

УВЕЛИЧАВАНЕ НА ПРОИЗВОДИТЕЛНОСТТА НА МИКРОБИОЛОГИЧНА ГОРИВНА КЛЕТКА ЧРЕЗ ИЗПОЛЗВАНЕ НА МОДИФИЦИРАНИ ВЪЗДУШНИ КАТОДИ

Благовеста Мидюрова¹, Александър Димитров¹
¹Университет „Проф. д-р Асен Златаров”

AUGMENTATION OF MICROBIAL FUEL CELL PERFORMANCE USING MODIFIED AIR CATHODES

Blagovesta Midyurova¹, Aleksandar Dimitrov²
¹Prof. D-r Asen Zlatarov University

Abstract

In the present work, simultaneous power generation and wastewater treatment in the single chamber air cathode microbial fuel cell (MFC) have been enhanced by introducing modified electrode as an efficient air cathode. The performance of the air cathode was evaluated by cyclic voltammetry (CV) analysis. Determined is the operating stability of the cell with the carbon brush (anode) and modified air cathodes by measuring the voltage and permanganate oxidation (PO) in the experiment.

The MFC with the modified air cathode VITO/PANI achieved a maximum voltage of about 53.3mV, which is comparatively higher than air cathode VITO (45.7mV). The final results for removal of organic compounds in MFC are from 451.34mgO₂/L to 85.23 - 96.67mgO₂/L for both air cathodes. These results revealed the potential of modified air cathode VITO/PANI to be used in MFC.

Keywords: Microbial Fuel Cell, Air cathode, Wastewater

ВЪВЕДЕНИЕ

Екологичните биотехнологии в последните години имат значителна роля при пречистването на води, утилизацията на отпадъчни потоци, редукцията на някои метални йони и др. [1, 2]. Първоначално интересът в тази област е насочен предимно към двукамерните биоелектрохимични системи разделени с протон-обменна мембрана. В следствие тези експерименти са заменени с асамблирането на мембрана и електрод с цел намаляване на вътрешното съпротивление в клетката и оптимизирането на процесите [3].

В последните години се наблюдава тенденция за използване на различни конструкции и дизайн на микробиологични горивни клетки (МГК), с което се цели да се увеличи ефекта на пречистване на отпадъчни флуиди и добива на енергия. Сериозно предизвикателство пред учените е създаването на биоелектрохимични системи с въз-

душен катод [4, 5], анализиране на влиянието на различните компоненти в системата и увеличаване на производителността на МГК [6]. Основните им усилия са концентрирани върху подобряване потенциала на електродите чрез нанасянето на различни катализатори от електропроводими полимери. Поради това са необходими по-задълбочени и последователни проучвания по отношение на електрохимичния потенциал на катода и неговото оптимизиране [7].

Въздушния катод трябва да осигури непрекъснат достъп на електрон-акцептор-кислород от въздуха и едновременно с това да бъде в добър контакт с анода, на който е закрепен формирания микроорганизмов биофилм от анодния електролит. Експерименти от такъв тип провежда Wang и колектив, които използват потенциометрични методи и в частност циклична волтаметрия за нанасянето на електропроводими полимери върху повърхността на катода, с цел

подобряване на електрохимичните му параметри [8, 9]. Те са анализирани влиянието на модификацията на катода върху производителността на биоелектрохимичната система. За целта колективът използва катод от въглеродно платно с полианилин - polyaniline (PANI) и наблюдава подобряване на биоелектрохимичните процеси в еднокамерна МГК, вследствие на модификацията. Получената мощност при катод с PANI е 32.2 mW/m^2 , стойности от 1.8 до 6 пъти по-високи при използване на немодифицирани катода от въглеродно платно с катализатор сулфониран кобалтов фталоцианин [10-12].

Целта на настоящото изследване е увеличаване на производителността на микробиологична горивна клетка чрез използване на модифицирани въздушни катода.

ИЗЛОЖЕНИЕ

Въздушни катода - модификация

Модификацията на катода е от особено значение за увеличаване на производителността на МГК чрез интензифициране на процесите на катализиращия слой. Използван е търговски катод VITO 40:60 (Belgium) като базов, на който е направена модификация от Nafion 5%-ен разтвор като свързващо вещество и електропроводим материал. Поради добрите си електронпроводящи свойства са използвани материалите - полианилин, поликарбазол и полинитросилкарбазол на Sigma-Aldrich в съотношение 2:0.1.

Разработените модифицирани катода са със следния състав:

- VITO- немодифициран катод като базисен;
- VITO / Nafion- катод №1;
- VITO / PANI - катод №2;
- VITO / Carbazole- катод №3;
- VITO/Polynitrosylcarbazole- катод №4;

След хомогенизиране на суспензията, композитната смес е нанесена с помощта на шпатула на равномерен слой по цялата повърхност на електрода от страна на течната фаза. Модифицираните въздушни катода се

сушат на стайна температура за 24 часа. Работната площ на електродите е $8.9 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$.

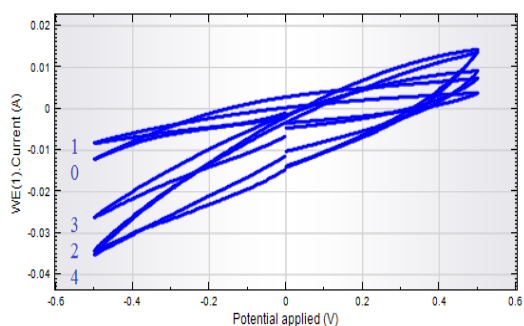
Електрохимичен анализ чрез циклична волтаметрия

За провеждане на електрохимичния анализ е използвана тестова клетка. Тя представлява трикомпонентна конфигурация от 250mM воден разтвор на NaCl, въглеродно платно, модифицирания електрод и сребро-сребърен хлориден електрод: Ag/AgCl/KCl (наситен воден р-р). Цикличните волтамограми са снимани със стъпка 0.00244 и скорост на сканиране 0.1Vs-1 при стайна температура ($25 \pm 2^\circ \text{ C}$).

Микробиологична горивна клетка – дизайн на реактора

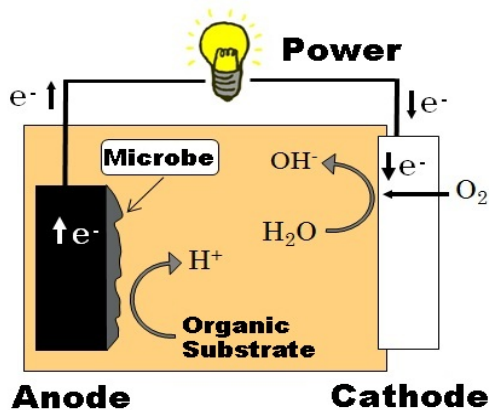
За целта на експеримента е изработен реактор на МГК от PVC елемент - анодна камера с вместимост 20ml. В нея е разположен анод от графитна четка, която е предварително конструирана спрямо вътрешния капацитет на камерата. Влакната на графитната четка са разположени така, че да се осигури максимална повърхност на контакт с катода. Анодната камера е заредена с електролит в състав: електрогенни микроорганизми, които са изолирани от дънен седимент на яз. „Ясна поляна”. Проба от седимента е пренесена на богата течна хранителна среда със състав (g/dm^3): казеинов триптон -10; дрождев екстракт - 5; NaCl – 5; глюкоза – 20. След 72 часа култивиране при температура от 16 до 20° C , получения електролит е зареден в анодната камера на лабораторната МГК. Във външната верига между графитната четка (анода) и въздушния катод има съпротивление от 100Ω.

Поради факта, че всеки електропроводим материал има специфични функционални особености се използва първичен скрининг с метода циклична волтаметрия за предварителен подбор на въздушните катода. В експериментално получените волтамограми (фиг. 1), се наблюдават доста сходни данни за потенциалите на електродите. От фиг.1, можем да направим следния анализ: катодът, който е използван за базисен има ниска максимална (пикова) стойност на тока $I_0 = 14 \text{ mA}$; $I_1 = 10 \text{ mA}$; $I_2 = 35 \text{ mA}$; $I_3 = 26 \text{ mA}$; $I_4 = 36 \text{ mA}$.



Фиг. 1. Криви на CV на въздушни катоди

Катодът с модификация от PANI – катод №2 и катод №4 (Polynitrosylcarbazole), имат близки стойности, но поради наличие на нехомогенна структура по повърхността на катод №4 в конструираната МГК ще бъде приложен катод №2. Получените данни са потвърждение за подобрена проводимост, голяма специфична повърхност и повишена редукционна активност при модификацията на електрода с полианилин [11]. Това е от особена важност за увеличаване на производителността на МГК и поради тази причина са сравнени и приложени два от въздушните катоди – базисния и модифицирания VITO/PANI. На фиг.2 е даден схематичен изглед на протичащите процеси в анодната камера на МГК с въздушен катод.



Фиг. 2. Схема на микробиологична горивна клетка [13]

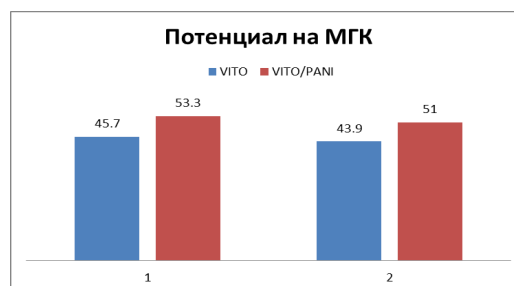
Операционната стабилност на клетката с е проучена на база измерване на напрежението и анализ на съдържанието на органика чрез показателя перманганатна окисляемост (ПО). Напрежението е измервано в хода на експеримента с Auto ranging digital Multi-meter Model MY-66 при затворена верига. Периодично са вземани проби от

анодната камера за анализ на ПО по методиката на Добревски и съавт, 2003. [14]



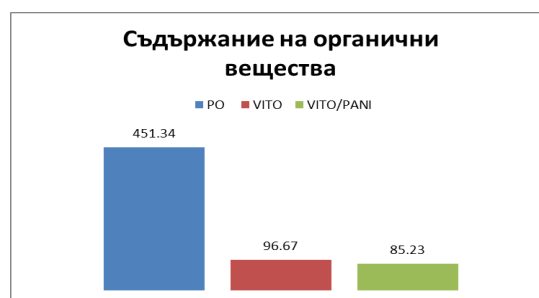
Фиг. 3. Лабораторна МГК

Получените стойности на напреженията при МГК с катод VITO са в диапазон от 45.7mV до 43.9mV при стабилна експлоатация на клетката от 168 часа. От графичната зависимост на фиг. 4 се наблюдава увеличаване на напрежението от 53.3mV до 51mV при катод VITO/PANI - катод №2, което най-вероятно се дължи на подобрени биоелектрохимични процеси в клетката.



Фиг. 4. Потенциал на МГК в периода на експлоатация

Частичната асимилация на органична материя в електролита е потвърдена чрез направени анализи на средата с показателя перманганатна окисляемост (Метод на Кубел), който е с начални стойности 451.34mgO₂/L и крайни стойности 96.67mgO₂/L за VITO и 85.23mgO₂/L за VITO/PANI – катод №2.



Фиг. 5. Съдържание на органични вещества изразени чрез показателя перманганатна окисляемост

От графичната зависимост на фиг. 5 се наблюдават сравнително близки стойности на съдържанието на органика и по-висок процент 81% на асимилация на органика в клетката с катод VITO/PANI. Това най-вероятно се дължи на ускоряването на катодните процеси чрез модификацията с PANI.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Правилният дизайн на реактора, подходящите електроди и познаването на електрохимичните им характеристики са от особена важност за ефективното протичане на процесите в МГК.

С електрохимични тестове в частност циклична волтаметрия е направен първоначален скрининг на различните електроди. При модифициран въздушен катод №2 (VITO/PANI), бе установен пик на потенциала при 35mA, в резултат на което е приложен в лабораторната МГК.

Експериментално е доказано, че при модификацията на катода генерираното напрежение в МГК е нарастнало от 45.7 mV на 53.3mV. Получените резултати ни демонстрират, увеличаване на производителността на МГК, доказателство за което е и увеличаване на ефекта за отстраняване на органика от 78% на 81%.

REFERENCE

[1]Mohan S., Velvizhi G., Modestra J., Srikanth S. Microbial fuel cell: Critical factors regulating bio-catalyzed electrochemical process and recent advancements. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2014, 40, pp. 779–797.
[2]Freguia S., Rabaey K., Yuan Z., Keller J. Sequential anode–cathode configuration improves cathodic oxygen reduction and effluent quality of microbial fuel cells. *Water Research*, 2008, 42, pp. 1387–1396.
[3]Behera M., Jana P., Ghangrekar M. Performance evaluation of low cost microbial fuel cell fabricated using earthen pot with biotic and abiotic cathode. *Bioresource Technology*, 2010, 101, pp. 1183–1189.

[4]Ghangrekar M., Shinde B. Performance of membrane-less microbial fuel cell treating wastewater and effect of electrode distance and area on electricity production. *Bioresource Technology*, 2007, 98, pp. 2879–2885.
[5]Venkata Mohan, S., Srikanth, S., Veer Raghuvulu, S., Mohanakrishna, G., Kiran Kumar, A., Sarma, P.N., Evaluation of the potential of various aquatic ecosystems in harnessing bioelectricity through benthic fuel cell: effect of electrode assembly and water characteristics. *Bioresource Technology*, 2009, 100, pp. 2240–2246.
[6]Liang P., Fan M.Z., Cao X.X., Huang X., Huang Z.H., Wang C., Electricity Generation Using the Packing-Type Microbial Fuel Cells. *Environ. Sci.* 2008, 29, pp. 512–517.
[7] Jin T., Luo J.M., Yang J., Zhao Y.Y., Zhou L., Zhou M.H. Coupling of anodic and cathodic modification for increased power generation in microbial fuel cells. *J. Power Sources*, 2012, 219, 358–363.
[8] Wang P., Lai B., Li H., Du Z., Deposition of Fe on graphite felt by thermal decomposition of Fe(CO)₅ for effective cathodic preparation of microbial fuel cells. *Bioresource Technology*, 2013, 134, pp. 30–35.
[9]Wang P., Li H., Du Z., Polyaniline Synthesis by Cyclic Voltammetry for Anodic Modification in Microbial Fuel Cells, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2014, 9, 2038 – 2046.
[10]Yong C., Dong C., Chan-Park B., Song H., Chen P., Macroporous and Monolithic Anode Based on Polyaniline Hybridized Three-Dimensional Graphene for High-Performance Microbial Fuel Cells. *ACS Nano.*, 2012, 6, 2394–2400.
[11]Wang Y., Wu J., Yang S., Li H., Li X. Electrode Modification and Optimization in Air-Cathode Single-Chamber Microbial Fuel Cells. *Int J Environ Res Public Health*, 2018, 7, 1349–1355.
[12]Mohan S., Velvizhi G., Modestra J., Srikanth S. Microbial fuel cell: Critical factors regulating bio-catalyzed electrochemical process and recent advancements. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2014, 40, pp. 779–797.
[13]<http://www.green.gifu-u.ac.jp/>
[14]Добревски, И. 2003. Ръководство за упражненията по технологията на водата, част първа. Бургас, Асен Златаров.