中華民國第57屆中小學科學展覽會

作品說明書

高級中等學校組 化學科

佳作

050211

石墨烯微生物燃料電池綠能研究

學校名稱:臺中市立臺中女子高級中等學校

作者:	指導老師:
高二 蔡家欣	吴榮修
高二 余承恩	

關鍵詞:石墨烯、微生物燃料電池

摘要

本研究利用石墨烯高導電、高表面積等特性製成碳布電極,並研發出具高電子轉換效率的 EDTA • Fe³⁺作為觸媒,成功開發出新型微生物燃料電池。將自製的石墨烯以 Polypyrrole 固定修飾在碳布表面,取五片此修飾碳布作為陽極電極,陰極則為兩片未經修飾之碳布。利用 食品級酵母菌在陽極槽對葡萄糖行厭氧氧化反應,產生的電子經外部導線抵達陰極,利用陰 極槽 EDTA • Fe³⁺與 EDTA • Fe²⁺間快速轉換,提升電流值。

實驗結果顯示單顆電池電壓即可高達 0.7 V,電流則達 323 μA,電池續航力高達兩小時, 較傳統的微生物燃料電池電壓 0.35~0.5V 高出許多,且具有低汙染及低成本等特性,另外我們 研發出的無毒陰極修飾劑 EDTA • Fe³⁺更符合綠色能源的概念,可望未來能將本實驗微生物燃 料電池應用於農牧業的燈具。

壹、研究動機

隨著經濟的快速發展,人類對於能源的需求量與日俱增,造成近年來能源短缺問題日益 嚴重。如何發展低汙染、穩定性高、發電效率高的綠色能源成為現代重要的議題。

其中在微生物燃料電池方面,傳統中為了提高電子轉換速率,需在陽極添加電子傳遞媒 介,陰極則需添加陰極修飾劑以協助電子傳輸,然而這些添加物通常具有毒性,對環境有害, 而電極材料常為金屬或碳棒,其中金屬價格昂貴且不易回收,電池成本頗高,而碳棒電極其 電阻值遠大於金屬,導電效率不佳。因此本研究欲利用石墨烯高表面積、高導電性等特性製 成電極,並研發出無毒的陰極修飾劑,提升微生物燃料電池效能,開發出無毒、高穩定、低 成本之綠色能源,並期望改良後的微生物燃料電池能運用在農牧業燈具上。

貳、研究目的

以往碳電極電阻值皆偏高,導致整體電池功率輸出下降,若為了降低電阻值,需將碳纖 維表面處理得較為光滑,但卻會降低反應物的反應表面積,故本實驗欲製作出同時具有高表 面積與高電子傳遞效率的材質做為電極。另外在陰極修飾劑的部分,以往多採用具高毒性之 物質,且成本偏高,故本研究欲研發出低成本且具高電子轉換效率之陰極修飾劑,以下則為 本研究中各項變因與可能條件之探討: (一)利用石墨烯修飾碳布電極。

(二)比較陰極修飾劑 EDTA • Fe³⁺與 K₃Fe(CN)。對電池發電效能影響之探討。

(三)碳布酸化次數對電池發電效能影響之探討。

(四)石墨烯修飾碳布過程中有無添加水分對電池發電效能影響之探討。

(五)碳布修飾過程中所添加之氧化石墨烯量對電池發電效能影響之探討。

(六)陰極槽 EDTA • Fe³⁺添加量對電池發電效能影響之探討。

(七)陰極碳布電極添加數量對電池發電效能影響之探討。

(八)陽極最上層濾紙存在與否對電池發電效能影響之探討。

(九)陰極電極使用石墨烯碳布與否對電池發電效能影響之探討。

(十)單醣、雙醣、多醣對電池發電效能影響之探討。

(十一)陽極石墨烯碳布電極添加數量對電池發電效能影響之探討。

參、研究設備及器材

一、 實驗器材

- (一) 加熱攪拌器: PC-410, CORNONG, Massachusetts, USA
- (二) 超音波震盪儀: Power Sonic 410, Hwashin Technology, Gangnam, District, Korea
- (三) 冷凍乾燥機: FREEZE DRTER 4.5, LABCONCO, Missouri, USA
- (四) 超純水機: TKA-LAB-HP, TKA, Niederelbert, Germany
- (五) LCR 數字電錶: Digital multimeter

二、 藥品

- (一) 鱗片石墨: Graphite, amorphous (SHOWA, Tokyo, Japan)
- (二) 濃硫酸: Sulfuric acid (GR grade, Union Chemical works, Hsinchu, Taiwan)
- (三) 過錳酸鉀: Potassium permanganate (GR grade, SHOWA, Tokyo, Japan)
- (四) 過氧化氫: Hydrogen peroxide (EP grade, 30%, Union Chemical works, Hsinchu, Taiwan)
- (五) 鹽酸: Hydrochloric acid (EP grade, Union Chemical works, Hsinchu, Taiwan)
- (六) 硝酸: Nitric acid(65%, Merck KGaA, Gemany)

- (七) 聯胺: Hydrazine(65%, Union Chemical works, Hsinchu, Taiwan)
- (八) 二甲基甲醯胺: N, N-Dimethylformamide(Union Chemical works, Hsinchu, Taiwan)
- (九) 無水葡萄糖: D-Glucose anhydrous(SHOWA, Tokyo, Japan)
- (十) 乙二胺四乙酸: Ethylenediaminetetraacetic acid(SHOWA, Tokyo, Japan)
- (十一) 質子交換膜: Nafion membrane(0.05 mm thick, Alfa Aesar)
- (十二) 碳纖維布: Carbon fibers(0.41 mm thick, CeTech, Taiwan)
- (十三) 濾紙: Filter paper(0.21 mm thick, circle 55 mm, ADVANTEC[®])
- (十四) 吡咯 : pyrrole(Union Chemical works, Hsinchu, Taiwan)
- (十五) 三氯化鐵•6水分: Iron(III) chloride hexahydrate(Merck KGaA, Gemany)
- (十六) 氫氧化鈉: Natriumhydroxid(Merck KGaA, Gemany)
- (十七) 酵母發粉: Yeast Powder(CHI-SHENG, China)

肆、研究方法及過程

一、氧化石墨烯製備

石墨烯為碳之同素異形體,其結構為二維的蜂窩狀重複排列平面,由 sp²混成的碳原子組 合而成,厚度僅有一個原子厚(0.335 nm),具有極高的電子遷移率,而其巨大的表面積特性, 再加上連續共振苯環結構,使石墨烯具有極強的 π-π 作用力與凡得瓦力。因其強大的 π-π 作用力易使石墨烯聚集成塊,故本實驗中先將其氧化成氧化石墨烯(圖一),藉以使之均勻分散, 待將其與碳布結合,再加入聯胺使之還原為石墨烯。

- (一) 取 3g 鱗片石墨置於 1000 毫升燒瓶內
- (二) 緩緩加入 200 毫升濃硫酸與磁石攪拌棒, 在冰浴下持續攪拌 30 分鐘
- (三) 秤取 18.18g 過錳酸鉀緩緩加入燒瓶中,持續在冰浴下攪拌 30 分鐘
- (四)將燒瓶移至油浴鍋內,在50°C下持續攪拌16小時
- (五)將燒瓶移至冰浴,緩緩加入 500 毫升超純水與 70 毫升過氧化氫
- (六) 過濾後,以5%鹽酸清洗溶液中固狀物
- (七) 用超純水將氧化石墨烯洗至中性
- (八) 將氧化石墨烯分散在水溶液中,以超音波震盪 30 分鐘
- (九) 使用冷凍乾燥方式將水分去除

二、利用石墨烯修飾碳布

- (一)藥品配製
 - 1. 氧化石墨烯溶液
 - (1) 秤取 100 mg 氧化石墨烯置於 50 毫升樣品瓶中
 - (2) 將 50 毫升 DMF 緩緩加入樣品瓶中
 - (3) 將樣品瓶置於超音波震盪儀震盪 30 分鐘
 - 2. 氯化鐵鹽酸溶液
 - (1) 秤取 81mg FeCl3 6H2O 置於 50 毫升定量瓶中
 - (2) 將 417 µl 鹽酸(12M)緩緩加入定量瓶中
 - (3) 加超純水於定量瓶中加至 50 毫升
 - (4) 將溶液倒入50毫升樣品瓶中
 - (5) 將樣品瓶置於超音波震盪儀震盪 30 分鐘

(二)碳布電極製作

1. 碳布酸化

由於購來之碳布表面經特殊處理,其疏水性極為強大,故本實驗中先將碳布做 酸化處理,使其表面接上含氧官能基,降低其疏水性,並促進其表面與氧化石墨烯 反應。

- (1) 將400毫升超純水倒入1000毫升燒杯中
- (2) 將100毫升硝酸緩緩加入燒杯中
- (3) 將碳布裁成直徑 55 cm 之圓形
- (4) 將碳布與磁石置於燒杯中持續攪拌 24 小時
- (5) 取出碳布先後以超純水與甲醇洗淨剩餘硝酸,置於烘箱烘乾

2. 碳布修飾

- (1) 將一片碳布置於培養皿中
- (2) 加10毫升 DMF 於培養皿中
- (3) 加10毫升氧化石墨烯溶液於培養皿中

- (4) 加1毫升 Pyrrole 以及 0.5 毫升氯化鐵鹽酸溶液於培養皿中
- (5) 輕輕搖晃培養皿使溶液均勻混合(圖二)
- (6) 以保鮮膜密封培養皿,置於烘箱內反應(圖三)
- (7) 兩天後掀開保鮮膜
- (8) 待培養皿內溶液蒸發乾燥後,加入10 毫升聯胺(1%)
- (9) 將培養皿置於烘箱內待碳布乾燥
- (10) 將乾燥之碳布置於 150°高溫烘箱內 30 分鐘(圖四)



圖一:氧化石墨烯成品



圖二:石墨烯碳布製作



圖三:石墨烯碳布製作



圖四:石墨烯碳布成品

三、質子交換膜處理

本實驗中所使用的質子交換膜為 Alfa Aesar 所生產,其化學結構如圖五所示。質子交換膜 可使質子通過抵達陰極並阻擋電子及氣體通過,也可避免陰陽極電解液混合。質子交換膜因 長期乾燥會導致質子傳輸能力下降,故本實驗先將購來之質子交換膜做處理,以確保其品質。

(一)將質子交換膜浸入6% 過氧化氫水溶液,在 80℃下加熱1小時,去除質子交換膜表

面的雜質顆粒。

(二)以超純水清洗 3 次,去除殘留的 H₂O₂。

(三)將膜浸入 1M 硫酸在 80℃下加熱 1 小時,使質子交換膜內的磺酸根和氫離子結合, 形成氫型交換膜。

(四)將質子交換膜置於超純水中在 80℃下加熱 1 小時,去除殘留的 H₂SO4。

(五)再以超純水清洗質子交換膜3次,將膜放置於超純水中冰入冷藏,並每隔一周換一次 超純水以確保質子交換膜的品質。

四、溶液配製

(一)EDTA • Fe³⁺水溶液(圖七)

微生物燃料電池具備氧化端與還原端,微生物在氧化端氧化反應醣類後,生成二 氧化碳,其中產生的電子經由外部迴路導向還原端,使還原端的物質進行還原,然而 還原物有限,須具備可重複使用以及將電子導出的特性。Fe³⁺是氧化還原速率極快的物 質,在還原成二價鐵時與空氣中的氧氣反應,將電子傳遞至氧氣上使其與H^{*}反應生成 OH,而鐵又氧化為三價,如此一來一往,即可將電子導出。但是只有鐵作為媒介的傳 遞電子效果不佳,需要進行配位或錯合以利電子的傳輸。有文獻(參考資料七)指出以葉 綠素作為媒介,將中心金屬鎂置換成鐵離子以進行反應,但此方法製程時間冗長且產 量極少,故本實驗中沒有採用。所以我們嘗試使用 EDTA 與鐵離子的螯合物作為陰極 修飾劑,其優點為製程簡單且價格便宜。其中 EDTA 具有兩個胺基與四個羧基,共有 六個配位基可與金屬離子鍵結,為一強螯合劑,結構如圖六所示。

配置方法如下:

1. 秤取 0.05 mole FeCl3 • 6H2O 以及 0.05 mole EDTA 置於 100 毫升定量瓶中。

2. 加超純水於定量瓶加至 100 毫升, 配成 0.5M EDTA • Fe³⁺水溶液。

(二)酵母菌葡萄糖水溶液(圖八)

- 秤取1克酵母菌置於50毫升燒杯中,加入1.5毫升1.5M之葡萄糖水溶液, 使酵母菌恢復其活性。
- 2. 待組裝電池要加入此溶液時,再加入 1.5 毫升 1.5M 之葡萄糖水溶液。
- 五、微生物燃料電池材料
 - (一)壓克力板(圖九)

邊長 6.9 公分之正方形,高 0.4 公分,正中央為直徑 4.2 公分之圓形空洞。

(二)PP 塑膠網(圖十)

大小6公分×6公分。

(三)保鮮膜(圖十一)

正中央為直徑 4.7 公分之圓形空洞。

- 六、微生物燃料電池組裝(圖十二)
 - (一)壓克力板上放置一 PP 網,再置兩片未經處理之碳布作為陰極,放置一片濾紙,在濾紙上滴上 0.4 毫升 EDTA Fe³⁺溶液以及 1.0 毫升 1M 氫氧化鈉水溶液。
 - (二)放上一層保鮮膜後,將質子交換膜覆蓋住中間的圓孔,再放上一層保鮮膜,避免陰陽兩極電解液因滲透而混合。
 - (三)再放置一片濾紙,滴上1.0毫升1M氫氧化鈉水溶液後,加入3.0毫升酵母菌葡萄糖水溶液,覆蓋上4片經石墨烯修飾之碳布作為陽極電極,並滴上1.0毫升1M氫氧化鈉水溶液,蓋上PP塑膠網及壓克力板。
 - (四)以螺帽拴緊電池,以利兩側壓克力板有效施壓於電池,逼迫發電過程中產生的氣體逸 散出來。
 - (五)將 LCR 數字電錶兩探針分別插於陰陽極碳布上,測其電壓電流值。





圖五:質子交換膜的化學結構圖

圖六:EDTA • Fe³⁺結構式



圖七:EDTA • Fe³⁺



圖八:酵母菌葡萄糖水溶液



圖九:壓克力板



圖十:PP 塑膠網

圖十一:保鮮膜



圖十二:微生物燃料電池組裝結構

七、微生物燃料電池陰陽極反應式

(一)陽極反應式: C₆H₁₂O₆+ 6H₂O → 6CO₂+ 24H⁺ + 24e⁻

(二)陰極反應式:Fe³⁺+e⁻→Fe²⁺

 $4Fe^{2+} + O_2 + 4H^+ \rightarrow 4Fe^{3+} + 2 H_2O$



圖十三:微生物燃料電池原理

一、石墨烯碳布掃描式電子顯微鏡(SEM)影像

由圖十五、十六可知,石墨烯填滿碳布纖維之間的空隙且碳布纖維有被酸化斷裂。



圖十四:石墨烯碳布表面

圖十五:石墨烯碳布纖維與石墨烯



圖十六:石墨烯碳布纖維與石墨烯



圖十七:碳布表面的石墨烯

二、比較陰極修飾劑 EDTA • Fe³⁺與 K₃Fe(CN)。對電池發電效能影響

本實驗採用我們設計的 EDTA • Fe³⁺與文獻中常見的 K₃Fe(CN)₆作比較。 實驗結果如圖十八、十九所示,以 EDTA • Fe³⁺作為陰極修飾劑,不論電壓或電流的效能均較 K₃Fe(CN)₆好,原因為 K₃Fe(CN)₆與氧化端的電位差較 EDTA • Fe³⁺與氧化端的電位差小,導致 整體電壓偏低,而 EDTA • Fe³⁺能大大提升電子傳遞速率,因此電池電流值大幅提升,故後續 實驗之陰極修飾劑均使用 EDTA • Fe³⁺。



圖十八:EDTA • Fe³⁺與 K₃Fe(CN)。對電池電流的影響



圖十九:EDTA • Fe³⁺與 K₃Fe(CN)。對電池電壓的影響

三、碳布酸化次數對電池發電效能影響

本實驗將碳布酸化以解決其表面具疏水性的問題,我們分別嘗試以酸化一次及酸化 兩次比較其結果。

1. 酸化一次:將碳布浸於 16.25% HNO3 中攪拌 24 小時後取出。

2. 酸化兩次:將碳布浸於 6.5% HNO³中並置於烘箱,24 小時後取出,再將碳布浸於 5% HNO³ 攪拌 12 小時。

實驗結果如圖二十、二十一所示,酸化一次的碳布有較高的電壓及電流,原因是酸 化時間一旦拉長,將造成碳布表面纖維被酸化得過於粗糙,進而導致電阻值上升過多, 使電子較難傳遞、電池發電效能低落。故後續實驗碳布均只酸化一次。



圖二十:碳布酸化次數對電池電流的影響



圖二十一:碳布酸化次數對電池電壓的影響

四、石墨烯修飾碳布過程中有無添加水分對電池發電效能影響

本實驗在以石墨烯修飾碳布的過程中,為了使反應物混合均匀,便在製程中加入水, 但是考慮到 Pyrrole 具有疏水性,故本實驗針對碳布修飾過程中有無添加水分進行探討。

實驗結果如圖二十二、二十三所示,碳布修飾過程中無添加水分能產生較大的電壓 與電流,原因為加入水會稀釋反應物的濃度,另外因 Pyrrole 具有疏水性,將導致反應物 無法均勻混合,造成石墨烯與 Pyrrole 分布不均,碳布品質較差,進而導致電池發電效能 較差,故後續實驗碳布修飾過程中均無添加水。







圖二十三:石墨烯修飾碳布過程中有無添加水分對電池電壓的影響

五、碳布修飾過程中所添加之氧化石墨烯量對電池發電效能影響

本實驗就碳布修飾過程中所添加之氧化石墨烯量作探討。

實驗結果如圖二十四、二十五所示,氧化石墨烯量以添加10毫升能達到最大電流值, 原因為若添加量過少將無法有效藉由石墨烯提升表面積,而若添加量過多,石墨烯反而 會覆蓋過多重複區域,造成反效果,故後續實驗碳布修飾之氧化石墨烯量均添加10毫升。



圖二十四:碳布修飾過程中所添加之氧化石墨烯量對電池電流的影響



圖二十五:碳布修飾過程中所添加之氧化石墨烯量對電池電壓的影響

本實驗就陰極槽添加不同量的 EDTA • Fe³⁺作探討。

實驗結果如圖二十六、二十七所示,EDTA • Fe³⁺以添加 0.4 毫升能得到最大電流值, 原因是若添加量過少,則仍有大量電子無法被有效傳遞,而若添加量過多,在組裝電池 時將會有大量溶液溢出,反而造成電池效能低落,故後續實驗陰極槽均添加 0.4 毫升 EDTA • Fe³⁺。





圖二十六:陰極槽 EDTA • Fe³⁺添加量對電池電流的影響

圖二十七:陰極槽 EDTA • Fe³⁺添加量對電池電壓的影響

本實驗就陰極碳布電極添加數量作探討。

實驗結果如圖二十八、二十九所示陰極以添加兩片碳布為最佳,原因為增加電極數 量可提高反應面積利於電子導出,避免電荷累積導致內電阻提高,然而添加至三片時, 藉由添加碳布並無明顯提升表面積效益,反而大幅提升電阻值,造成電池效能低落,故 往後實驗陰極均添加兩片碳布電極。



圖二十八:陰極碳布電極添加數量對電池電流的影響



圖二十九:陰極碳布電極添加數量對電池電壓的影響

八、陽極最上層濾紙存在與否對電池發電效能影響

有文獻指出陽極碳布上須添加濾紙以利氣體排出,因此本實驗探討陽極濾紙添加的必要性。

實驗結果如圖三十、三十一所示,以無添加濾紙能得到較大的電壓與電流值,原因 為本研究所使用的碳布纖維較為緊密且經石墨烯修飾過,與文獻中(參考資料七)不同,所 以添加濾紙反而增加排氣的困難度,進而影響電池發電效能,故後續實驗的陽極上層均 不添加濾紙。



圖三十:陽極最上層濾紙存在與否對電池電流的影響



圖三十一:陽極最上層濾紙存在與否對電池電壓的影響

九、陰極電極使用石墨烯碳布與否對電池發電效能影響

由上述實驗證明石墨烯碳布能有效提高接觸表面積,因此本實驗欲探討陰極亦使用 石墨烯碳布能否提高其與 EDTA • Fe³⁺的接觸表面積,進而提高電池發電效能。

實驗結果如圖三十二、三十三所示,陰極使用未經石墨烯修飾之碳布能達到較大的 電壓與電流值,原因是 EDTA • Fe³⁺本身傳遞電子效率就很好,藉由石墨烯碳布增加接觸 表面積並無明顯的效能提升,反而增加電阻值,導致電流值下降,故後續的實驗陰極均 使用未經石墨烯修飾之碳布。



圖三十二:陰極電極使用石墨烯碳布與否對電池電流的影響



圖三十三:陰極電極使用石墨烯碳布與否對電池電壓的影響

十、單醣、雙醣、多醣對電池發電效能影響

許多文獻中醣類皆是採用葡萄糖作為陽極反應物,而本實驗欲探討葡萄糖、黑糖、 澱粉對電池發電效能的影響,由於黑糖溶解度較低,無法配至1.5M,因此以下實驗中將 各醣類濃度皆調至0.15M。

實驗結果如圖三十四、三十五所示,以黑糖作為反應醣類不論電壓或電流值均最佳, 原因是黑糖為雙醣,單位莫耳可提供酵母菌分解之反應物較多,而澱粉為聚合物,酵母 菌將其水解需消耗大量時間,不利於微生物燃料電池之應用。



圖三十四:單醣、雙醣、多醣對電池電流的影響



圖三十五:單醣、雙醣、多醣對電池電壓的影響

本實驗就陽極石墨烯碳布之添加數量作探討。

實驗結果如圖三十六、三十七所示,陽極以添加五片石墨烯碳布能達到最大電流值, 原因為增加石墨烯碳布的數量能有效提升與反應物的接觸面積,當添加至六片時,非但 沒有明顯提升表面積效益,反而大幅提升電阻值,造成電池效能低落,因此後續的實驗 均以五片石墨烯碳布作為陽極電極。



圖三十六:陽極石墨烯碳布電極添加數量對電池電流的影響



圖三十七:陽極石墨烯碳布電極添加數量對電池電壓的影響

本實驗的微生物燃料電池續航力將近兩個小時,放電二十分鐘後電壓及電流即達穩定值。







圖三十九:電池電壓對時間的關係圖

陸、討論

一、討論 EDTA • Fe³⁺與 K₃Fe(CN)。對電池發電效能影響

實驗結果顯示以EDTA • Fe³⁺作為陰極修飾劑,其發電效能較文獻中常見的K₃Fe(CN)。好, 原因為K₃Fe(CN)。與氧化端的電位差較EDTA • Fe³⁺與氧化端的電位差小,導致整體電壓偏低, 而EDTA • Fe³⁺能大大提升電子傳遞速率,因此電池電流值大幅提升。

二、碳布酸化次數對電池發電效能影響

實驗結果顯示以酸化一次為較佳,推測為酸化時間太長,將造成碳布表面纖維被酸化得 過於粗糙,導致電阻值上升過多,使電子較難傳遞、電池發電效能低落。

三、石墨烯修飾碳布過程中有無添加水分對電池發電效能影響

實驗結果顯示碳布修飾過程中以無添加水分為較佳,原因為加入水會稀釋反應物的濃度, 另外因 Pyrrole 具有疏水性,將導致反應物無法均勻混合,造成石墨烯與 Pyrrole 分布不均,碳 布品質較差,進而導致電池發電效能較差。

四、碳布修飾過程中所添加之氧化石墨烯量對電池發電效能影響

實驗結果顯示氧化石墨烯量以添加 10 毫升為最佳,若添加量過少將無法有效藉由石墨烯 提升表面積,而若添加量過多,石墨烯反而會覆蓋過多重複區域,造成反效果。

五、陰極槽 EDTA • Fe³⁺添加量對電池發電效能影響

實驗結果顯示 EDTA • Fe³⁺以添加 0.4 毫升為最佳,若添加量過少,仍有大量電子無法被 有效傳遞,而若添加量過多,組裝電池時將會有大量溶液溢出,反而造成電池效能低落。

六、陰極碳布電極添加數量對電池發電效能影響

實驗結果顯示陰極以添加兩片碳布為最佳,原因為增加電極數量可提高反應面積利於電 子導出,避免電荷累積導致內電阻提高,然而添加至三片時,藉由添加碳布並無明顯提升表 面積效益,反而大幅提升電阻值,造成電池效能低落。

七、陽極最上層濾紙存在與否對電池發電效能影響

實驗結果顯示以無添加濾紙為較佳,原因為本研究所使用的碳布纖維較為緊密且經石墨 烯修飾過,與文獻中(參考資料七)不同,故添加濾紙反而增加排氣的困難度,進而影響電池發 電效能。

八、陰極電極使用石墨烯碳布與否對電池發電效能影響

實驗結果顯示使用未經石墨烯修飾之碳布為較佳,原因為EDTA • Fe³⁺本身傳遞電子效率 就很好,藉由石墨烯碳布增加接觸表面積並無明顯的效能提升,反而增加電阻值,導致電流 值下降。

九、單醣、雙醣、多醣對電池發電效能影響

實驗結果顯示以黑糖作為反應醣類效果最佳,原因為黑糖為雙醣,單位莫耳可提供酵母 菌分解之反應物較多,而澱粉為聚合物,酵母菌將其水解需消耗大量時間,不利於微生物燃 料電池之應用。

十、陽極石墨烯碳布電極添加數量對電池發電效能影響

實驗結果顯示陽極以添加五片石墨烯碳布能達到最大電流值,原因為增加石墨烯碳布的 數量能有效提升與反應物的接觸面積,但添加至六片時,非但沒有明顯提升表面積效益,反 而大幅提升電阻值,造成電池效能低落。 十一、與文獻中的微生物燃料電池比較

表一為文獻中微生物燃料電池的比較,由表中可知,本研究所設計的微生物燃料電池在電壓 及功率密度部分有明顯的優勢。

<u> </u>	除極雲極	阳南京杨	[今标/仪命燕]	最大電壓	功率密度	小学	
土彻惟旧削	医哑电哑	吻悭电悭	医哑诊即角	(V)	(mW/m^2)	、人柄人	
酵母茸	未须你施之硙右	万黑烧修飾硙右	$FDTA \bullet Fe^{3+}$	0.7	130.3	本實驗	
时与困	小红的印之吸泊	口空冲尽时吸行	LDIA	0.7	150.5	最佳化	
酵母菌	未經修飾之碳布	未經修飾之碳布	EDTA • Fe ³⁺	0.68	9.72	本實驗	
						1 2 4 4 4	
酵母菌	未經修飾之碳布	石墨烯修飾碳布	無	0.136	0.3	本實驗	
酵母菌	碳紙	碳紙	葉綠素鐵	0.62	-	セ	
宏庭廢水							
《多蒙混和)	碳布	碳纖刷	無	0.35	-	十九	
大腸桿菌	Fe ³⁺ -graphite	Mn ⁴⁺ -graphite	無	0.28	91	二十四	

表一:微生物燃料電池比較

柒、結論

- 一、本實驗成功以石墨烯修飾碳布電極,利用石墨烯高表面積、高導電性的特質,取代了以 往所使用的金屬與碳布電極,不但價格便宜,也提高電池內部反應面積與陽極電子輸出 速率。我們亦設計添加無毒之陰極修飾劑 EDTA • Fe³⁺,利用 Fe²⁺與 Fe³⁺之氧化還原反應速 率快速,提高電子傳遞速率,而且 EDTA • Fe³⁺製程簡單,轉換過程中不會被消耗,可重 複使用,較傳統之陰極修飾劑環保又方便。
- 二、本電池的最佳化條件為:
 - (一)碳布採一次酸化,能有效解決表面疏水問題且能避免碳布電阻值增加幅度過高。
 - (二)碳布修飾過程中,添加10毫升氧化石墨烯溶液且不添加水。
 - (三) 電池組裝方面,陽極為五片石墨烯碳布,陰極則採兩片未經石墨烯修飾之碳布作為 電極。
 - (四) 陰極槽添加 0.4 毫升 EDTA Fe³⁺作為陰極修飾劑。
- 三、本實驗的微生物燃料電池電壓可達 0.7V,較文獻中的高出許多,且其構造簡單,所使用 的酵母菌、醣類及 EDTA • Fe³⁺均容易取得,對環境無害,符合綠色能源之概念。未來將 朝向並聯微生物燃料電池,使電流值提升,並運用於農牧業的燈具上,藉由直接接收植 物光合作用產生之葡萄糖為燃料來發電,發展為無污染之綠色太陽能源。

捌、參考資料及其他

一、李威霖(2010) • 以電解系統處理化學銅廢水研究(畢業論文) • 新竹市:國立交通大學。

二、吳千舜、諸柏仁(2004) • 燃料電池質子交換膜的最新發展 • CHEMISTRY (THE CHINESE CHEM. SOC., TAIPEI), 62(1) • 取自

http://www.ch.ntu.edu.tw/~camp/camp99a/doc/1_Fuelcell_2004_123-138.pdf

三、尚秀麗、邢梅霞、董佩、郭繼禹(2013) • 聚吡咯/醋酸纖維素導電塑膠薄膜的合成及電學
 性能研究 • *蘭州石化職業技術學院學報*,第三期 • 取自

http://www.cqvip.com/qk/86485x/201303/47554827.html

- 四、施厚光(2015) 以低溫凝膠製備石墨烯甲基壓克力酸酯共聚物運用於綠色樣品前理處理技 術(博士學位論文) • 台中市:國立中興大學。
- 五、國科會高瞻自然科學教學資源平台、「簡易微生物燃料電池製作(The Simple Microbial Fuel
 Cell)」。取自 http://highscope.ch.ntu.edu.tw/wordpress/?p=3335。
- 六、楊志忠、林頌恩、韋文誠(2003) · 燃料電池的發展現況 · 科學發展, 367。
- 七、莫絲羽、陳美琳(2014•)綠色能源-天然微生物燃料電池之開發•2014年臺灣國際科學展 覽會優勝作品專輯。
- 八、關毅、張鑫(2007)·微生物燃料電池·*化學進展*,19。
- 九、Amft, Martin; Lebegue, Sebastien; Eriksson, Olle; Skorodumova, Natalia V, Adsorption of Cu, Ag, and Au atoms on graphene including van der Waals interactions. *Journal of Physics: Condensed Matter* 2011, 23 (39), 395001.
- + Balandin, Alexander A; Ghosh, Suchismita; Bao, Wenzhong; Calizo, Irene; Teweldebrhan, Desalegne;
 Miao, Feng; Lau, Chun Ning, *Superior thermal conductivity of single-layer graphene. Nano letters* 2008, 8 (3), 902-907.
- +-

 Bolotin, Kirill I; Sikes, KJ; Jiang, Zd; Klima, M; Fudenberg, G; Hone, J; Kim, P; Stormer, HL,
 Ultrahigh electron mobility in suspended graphene. *Solid State Communications* 2008, 146 (9),
 351-355.

- + → Chan, Shih-Hao; Chen, Jia-Wei; Chen, Hung-Pin; Wei, Hung-Sen; Li, Meng-Chi; Chen, Sheng-Hui; Lee, Cheng-Chung; Kuo, Chien-Cheng, *The deviation of growth model for transparent conductive graphene. Nanoscale research letters* 2014, 9 (1), 1-6.
- +三、Cheng, S., Liu, H., Logan, B. E., Power Densities Using Different Cathode Catalysts (Pt and CoTMPP) and Polymer Binders (Nafion and PTFE) in Single Chamber Microbial Fuel Cells. *Environmental Science & Technology* 2005, 40 (1), 364-369.
- 十四、Daniel E. Sheehy, Jörg Schmalian, Optical transparency of graphene as determined by the fine-structure constant. *Physical Review B* 2009, 80(19), 193411
- 十五、Ferrari, AC, Meyer, JC, Scardaci, V, Casiraghi, C, Lazzeri, Michele, Mauri, Francesco, Piscanec, S, Jiang, Da, Novoselov, KS, Roth, S, Raman spectrum of graphene and grapheme layers. *Physical review letters* 2006, 97(18), 187401.
- 十六、Frank, IW; Tanenbaum, David M; Van der Zande, AM; McEuen, Paul L, Mechanical properties of suspended graphene sheets. *Journal of Vacuum Science & Technology B* 2007, 25 (6), 2558-2561.
- +七、Geim, Andre K, Novoselov, Konstaintin S, The rise of grapheme. *Nature materials* 2007, 6(3), 183-191.
- 十八、Hao Yu, E., Cheng, S., Scott, K., Logan, B., Microbial fuel cell performance with non-Pt cathode catalysts. *Journal of Power Sources* 2007, 171 (2), 275-281.
- 十九、Huang, L., Chai, X., Quan, X., Logan, B. E., Chen, G., Reductive dechlorination and mineralization of pentachlorophenol in biocathode microbial fuel cells. *Bioresource Technology* 2012, 111 (0), 167-174.
- — J Zhang, XS Zhao(2012). Conducting Polymers Directly Coated on Reduced Graphene Oxide Sheets as High-Performance Supercapacitor Electrodes. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012 – ACS Publications, from http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp211474e
- 二十一、Jiang, Jin-Wu; Wang, Jian-Sheng; Li, Baowen, Young's modulus of graphene: a molecular dynamics study. *Physical Review B* 2009, 80 (11), 113405.

- 二十二、K.I. Bolotin, K.J. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim, H.L. Stormer, Ultrahigh electron mobility in suspended grapheme. *Solid State Communications* 2008, 146(9), 351-355.
- 二十三、Lee, Changgu; Wei, Xiaoding; Kysar, Jeffrey W; Hone, James, Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science* 2008, 321 (5887), 385-388.
- 二十四、Park DH, Zeikus JG., Improved fuel cell and electrode designs for producing electricity from microbial degradation. *Biotechnol Bioeng*. 2003 Feb 5, 81(3), 348-55.
- 二十五、Pramod K. Kalambate; Riyaz A. Dar, Shashi P. Karna;Ashwini K. Srivastava(2015). High performance supercapacitor based on graphene-silver nanoparticles-polypyrrole nanocomposite coated on glassy carbon electrode. *Journal of Power Sources* 2015.2, 262-270.
- 二十六、Sheehy, Daniel E; Schmalian, Jorg, Optical transparency of graphene as determined by the fine-structure constant. *Physical Review B* 2009, 80 (19), 193411.
- 二十七、Stankovich, Sasha; Dikin, Dmitriy A; Dommett, Geoffrey HB; Kohlhaas, Kevin M; Zimney, Eric J; Stach, Eric A; Piner, Richard D; Nguyen, SonBinh T; Ruoff, Rodney S, Graphene-based composite materials. *Nature* 2006, 442 (7100), 282-286.
- 二十八、Tao Ni, Liang Xu, Yupeng Sun, Wei Yao, Tingyang Dai, Yun Lu(2015). Facile Fabrication of Reduced Graphene Oxide/Polypyrrole Composite Hydrogels with Excellent Electrochemical Performance and Compression Capacity. *American Chemical Society*, 3, 862-870.
- 二十九、W. Frank, D. M. Tanenbaum, A. M. van der Zande, P. L. McEuen, Mechanical properties of suspended graphene sheets. *Journal of Vacuum Science & Technology B* 2007, 25(6), 2558-2561.
- 三十、Zhe Weng, Yang Su, Da-Wei Wang, Feng Li, Jinhong Du, Hui-Ming Cheng(2011). Graphene Cellulose Paper Flexible Supercapacitors. *Advanced Energy Materials*, 917-922.Retrieved October, 2011.
- ∃+→ 、Zhuang, L., Yuan, Y., Yang, G., Zhou, S. (2012). In situ formation of graphene/biofilm composites for enhanced oxygen reduction in biocathode microbial fuel cells. *Electrochemistry Communications* 2012, 21 (0), 69-72.

【評語】050211

此作品為製備一微生物燃料電池,利用修飾含酵母菌的石墨烯 碳布為陽極,EDTA-Fe(III)錯合物為陰極,及質子交換膜分開兩電 極,加入葡萄糖為能源來源,進行電流大小的測試。實驗發現250 微安培的電流可持續產生,電壓為0.6V,因此電池設計成功,但最 佳化後產生的功率密度應還是較微小的。

作品海報

摘要

本研究利用石墨烯高導電、高表面積等特性製成碳布電極,並研發出具高電子轉換效率的
EDTA • Fe ³⁺ 作為陰極修飾劑,成功開發出新型微生物燃料電池。我們將自製的石墨烯以聚毗咯
(Polypyrrole)固定修飾在碳布表面,取五片此修飾碳布作為陽極電極,陰極則為兩片未經修飾
之碳布。利用食品級酵母菌在陽極槽對葡萄糖行厭氧氧化反應,產生的電子經外部導線抵達陰
極,利用陰極槽EDTA・Fe ³⁺ 與EDTA・Fe ²⁺ 間快速轉換,提升電流值。
實驗結果顯示單顆電池電壓即可高達0.7 V,電流則達323 μA,電池續航力高達將近兩小時
,較傳統的微生物燃料電池電壓0.35~0.5V高出許多,另外我們研發出的無毒陰極修飾劑
EDTA • Fe ³⁺ 符合綠色能源的概念,展望未來能將本實驗微生物燃料電池應用於農牧業燈具上。



	近年	三來	能	源短	主缺	問;	題	日主	盖嚴	貢	, -	如1	何多	资展	緣	色	能》	原反	戊羔	為現	代	重	要自	内言	義題	,	在谷	微生	物炒	然料	電
池方	面,	傳	統	中為	马了	提	高	電	子輮	專換	速	率	, , , , , , , , , , , , , , , , , , ,	需在	医陽	極	添	加富	下して	子傳	遞	媒	介	, 序	侌極	則	需	添加	1陰	極修	·飾
劑,	然而	方這	些	添力	口物	通	常。	具了	有毒	產性	,	而	電机	亟衣	州	常	為	金属	三国	艾 碳	棒	,	其「	†	金屬	價	格	昂貴	且	不易	回
收,	電光	也成	本	頗高	万 ,	而	碳机	棒管	電枢	ē其	電	阻	值注	袁大	、於	金	屬	, 1	首日	電效	率	不	佳	o [因此	本	研	究欲	(利)	用石	聖
烯高	表面	百積		高望	重電	性	等	持个	生常	以成	電	極	,	並研	F發	出	無	毒白	的陰	会極	修	飾	劑	,扌	是升	微	生	物燃	、料	電池	效
能,	開發	登出	無	毒、	高	穩	定	~ 1	氏成	这本	之。	緣	色意	 能	京。																

貳、研究流程圖







一、陰極修飾劑EDTA·Fe³⁺與K₃Fe(CN)₆對電池發電效能影響 EDTA·Fe³⁺與氧氣反應極為快速,能將電子快速導出,另外 其與氧化端的電位差較K₃Fe(CN)₆與氧化端的電位差大,所以不論 電壓或電流均較K₃Fe(CN)₆高。



二、碳布酸化次數對電池發電效能影響
 本實驗將碳布酸化以降低其表面疏水性,但一旦酸化時間拉長,將造成碳布表面纖維被酸化得過於粗糙,電阻值進而上升過多,使電子較難傳遞、電池發電效能低落。



四、碳布修飾過程中氧化石墨烯添加量對電池發電效能影響

三、石墨烯修飾碳布過程有無添加水分對電池發電效能影響 因Pyrrole具有疏水性,加入水會降低反應物的濃度且導致反 應物無法均勻混合,造成石墨烯與Pyrrole分布不均,碳布品質較 差,進而導致電池發電效能較差。



氧化石墨烯量若添加過少將無法有效藉由石墨烯提升表面 積,若添加過多將覆蓋過多重複區域造成反效果,藉實驗探討出 以添加10毫升能達到最大電流值。



五、陰極槽EDTA・Fe ³⁺ 添加量對電池發電效能影響
EDTA•Fe ³⁺ 若添加過少,則仍有大量電子無法被有效傳遞,
而若添加過多,在組裝電池時將會有大量溶液溢出,反而造成電
池效能低落,故實驗探討出以添加0.4毫升為最佳。

140

六、陰極碳布電極添加數量	量對電池發電效能影響
增加電極數量可提高反应	應面積利於電子導出,然而添加至三
片時,藉由添加碳布並無明顯	預提升表面積效益,反而大幅提升電
阻值,造成電池效能低落,故	在後實驗陰極均添加兩片碳布。
200	1





七、陽極最上層濾紙存在與否對電池發電效能影響 有文獻指出陽極碳布上須添加濾紙以利氣體排出,但因本研 究所使用的碳布纖維較為緊密且經石墨烯修飾過,添加濾紙反而 增加排氣的困難度,進而影響電池發電效能。



八、陰極電極使用石墨烯碳布與否對電池發電效能影響 EDTA • Fe³⁺本身傳遞電子效率極佳,藉由石墨烯碳布增加接 觸表面積並無明顯的效能提升,反而增加電阻值,導致電流值下 降,故本研究中陰極均使用未經石墨烯修飾之碳布。





九	`	單醣		雙醣、	多酉	唐對電	〕 池發	電交	文能;	影響			
		將各	•醣	類濃度	調至().15M	,結果	果發3	睍以,	黑糖化	F為反	應醣類	為最
佳	•	因黑	糖	為雙醣	,單位	立莫耳	可提	供酵	母菌	分解:	之反應	物較多	· ,
而海	設	粉為	取人	合物,西	酵母菌	 南將其	水解	極為	耗時	• 0			



十、陽極石墨烯碳布電極添加數量對電池發電效能影響 增加石墨烯碳布的數量能有效提升與反應物的接觸面積,但 添加至六片時,非但沒有明顯提升表面積效益,反而大幅提升電 阻值,造成電池效能低落,故陽極均添加五片石墨烯碳布。





十一、電池電流與電壓對時間的關係圖

本實驗的微生物燃料電池續航力將近兩個小時,放電二十分鐘後電壓及電流即達穩定



十二、微生物燃料電池比較

文獻	生物催化劑	陰極電極	陽極電極	陰極修飾劑	最大電壓(V)	功率密度 (mW/m ²)
本實驗	酵母菌	未經修飾之碳布	石墨烯修飾碳布	EDTA • Fe ³⁺	0.7	130.3
本實驗	酵母菌	未經修飾之碳布	未經修飾之碳布	EDTA • Fe ³⁺	0.68	9.72
本實驗	酵母菌	未經修飾之碳布	石墨烯修飾碳布	無	0.136	0.3
	酵母菌	碳紙	碳紙	葉綠素鐵	0.62	
四	家庭廢水 (多菌混和)	碳布	碳纖刷	無	0.35	
Æ	大腸桿菌	Fe ³⁺ -graphite	Mn ⁴⁺ -graphite	無	0.28	91



一、本實驗成功以石墨烯修飾碳布電極,利用石墨烯高表面積、高導電性的特質,取代了以往 所使用的金屬與碳布電極,不但價格便宜,也提高電池內部反應面積與陽極電子輸出速率。

我們亦設計添加無毒之陰極修飾劑EDTA • Fe³⁺,利用Fe²⁺與Fe³⁺之氧化還原反應速率快速, 提高電子傳遞速率,而且EDTA • Fe³⁺製程簡單,轉換過程中不會被消耗,可重複使用,較 傳統之陰極修飾劑環保又方便。

二、本電池的最佳化條件為:

(一)碳布採一次酸化,能有效解決表面疏水問題且能避免碳布電阻值增加幅度過高。

(二)碳布修飾過程中,添加10毫升氧化石墨烯溶液且不添加水。

(三)電池組裝方面,陽極為五片石墨烯碳布,陰極則採兩片未經修飾之碳布作為電極。 (四)陰極槽添加0.4毫升EDTA • Fe³⁺作為陰極修飾劑。

三、本實驗的微生物燃料電池電壓可達0.7V,較文獻中的高出許多,且其構造簡單,所使用的

酵母菌、醣類及EDTA • Fe³⁺均容易取得,對環境無害,符合綠色能源之概念。未來將朝向

並聯微生物燃料電池,使電流值提升,並運用於農牧業的燈具上,藉由直接接收植物光合

作用產生之葡萄糖為燃料來發電,發展為無污染之綠色太陽能源。

伍、参考資料及其他

- 一、莫絲羽、陳美琳(2014)·綠色能源-天然微生物燃料電池之開發·2014年臺灣國際科學展覽會優勝作品專輯。
- —、Cheng, S., Liu, H., Logan, B. E., Power Densities Using Different Cathode Catalysts (Pt and CoTMPP) and Polymer Binders (Nafion and PTFE) in Single Chamber Microbial Fuel Cells. Environmental Science & Technology 2005, 40 (1), 364-369.
- 三、Zhuang, L., Yuan, Y., Yang, G., Zhou, S. (2012). In situ formation of graphene/biofilm composites for enhanced oxygen reduction in biocathode microbial fuel cells. Electrochemistry Communications 2012, 21 (0), 69-72.
- 四、Huang, L., Chai, X., Quan, X., Logan, B. E., Chen, G., Reductive dechlorination and mineralization of pentachlorophenol in biocathode microbial fuel cells. Bioresource Technology 2012, 111 (0), 167-174.
- 五、Park DH, Zeikus JG., Improved fuel cell and electrode designs for producing electricity from microbial degradation.