作多种碳电极及电容器材料。Fanny 等人使用氨气、甲烷气体、氨气和甲烷的混合气体,在炭黑上掺杂氮元素,证明氮含量越高,氧还原的催化活性越高^[8]。Geng 等人在氨气和氩气混合高温加热获得氮掺杂石墨烯,ORR 初始电位由 0.046 V 升高到 0.308 V,说明 N-石墨烯的 ORR 活性强烈依赖于热处理温度^[9]。Li 等人利用 NH₃ 制备的高性能 Fe/N 掺杂石墨烯用于氧还原反应,扩散极限电流密度增大为 5.05 mA/cm²^[10]。Jaouen 等人用 NH₃ 作为氮源,提高了 M-N/C 的 ORR 催化活性,说明氮化的石墨具有还原氧的活性^[11]。

以上研究主要集中于空气燃料电池,还未应用于海洋环境下 MSMFCs 碳阴极。因此,本实验选取在 650 ℃、800 ℃、950 ℃ 三种温度下氨气处理的石墨碳纤维碳毡,制备出结构氮掺杂改性阴极,研究其输出功率输出和动力学活性。

1 实验

1.1 阴极改性

取 6 cm×6 cm 的石墨碳纤维毡,经丙酮和乙醇浸泡超声处理后,置于管式炉中,在氨气和氮气混合气氛下分别加热至 650 ℃、800 ℃ 和 950 ℃,保温 2 h,升温速率为 2 ℃/min。热处理完成后,用 30 cm 的钛丝连接,制成阴极。电极标记如下:空白样记为 Blank;不同温度的热处理样品分别记为 650 ℃、800 ℃、950 ℃。

1.2 海底微生物燃料电池构建

将用钛丝连接好,并固定在盛有海水溶液的桶中的碳毡作为阴极;在直径 2 m、高度 1.5 m 的

大水槽中装入海泥,埋入表面积足够大的碳纤维刷作为阳极;用盐桥将阴阳两极连接起来,外电路接有定值为 5 kΩ 的电阻。

2 测试方法

2.1 阴极材料表征

傅立叶变换红外 (FTIR) 光谱使用 Nicolet 8700 红外光谱仪 (日本日立公司) 得到,样品采用 KBr 压片处理;使用扫描电子显微镜 (SEM) (S4800, 日本 Hitachi 公司),对样品从低倍到高倍进行区域定位分析;使用接触角测试仪 (SL150, 美国科诺工业有限公司) 在样品上加一滴小液滴,测量在固体表面上的固-液-气三相交界点处由其气-液界面和固-液界面两切线把液相夹在其中时所形成的接触角。

2.2 阴极电化学测试

通过电化学工作站 (LK2005B, 天津兰力科化学电子高技术有限公司) 测试改性阴极碳毡的循环伏安曲线 (CV)、塔菲尔曲线 (Tafel) 和电化学阻抗谱 (EIS)。测试采用三电极体系,工作电极为碳毡阴极,辅助电极为铂片电极 (30 mm×30 mm, 上海越磁电子科技有限公司, GB/T 5977-2010), 参比电极为饱和甘汞电极 (江苏江分电分析仪器有限公司)。扫描范围:循环伏安 0~600 mV, 塔菲尔开路电位 ±200 mV, 扫描速率均 1 mV/s; 电化学阻抗测试的正弦波幅 ±5 mV, 频率范围 10 mHz~20 kHz。

2.3 电池性能测试

待阴极电势趋于稳定后,改变外接电阻箱阻值测量 MSMFCs 的电流和电压,并由此计算 MSMFCs 的输出功率。采用数字万用表 (东莞华仪仪表科技有限公司) 测量 MSMFCs 两端的长期输出电压,每日均在相同时间测量。

3 结果与讨论

3.1 阴极表面结构和特征分析

3.1.1 傅立叶红外光谱分析阴极材料表面官能团

由图 1 可以看出,经氨气处理后,三种改性碳毡均在 3668 cm^{-1} 、 3300 cm^{-1} 、 3117 cm^{-1} 出现 N—H 吸收峰,在 2824 cm^{-1} 左右出现 —NH_4^+ 的倍频谱带; 3005 cm^{-1} 处有 C—H 伸缩振动, 1543 cm^{-1} 处和 1424 cm^{-1} 处存在吡啶、吡咯伸缩振动峰;在 1211 cm^{-1} 出现了 C—N 伸缩振动峰,可能为胺类,这与文献相关结果一致^[12]。

3.1.2 表面形貌分析

如图 2 所示,空白碳毡(图 2(a))的表面有杂质和沟槽存在,沟槽较浅,宽度约 $5\text{ }\mu\text{m}$;从图 2(b)、2(c)、2(d) 可知,经过氨气高温热处理后,碳纤维沟槽会渐次加深,比表面积增大;当经 $950\text{ }^\circ\text{C}$ 处理后,碳纤维表面有龟裂状裂纹,说明经氨气处理后的碳纤维表面发生改变。

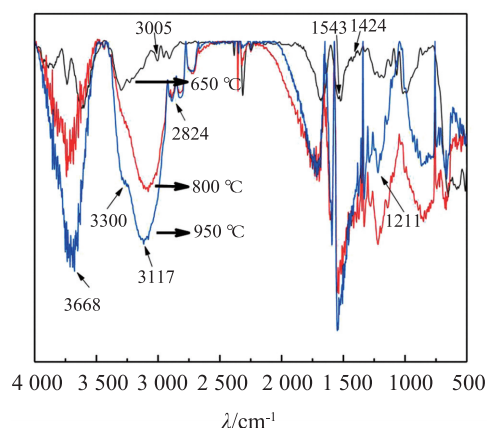
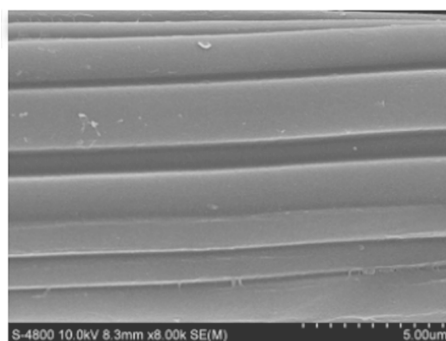
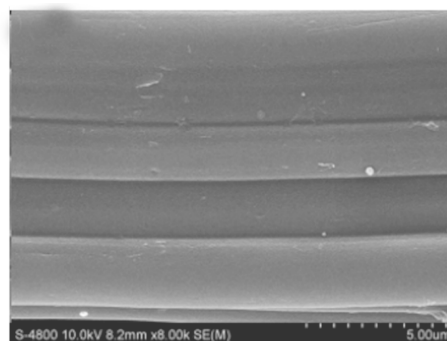


图 1 不同温度下氨气处理碳纤维红外光谱

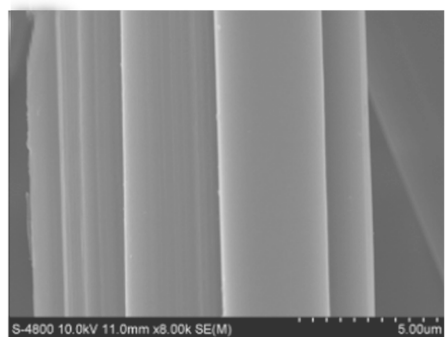
Fig.1 Infrared spectrum of carbon fiber treated by ammonia gas at different temperatures



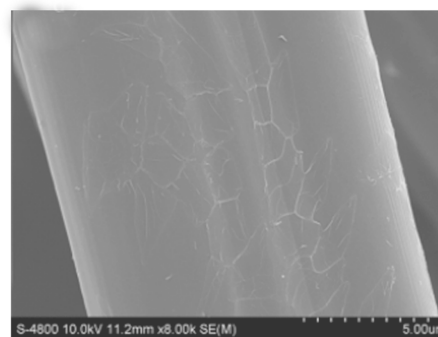
(a) Blank



(b) $650\text{ }^\circ\text{C}$



(c) $800\text{ }^\circ\text{C}$



(d) $950\text{ }^\circ\text{C}$

图 2 改性前后阴极表面形貌

Fig.2 The surface morphologies of modified and unmodified cathodes

3.1.3 阴极表面润湿性测试

如图 3 和表 1 所示, $650\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理后碳毡接触角变小, $950\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理后碳毡的接触角最小,其润湿性最好,说明随着温度的继续升高,碳纤

维表面有新的含氮官能团生成(如胺类、石墨型氮等),新官能团的产生使碳纤维表面润湿性增强^[16]。 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理后碳毡的接触角变大,是因为在 $650\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$ 的加热过程中,氮原子含量有

所下降所致^[8-9]。由于改性阴极整体 N/C 较小,

故氨气改性碳纤维表面润湿性均提升范围不大。

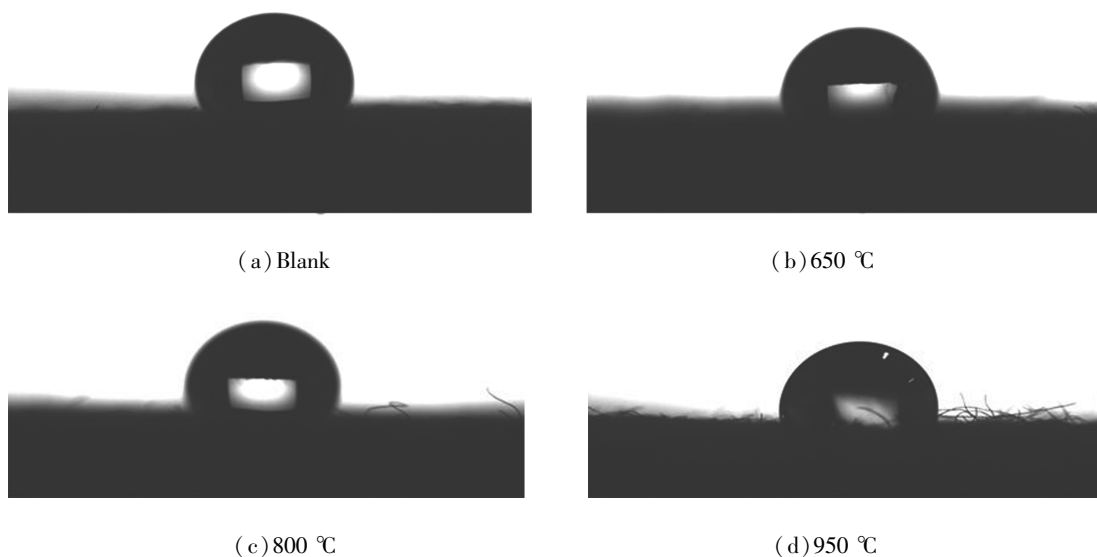


图3 不同阴极的接触角

Fig.3 Contact angles of different cathodes

表1 不同改性阴极的接触角数值

Table 1 Contact angle values of different modified cathodes

| 电极 | 接触角 |
|-------|--------|
| Blank | 118° |
| 650℃ | 106° |
| 800℃ | 113.7° |
| 950℃ | 95.8° |

3.2 电化学性能

3.2.1 循环伏安曲线

图4和表2所示是阴极循环伏安测试(CV)结果。650℃、800℃和950℃样品的电容密度分别为121.37 F/cm²、155.22 F/cm²、172.53 F/cm²。从图4和表2中可以看出,950℃的电容最大,可能是由于温度的升高,石墨型氮的含量增加,表面活性基团的含量增加,电极的离子吸附能力增强,电容增大。

3.2.2 塔菲尔曲线

图5和表3是阴极的塔菲尔曲线及其测试结果。将氨气改性后,650℃、800℃和950℃样品的交换电流密度分别为 1.39×10^{-4} mA/cm²、 1.41×10^{-4} mA/cm²、 1.21×10^{-4} mA/cm²,均优于同组Blank的(0.91×10^{-4} mA/cm²)。阴极交换电流

密度大小代表阴极上的电子转移动力学活性(K_A),氨气处理后碳毡电子转移动力学活性均有所提高,氮元素的存在可以促进ORR的发生。

表2 不同阴极的 CV 曲线参数

Table 2 CV curve parameters of different cathodes

| 电极 | S/(V · mA) | C/(F/cm ²) |
|-------|------------|------------------------|
| Blank | 4.50 | 56.84 |
| 650℃ | 9.61 | 121.37 |
| 800℃ | 12.29 | 155.22 |
| 950℃ | 13.66 | 172.53 |

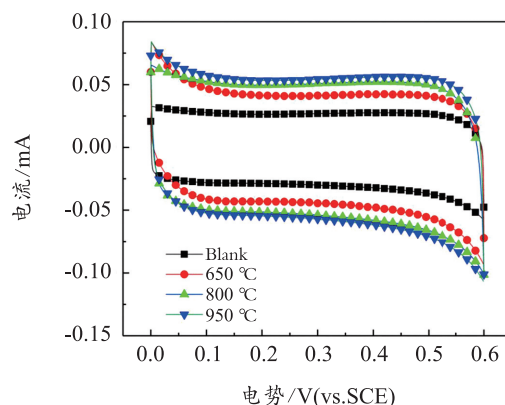


图4 不同阴极的 CV 曲线

Fig.4 CV curves of different cathodes

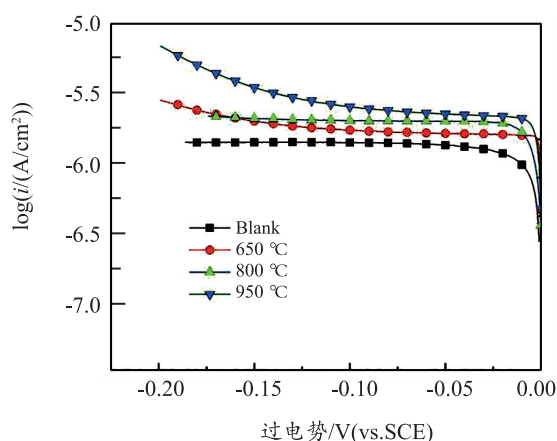


图 5 不同阴极的 Tafel 曲线

Fig.5 Tafel curves for different cathodes

表 3 不同阴极的交换电流密度和相对动力学活性

Table 3 Exchange current density and relative kinetic activity of different cathodes

| 电极 | OCP/V | $i_0/(\times 10^{-4} \text{ mA/cm}^2)$ | K_A 倍数 |
|-------|-------|--|----------|
| Blank | 0.346 | 0.91 | 1.00 |
| 650°C | 0.119 | 1.39 | 1.33 |
| 800°C | 0.187 | 1.41 | 1.59 |
| 950°C | 0.189 | 1.21 | 1.53 |

3.2.3 极化曲线

电极极化是指当电路中有电流通过时,电极电势偏离平衡状态的现象。偏离程度越大,极化程度就越大,理想的电极不会极化或极化程度很小。本实验将碳毡阴极与大阳极(认为不受极化影响)用盐桥相连接,组成电池,然后通过改变串联电阻箱的阻值,改变电阻箱两边电压。图 6 所示为不同阴极的极化曲线,950 °C 阴极的斜率最低,其抗极化性能最好,说明石墨型氮的存在增强了碳纤维的表面活性,阴极碳毡接受电子的能力增强,导电能力增强,抗极化能力进一步增强。

3.2.4 电化学阻抗谱

使用 Zview 拟合软件对 EIS 测试结果进行拟合,得到其拟合曲线和等效电路图(图 7),拟合后的数据见表 4。拟合结果显示,与空白组相比电极表面经氨气改性后欧姆电阻(W_R)减小。950 °C 的电荷转移电阻(R_{ct})为 Blank 的 0.37 倍,650 °C 和 800 °C 的电荷转移电阻有所增加,可能是由于氨气改性阴极表面发生改变,阻碍电荷转移;950 °C 的电荷转移电阻要远小于 Blank 和

其它改性样的,显示出 950 °C 氨气改性更有利于电荷转移,阴极反应速率加快。

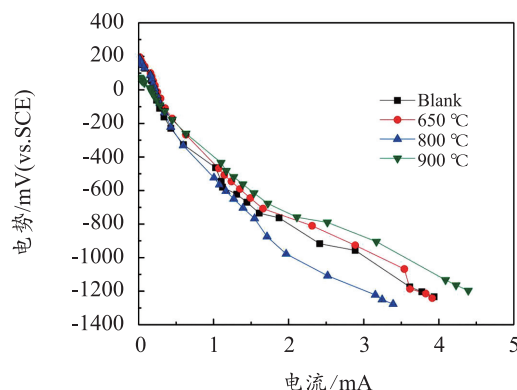
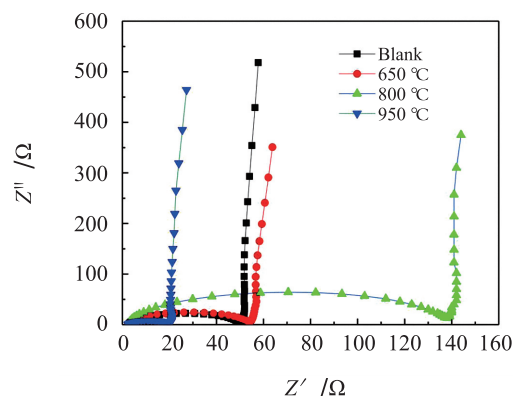
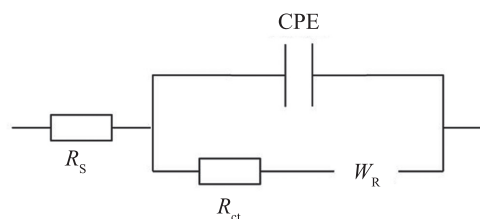


图 6 不同阴极的极化曲线

Fig.6 Polarization curves of different cathodes



(a) 拟合曲线



(b) 等效电路图

图 7 不同阴极的 EIS 测试拟合曲线和等效电路图

Fig.7 EIS test fit curve and equivalent circuit diagram for different cathodes

氮原子引入碳材料的化学结构会改变碳材料的性质,生成结构氮,提高了碳纤维的电导率^[13]。说明在碳纤维中添加氮元素,相当于 ORR 的催化剂,有利于 ORR 的进行^[14]。

3.3 电池性能

3.3.1 电池功率密度曲线

由图 8 可知,在饱和溶解氧条件下,Blank、

650 ℃、800 ℃和950 ℃各阴极的输出功率密度分别为 337 mW/m²、554 mW/m²、477 mW/m²、569 mW/m²,最大输出功率密度为950 ℃处理后的阴极,是 Blank 的 1.69 倍。说明氮元素的引入有利于催化 ORR 的进行,提高 MSMFCs 的产电性能,从而提高了输出功率。

表4 EIS 测试拟合结果

Table 4 EIS test fitting results

| 参数 | Blank | 650℃ | 800℃ | 950℃ |
|---|-------|--------|--------|--------|
| R_s/Ω | 1.676 | 1.707 | 2.165 | 1.549 |
| $CPE-1-T/(\times 10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-2} \text{s}^{-n})$ | 12.79 | 12.813 | 12.347 | 12.896 |
| $CPE-1-P/\times 10^{-2}$ | 94.29 | 94.00 | 94.05 | 94.02 |
| R_{ct}/Ω | 90.96 | 128 | 107.7 | 34.09 |
| W_R/Ω | 10.47 | 0.1640 | 0.1680 | 0.124 |

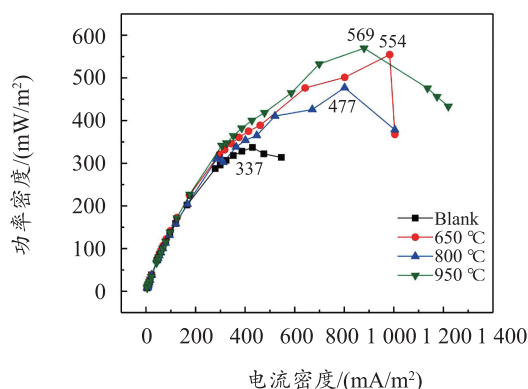


图8 不同电池功率曲线

Fig.8 Power curves of different batteries

4 机理分析

氨气热处理反应机理如图9所示。有关文献 XPS 测试结果表明,在氨气气氛中,经 650 ℃处理的碳纤维表面含氮官能团主要为吡啶和吡咯,含氮量为 5.0%;温度升高至 800 ℃含氮量下降 1.3%,吡啶氮含量减少,吡咯氮含量增加;950 ℃形成石墨型氮及稳定的胺类,氮含量升高至 5.7%^[15-16]。氮诱导的电荷离域作用可以将 O₂ 的化学吸附模式从碳纤维表面常见的端吸附 (Pauling 模型)更改为侧吸附 (Yeager 型)^[17],平

行双原子吸附可有效削弱 O-O 键,从而促进阴极碳毡上的 ORR 反应;氮原子的引入使碳原子的电子结构发生改变,氮含量和含氮官能团的改变使碳纤维的电化学活性得到不同程度的提高^[18]。吡啶氮和石墨型氮推动 ORR 反应进行^[19]。800 ℃时,吡啶和吡咯含量发生一定改变,导致 800 ℃时相对动力学活性最佳^[16];但在 800 ℃时氮原子总含量明显减少,故导致其它电化学性能及电池性能最差。因此,经 950 ℃氨气热处理后,碳毡阴极的产电性能最佳。

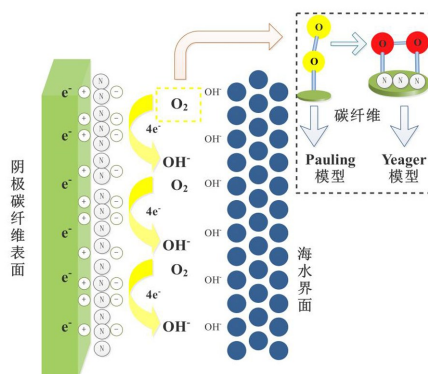


图9 氮掺杂碳纤维阴极产电机理图

Fig.9 Schematic diagram of nitrogen-doped cathode electricity generation mechanism

5 结论

氨气热处理碳毡阴极电化学性能均显著提高,表现在 950℃改性阴极电容密度 (172.53 F/cm²) 最大,是 Blank 的 3.03 倍,交换电流密度是 Blank 的 1.53 倍,电荷转移电阻 (14.85 Ω) 为 Blank 的 0.37 倍,输出功率密度 (569 mW/m²) 为 Blank (337 mW/m²) 的 1.69 倍。950 ℃改性样掺杂氮原子作为活性位点,增加了阴极表面溶解氧分子的还原能力,有利于 ORR 反应的正向进行。阴极碳毡氨气改性制备方法简单,材料廉价易得,为进一步开展该类改性阴极在不同溶解氧条件下的电化学性能提供了新思路,为深海低溶解氧条件下阴极设计奠定了基础。

参考文献:

- [1] MAHMOUD M S, WEN B, SU Z H, et al. Parameters influencing power generation in eco-friendly mi-

- crobial fuel cells[J]. Paper and Biomaterials, 2018, 3(1):10-16.
- [2] ZHOU C Y, FU Y B. Structure design and performance comparison of large-scale marine sediment microbial fuel cells in lab and real sea as power source to drive monitoring instruments for long-term work[J]. Ionics, 2018, 24(3):97-805.
- [3] 倪红军, 卓露, 汪兴兴, 等. 微生物燃料电池阳极材料的研究进展[J]. 电源技术, 2019, 43(3):174-177.
- [4] CHENG S, LIU H, LOGAN B E, et al. Increased performance of single-chamber microbial fuel cells using an improved cathode structure[J]. Electrochemistry Communications, 2006, 8(3):489-494.
- [5] 桑林. 十八所研发出超高比能量锂-海水溶解氧电池[J]. 电源技术, 2014(12):11-12.
- [6] SANTORO C, KODALI M, HERRERA S, et al. Power generation in microbial fuel cells using platinum group metal-free cathode catalyst: Effect of the catalyst loading on performance and costs[J]. Journal of Power Sources, 2018, 378:169-175.
- [7] WANG D L, HU J P, YANG J K, et al. Fe and N co-doped carbon derived from melamine resin capsuled biomass as efficient oxygen reduction catalyst for air-cathode microbial fuel cells[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2020, 4(45):3163-3175.
- [8] FANNY C, FRÉDÉRIC J, STÉPHANE R, et al. Fe/N/C non-precious catalysts for PEM fuel cells: influence of the structural parameters of pristine commercial carbon blacks on their activity for oxygen reduction[J]. Electrochimica Acta, 2007, 53(6):2925-2938.
- [9] GENG D, YING C, CHEN Y, et al. High oxygen-reduction activity and durability of nitrogen-doped graphene[J]. Energy & Environmental Science, 2011, 4(3):760-764.
- [10] LI X, ZHANG B W, YAN X M, et al. Fe, N-doped graphene prepared by NH₃ plasma with a high performance for oxygen reduction reaction[J]. Catalysis Today, 2019(337):97-101.
- [11] JAOUEN F, CHARRETEUR F, DODELET J P. Fe-based catalysts for oxygen reduction in PEMFC importance of the disordered phase of the carbon support[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2006, 153(4):689-698.
- [12] ZAWADZKI J, WINIEWSKI M. In situ characterization of interaction of ammonia with carbon surface in oxygen atmosphere[J]. 2003, 41(12):2257-2267.
- [13] SEREDYCH M, HULICOVA-JURCAKOVA D, LU G Q, et al. Surface functional groups of carbons and the effects of their chemical character, density and accessibility to ions on electrochemical performance[J]. Carbon, 2008, 46(11):1475-1488.
- [14] WU S J, HE W H, YANG W L, et al. Combined carbon mesh and small graphite fiber brush anodes to enhance and stabilize power generation in microbial fuel cells treating domestic wastewater[J]. Journal of Power Sources, 2017(356):348-355.
- [15] SEREDYCH M, HULICOVA-JURCAKOVA D, LU G Q, et al. Surface functional groups of carbons and the effects of their chemical character, density and accessibility to ions on electrochemical performance[J]. Carbon, 2008, 46(11):1475-1488.
- [16] 段智为. 含氮硅烷偶联剂及单氨分子改性碳纤维电场电极制备及其电化性能研究[D]. 青岛:中国海洋大学, 2018.
- [17] GONG K, DU F, XIA Z, et al. Nitrogen-doped carbon nanotube arrays with high electrocatalytic activity for oxygen reduction[J]. Science, 2009, 323(5915):760-764.
- [18] ZHOU C, KONG J, YENILMEZ E, et al. Modulated chemical doping of individual carbon nanotubes.[J]. Science, 2000, 290:1552-1555.
- [19] LIU J, SONG P, RUAN M, et al. Catalytic properties of graphitic and pyridinic nitrogen doped on carbon black for oxygen reduction reaction[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2016, 37(7):1119-1126.