

2014 年臺灣國際科學展覽會 優勝作品專輯

作品編號 030023

參展科別 化學

作品名稱 綠色能源-天然微生物燃料電池之開發

得獎獎項 大會獎：二等獎

美國 I-SWEEEP 正選代表：2014 年美國國
際永續發展 3E 科技競賽

就讀學校 國立臺中女子高級中學

指導教師 陳鴻仁、鄭政峯

作者姓名 莫絲羽、陳美琳

關鍵字 微生物燃料電池、葉綠素、綠色能源

作者簡介



姓名:莫絲羽

個人簡介:目前就讀於台中女中二年級數理資優班，熱愛科學，喜歡動手去嘗試新事物，富有好奇心。夢想是當一位造福人類的發明家，因此每當有創新的想法時，便會將想法記錄下來或畫出設計圖。同時也擔任學校籃球隊隊長，熱愛運動，常常保持開朗的心情。個性活潑、陽光，喜歡在同學面前幽默地搞笑。



我是陳美琳，目前就讀於台中女中二年級數理資優班，因為喜愛排球，在學校擔任排球社副社長。個性開朗，習慣以樂觀正向的態度面對一切事物。從小就對理科有濃厚的興趣，在國中有幸能進行專題研究，實際動手操作一連串的實驗，讓我對化學產生更強烈的興趣，未來希望能繼續往這方面發展，成為一個專業的女科學家。

摘要

本研究開發以天然資材為原料之綠色微型微生物燃料電池。電池以碳紙為陰陽極，陽極槽以酵母菌對葡萄糖之厭氣氧化反應，陰極則塗佈有葉綠素鐵傳遞電子，以催化氧氣的還原反應，使電之進行，成功的以修飾中心金屬離子後的葉綠素取代傳統微生物燃料電池使用的金屬卟啉類化合物。實驗發現，陽極以每克酵母菌溶以 1.5mL 的葡萄糖液進行氧化，將葉綠素鐵 0.1g 塗佈於陰極，並加入純水，曝於自然光，即可有效增加微生物燃料電池電壓，電壓可達 0.62 V，與典型的燃料電池在全額負載下可產生的 0.5 - 0.8 V 相當，顯示出所開發的微型微生物燃料電池是具有應用潛力。為了提升所開發電池的實用性，將微生物燃料電池微型化設計便於攜帶及未來直接結合植物光合作用之組合，同時發展不需使用具毒性之電子傳遞介質的陽極反應，使能連續從植物光合作用取得葡萄糖作為燃料的可行性。本研究所開發的微型微生物燃料電池構造簡單，所使用的酵母菌、葡萄糖、葉綠素及氧氣等資材皆可於自然界取得，符合永續經營與綠色能源的目的。未來結合直接採用植物光合作用產生之葡萄糖為燃料來發電，更可發展為就地使用完全無污染的綠色植物太陽能源。

Abstract

A newly designed small-scale microbial fuel cell (MFC) was fabricated using materials obtained naturally. In contrast to traditional MFCs, the noble platinum electrode was replaced by carbon fiber, and the bacteria, uncommonly accessed outside of a science laboratory, were substituted with yeast. More importantly, the toxic and expensive metalloporphyrin catalyst was replaced with chlorophyll. To transfer electrons more efficiently, the single valance magnesium ion in the natural chlorophyll was replaced with multivalent ions such as copper and iron. In addition to the central metal ions, chlorophylls with different hydrophobicity were also studied. More likely due to the multi-valency and better coating, the iron chlorophyll with higher hydrophobicity provides the enhanced performance. To achieve maximum power generation, factors affecting the proposed MFC were investigated. The results show that MFC operation using three layers of carbon fiber as electrodes, the hydrophobic iron chlorophyll coated on the cathodic electrodes as reduction/oxidation catalysts, the addition of 1.5mL of yeast solution in the anodic chamber, 2mL of buffer solution in the cathodic chamber, and the MFC generates the maximum power density of 730 mW/m². The output voltage of which is comparable to that generated in typical fuel cells. Moreover, our MFCs have enough power to light up an LED. However, all the materials used in our MFC can be obtained naturally.

壹、前言

1. 研究動機

近年來能源短缺的問題日益受重視，發展綠色能源為大家所關注的議題。傳統之微生物燃料電池為提高轉換效率，常需在陽極槽添加甲烯藍等電子傳遞介質（mediator）來協助電子傳輸至陽極。然而電子傳遞介質通常具有毒性，易造成環境負擔。在陰極槽方面，為提高氧化/還原反應的轉換效率，有將金屬卟啉(porphyrin)塗覆於陰極上，或藉著照光來提升產電效率。然而金屬卟啉化合物價格高昂、製造過程繁複，且具毒性，增加了微生物燃料電池製造成本。

因此本研究擬探討發展在陽極槽不需電子傳遞介質、在陰極槽以金屬修飾葉綠素來催化提高在陰極氧化/還原反應的轉換效率，以天然資材為原料環境友善之綠色微型微生物燃料電池。

2. 研究目的

- (1) 可攜式 MFC 系統組裝與設計
- (2) 以葉綠素衍生物替代金屬卟啉對發電效率影響之探討
- (3) 單雙層碳布對發電效率影響之探討
- (4) 碳布電極接觸表面積對發電效率影響之探討
- (5) 陰極溶液種類對發電效率影響之探討
- (6) 葉綠素鐵鈉溶液及脂溶性葉綠素鐵直接塗佈對發電效率之探討
- (7) 陰極電解液 pH 值之探討
- (8) 修飾陰極之葉綠素鐵量對發電效率之探討
- (9) 酵母菌液濃度之探討

貳、 研究方法及過程

1. 實驗材料

本研究自組微型微生物燃料電池裝置材料及化學品如下表 1 與圖 1 所示。

表格 1 微生物燃料電池組裝材料

部件	材料
上下層夾板	5 x 5 cm ² 壓克力板 PP 塑膠網
生物催化體 承載物	麵包酵母菌 周圍塗有 polystyrene 的直徑 47mm 濾紙 Taiwan Carbon Technology 0.35mm 活性碳纖維布
電極材料	(Taichung ,Taiwan) Toray [®] 碳紙(Tokyo ,Japan)
質子交換膜	Nafion membrane (0.05 mm thick ,Alfa Aesar)
陽極電解液	葡萄糖、磷酸鈉 鐵氰化鉀、磷酸鈉、氫氧化鈉
陰極電解液	葉綠素鐵鈉、氫氧化鈉 葉綠素鐵(塗布在陰極上)、氫氧化鈉、氯化銨



(a)



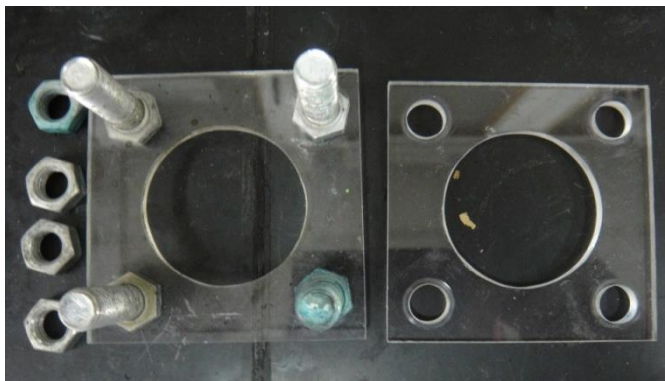
(b)



(c)



(d)



(e)



(f)

圖 1 (a)陰極葉綠素鐵鈉溶液 (b)陽極酵母菌 (c)周圍塗有 polystyrene 的直徑 47mm 濾紙 (d)碳電極及保鮮膜 (e)上下層壓克力夾板 (f)組裝完成微生物燃料電池

2. 研究方法

本研究以修飾中心金屬離子後的葉綠素取代傳統微生物燃料電池使用的金屬卟啉類化合物。研究首先將建立可攜式微生物燃料電池模組，使燃料電池微小化便於操作與未來連接在植物上。葉綠素萃取自植物體，且使用鐵取代葉綠素中心金屬離子鎂，並以修飾在陰極上。研究針對各種可能影響因素進行分析，以獲得最佳發電效率。

3. 進行步驟

(1) 可攜式 MFC 系統設計

本實驗設計可攜式小型微生物燃料電池系統，上下兩層夾板以壓克力材料製成，中心設計一直徑 42mm 圓形孔洞。此外，為加速排除放電過程中產生的氣體，上下各加裝一片塑膠網。承載體部分是周圍塗有保麗龍的濾紙。電極均採用 Toray[®] 碳紙，碳材料體表面積大、生物相容性佳、便宜且容易取得，為極佳的電極材料。陰陽兩極之間以 Alfa Aesar 生產的 0.05mm 厚質子交換膜做為區隔，大小須足以覆蓋壓克力板中間的圓孔。

(2) 質子交換膜預處理

本實驗採用的質子交換膜為 Alfa Aesar 所生產的 Nafion，其化學結構如圖 2 所示。質子交換膜的功能有兩種，即阻絕電子穿透但可使陽離子通過抵達陰極及隔絕陽極和陰極的電解液避免其混和。剛購入的質子交換膜表面會有些許雜質以及本身因為乾燥太久而使得傳導電子的能力下降，所以必須預先處理來恢復質子交換膜本身的特性。



- I. 將質子交換膜浸入 6% 過氧化氫水溶液在 80°C 下煮 1 小時，去除質子交換膜表面的不純物質及化學顆粒。
- II. 以去離子水清洗 2~3 次，去除殘留的 H_2O_2 。
- III. 將膜浸入 2M 硫酸在 80°C 下煮 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。
- IV. 將質子交換膜浸入 80°C 的去離子水中煮 1 小時，去除殘留的 H_2SO_4 。
- V. 再利用去離子水清洗質子交換膜 2~3 次，將膜放置在去離子水中，並每隔 1 周換 1 次去離子水以確保質子交換膜的品質。

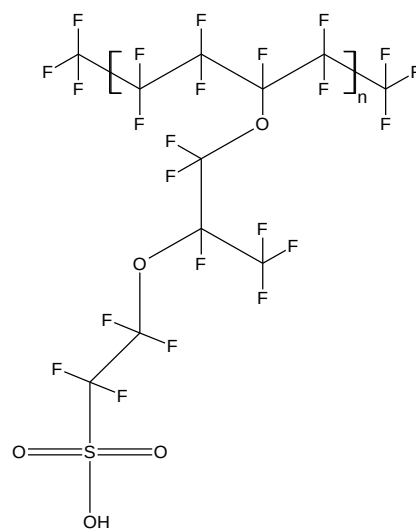


圖 2 Nafion 化學結構圖

(3) 葉綠素中心金屬離子的置換反應

葉綠素是普遍存在於植物、藻類和藍藻中的光合色素，是一種二氫卟吩 (chlorin) 色素，結構上和卟啉色素(例如：血紅素)類似。葉綠素有多個側鏈，

通常包括一個長的植基 (phytyl chain)。葉綠素在二氧吡吩環的中央有一個鎂原子如圖 3a 所示，但因為鎂離子不易氧化，難以進行電子傳遞，因此必須先將中心金屬離子置換為較容易傳遞電子的離子。

● 純化葉綠素暨葉綠素鐵化



- I. 取 500g 樹葉磨碎後置入 1000 mL 燒杯，並加入 500 mL 丙酮，以超音波震盪 30 分鐘後，使用過濾去除固體殘渣，收集澄清濾液。
- II. 使用迴旋真空濃縮機將濾液中溶劑去除，獲得固體葉綠素粗萃固體，以正己烷溶解後，置於-20°C 保存。
- III. 以石英棉塞在層析管柱底部，並使用甲醇懸浮 SiO₂，將懸浮液緩緩倒入層析管柱中，使其緻密地充滿整根管子。
- IV. 將正己烷和乙酸乙酯以 1:1 配置成移動相溶液
- V. 將移動相溶液倒入 SiO₂ 管柱中，將甲醇完全置換，並加入未純化的葉綠素溶液，進行管柱層析收集葉綠素。
- VI. 純化後葉綠素溶液以迴旋真空濃縮機去除溶劑，加入 75% 異丙醇水溶液，使葉綠素固體溶解

VII. 以 0.1M 鹽酸將葉綠素溶液調至 pH 2 並以 60°C 加熱 30 分鐘，使氫離子取代原中心金屬鎂

VIII. 加入硫酸鐵共煮 30 分鐘，使硫酸鐵與脫鎂葉綠素反應成實驗所需之葉綠素鐵

IX. 以迴旋真空濃縮機去除異丙醇後加入正己烷，取上層正己烷溶液以迴旋濃縮機乾燥，即可獲得葉綠素鐵如圖 3b 所示。

● 葉綠素鐵鈉水溶液配置

由於鎂和葉綠素分子核的結合很不牢固，在弱酸性條件下，鎂極易被氫取代生成脫鎂葉綠酸；經與亞鐵鹽反映，生成葉綠素鐵酸，再用鹼中和得葉綠素鐵鈉，其步驟如下：



I. 將葉綠素粗萃物質加入 100 mL 0.1M 氫氧化鈉溶液，加熱到 65°C 並持續攪拌，使皂化反應發生，40 分鐘後停止加熱，待冷卻後加入分別以 50mL 正己烷萃取 10 次，以洗除未被皂化之雜質，最後將下層水溶液以迴旋真空濃縮機抽乾，即獲得固狀葉綠素鈉鹽。

II. 將 10 g 葉綠素鈉鹽加入 100mL 超純水中，並使用 2 M 硫酸將 pH 值調至 2，加熱到 65°C 攪拌後生成脫鎂葉綠素酸。

III. 在脫鎂葉綠素酸溶液中加入 0.12 g FeSO_4 ，並持續以 65°C 加熱攪拌 1 小時，

IV. 冷卻後過濾取得葉綠素鐵酸固體。

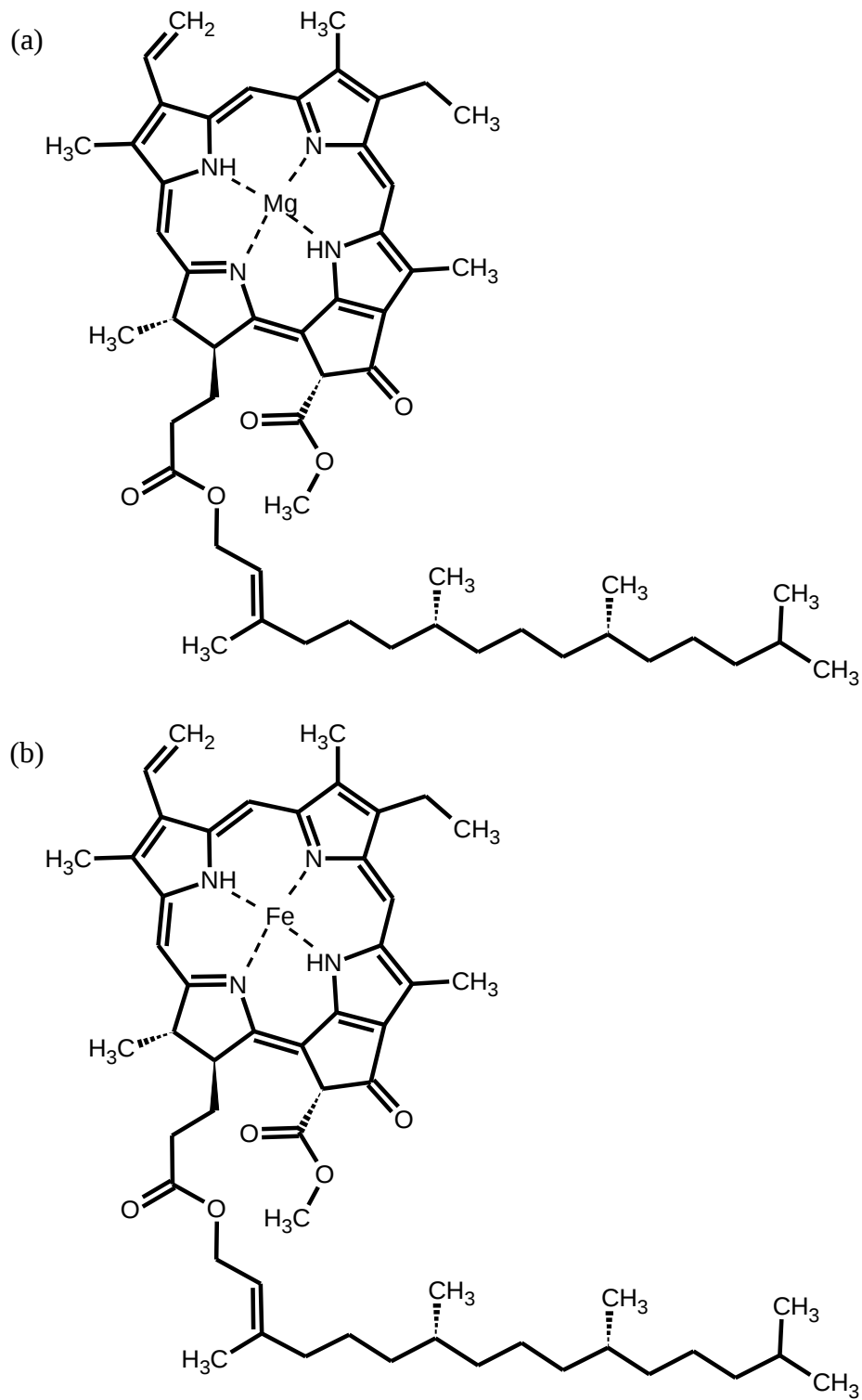


圖 3 (a)葉綠素 a 與(b)葉綠素鐵之結構

(4) 陽極電解液配製

由文獻中得知，陽極微生物厭氧反應之微生物一般以酵母菌及桿菌系列如大腸桿菌等最為合適。為便於安全性以及應用性考量，本研究採用成本低、較易取得、及可簡便培養的麵包酵母菌置於陽極槽進行微生物厭氧反應，同時也以葡萄糖溶液為燃料置入陽極槽。陽極電解液配製流程如下：

- I. 配置 1.5M 葡萄糖溶液、0.1M 磷酸鹽緩衝液，均勻混和
- II. 分別取混和後的溶液 15mL 及 7.5mL 加入 5g 乾麵包酵母菌
- III. 攪拌後靜置 10 分鐘使酵母菌恢復活性。

(5) 陰極電解液配製

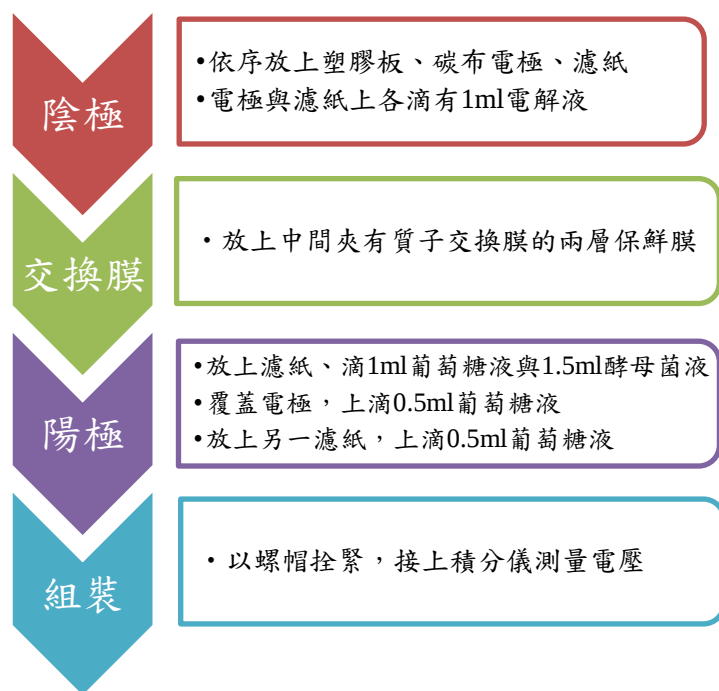
本研究陰極電解液配置不同含量及不同 pH 緩衝溶液，並比較其與鐵氰化鉀緩衝液的電位差大小。

溶液 I.將鐵氰化鉀及磷酸鹽溶液混和調配成 0.08M 且 pH 值為 7 的緩衝液。

溶液 II.配置 0.08M 葉綠素鐵水溶液並以 1M 的氫氧化鈉水溶液調整其 pH 值。

溶液 III.將脂溶性葉綠素鐵溶於正己烷，滴在陰極碳電極上，使正己烷揮發。

(6) 微生物燃料電池的組裝(如圖 4 所示)



- I. 在下方夾板上放置塑膠板，再置兩片碳電極作為陰極，陰極碳電極表面先以葉綠素鐵塗佈，並滴 1ml 的電解液於內側碳布上。放置一片周圍塗有保麗龍的濾紙之後，再滴電解液 1ml 滴於濾紙表面。若陰極電子傳遞介質為水溶性葉綠素或鐵氰化鉀溶液，則與電解液一同取 2ml 滴入。
- II. 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，使陰陽兩側電解質不會因滲透而混合。
- III. 再放置一片濾紙，滴上 1ml 的電解液後，以針筒吸取 1.5ml 的酵母菌溶液，注在濾紙上。再以碳電極覆蓋作為陽極，並滴上 0.5ml 的電解液。碳電極上再放置一片濾紙，使之作為與外界空氣流通的管道，滴上最後的 0.5ml 電解液。並蓋上塑膠板、壓克力板。
- IV. 以螺帽拴緊電池，則兩側的塑膠板皆能有效施壓於電池，逼迫發電過程中產生的氣體逸散於空氣中。
- V. 將積分儀正負極分別接在兩側的雙層碳電極上。

(7) 微生物燃料電池發電最佳化條件探討

- I. 單雙層碳電極對發電效率影響
- II. 碳布電極對發電效率影響
- III. 陰極修飾劑種類的比較
- IV. 陰極電解液 pH 值的比較
- V. 修飾陰極之葉綠素鐵量探討
- VI. 陽極酵母菌液濃度探討

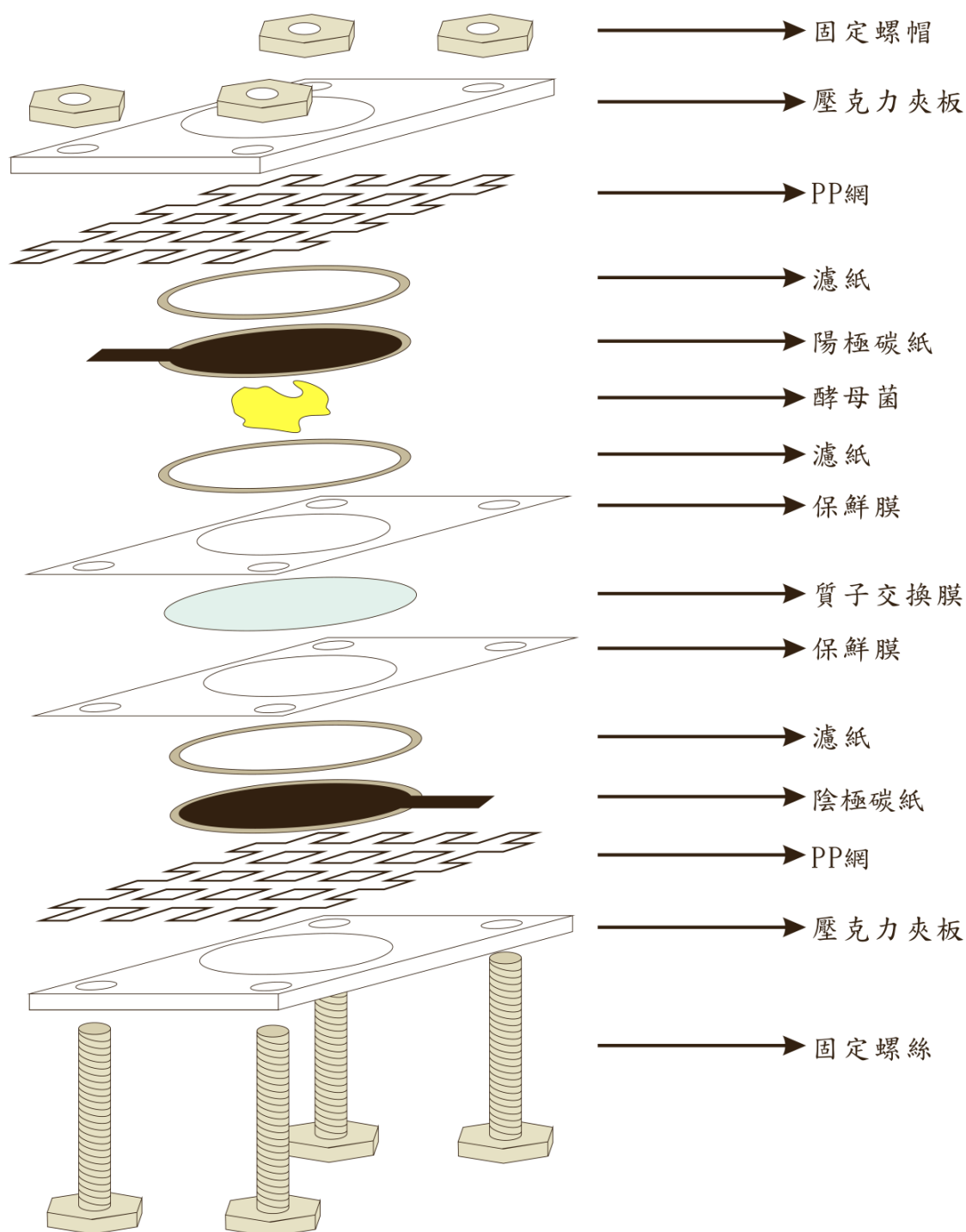


圖 4 微生物燃料電池構造圖

參、 研究結果與討論

1. 單雙層碳電極對發電效率的影響

陽極電解液採用葡萄糖溶液，陰極則為鐵氰化鉀溶液，結果發現碳電極越多層，MFC 效能越高，如圖 5 所示。其主要原因在於較多層的碳電極可以提供較高的接觸表面積，因此可以同時間有較多的氧化還原反應產生，且相對減少電阻，因此具有較高電壓，然而超過雙層碳電極後則易造成溶液滲漏，溶液滲漏後容易造成電池短路而無法測得電壓，因此選擇雙層碳電極作為往後實驗之電極。

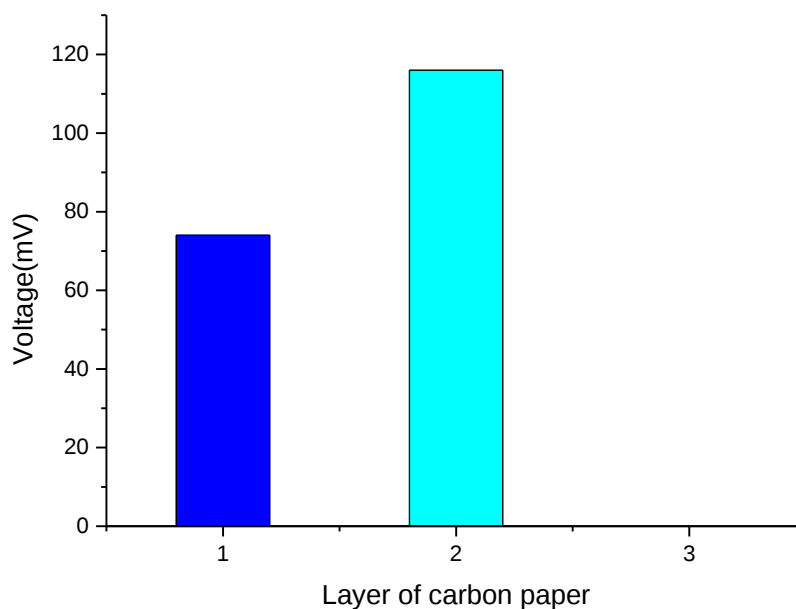


圖 5 碳電極層數對發電效率的影響

2. 碳電極對發電效率之影響

碳電極碳化的原料與碳結構皆會對發電效率造成影響，因此本研究比較文獻中常見之碳紙(Toray[®])與台碳科技活性碳布相比較。實驗結果如圖 6，以 Toray[®]的碳紙為電極的電壓明顯高於台碳科技活性碳布。推測原因為台碳科技之碳布主要用途在於醫療上病原體與污染物的吸附，其多孔性結構，導致碳電極電阻上升，且因為台碳科技之碳布密度也較低，使發電效率低落。因此本實驗往後使用 Toray[®]出產之碳紙作為電極材料。

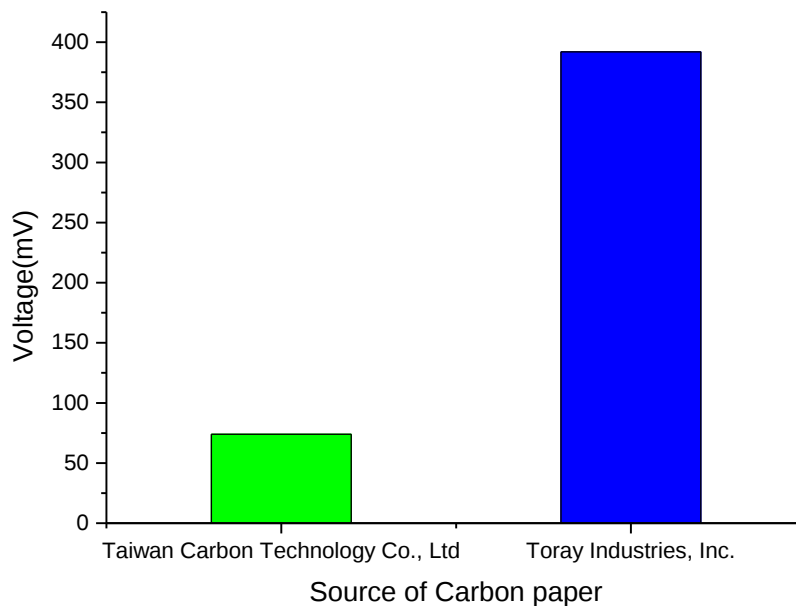


圖 6 碳電極比較

3. 陰極修飾劑種類的比較

在生物燃料電池的研究文獻中指出，陰極的電子傳遞物質容易影響電池的發電效能，因此在此我們選擇最常見使用之鐵氰化鉀，與水溶性葉綠素鐵鈉、葉綠素銅鈉、脂溶性葉綠素鐵做比較，實驗結果顯示葉綠素鐵的發電效率較鐵氰化鉀及葉綠素鐵鈉、葉綠素銅鈉高，推測是因為葉綠素鐵的中心鐵原子可以進行兩價與三價的氧化還原反應，且葉綠素鐵的鐵離子直接塗佈於電極表面，與鐵離子游離於水溶液中的葉綠素鐵鈉相比，較能穩定接觸氧氣，達到電子傳遞的效果，因此發電效率居四者之冠，如圖 7 所示。因此往後以脂溶性葉綠素鐵塗佈於陰極表面。

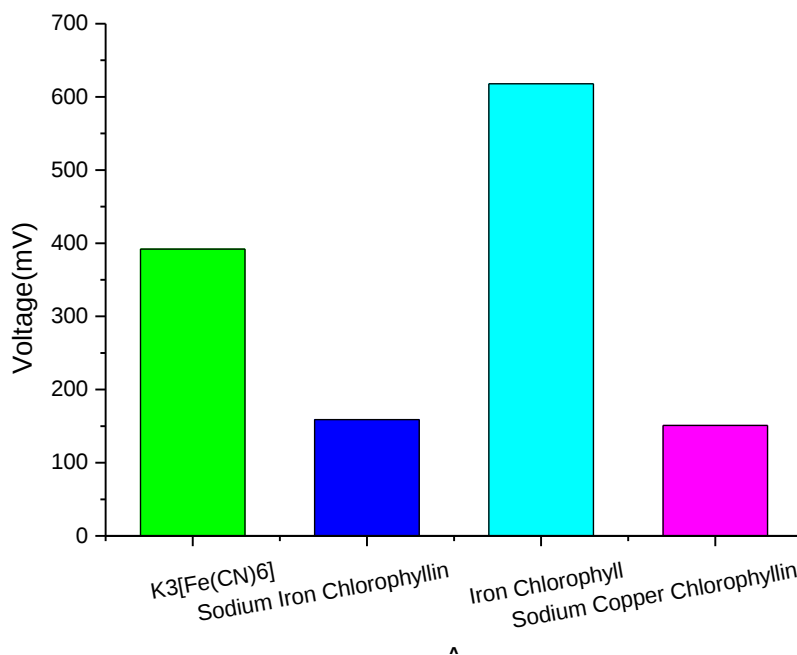


圖 7 陰極修飾及暨溶液種類的選擇

4. 陰極電解液 pH 值的比較

在微生物燃料電池中，陰極溶液 pH 值會影響質子穿透離子交換膜之效能，進而影響發電效率，因此在使用葉綠素鐵塗佈於碳電極上的情況下，分別使用醋酸水溶液與氫氧化鈉水溶液調整溶液至 pH7、氯化銨以及氫氧化鈉水溶液調整溶液至 pH8、9、10，與純水進行發電最大電壓之比較，由實驗結果如圖 8。

實驗結果顯示出使用純水溶液時，電池達最大電壓約 0.62V。而任何 pH 值的緩衝液，皆無法有效提高最大電壓，原因為當溶液成鹼性時，承載物濾紙呈淡黃色，因此推測為葉綠素鐵的中心金屬鐵離子遇氫氧根形成氫氧化鐵沉澱，而大幅降低葉綠素鐵作為電子傳遞介質的效率；而 pH7 的電解液同樣無法有效增加發電效率，推測原因為電解液中的弱酸根易與葉綠素還原後的亞鐵離子錯合，阻礙氧氣與其結合，無法轉換為能持續傳遞電子的鐵離子，而溶液中的水分子又會與陰陽離子團形成水合離子，使溶氧無法有效接觸葉綠素。因此葉綠素鐵塗佈於陰極時，應使用純水溶液。

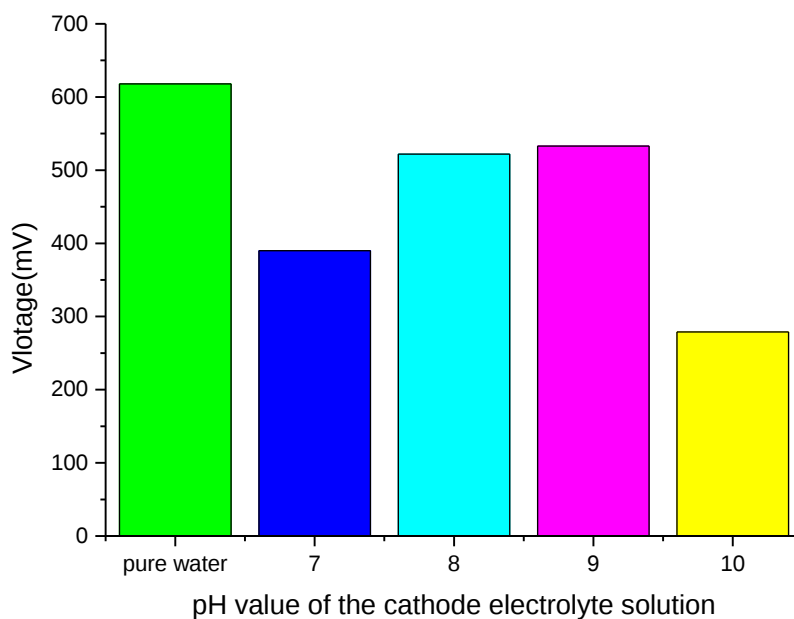


圖 8 陰極溶液 pH 值探討

5. 修飾陰極之葉綠素鐵量探討

電子傳遞介質的多寡在電池中扮演極重要的角色，因此以不同質量的葉綠素鐵進行發電效率探討，實驗結果如圖 9，顯示出塗佈葉綠素鐵 0.1g 時發電效率最佳，電壓最大值達 620mV。較多或較少的葉綠素，發電效率皆較差，推測原因為塗層過厚的葉綠素鐵會導致電池內側的鐵離子還原為亞鐵離子後，無法有效接觸到空氣，不能重複傳遞電子，使導電度下降；然而，過少的葉綠素鐵則使氧化還原數量受到限制，而導致發電效能低落。因此往後將以 0.1g 的葉綠素鐵塗佈於陰極碳紙表面。

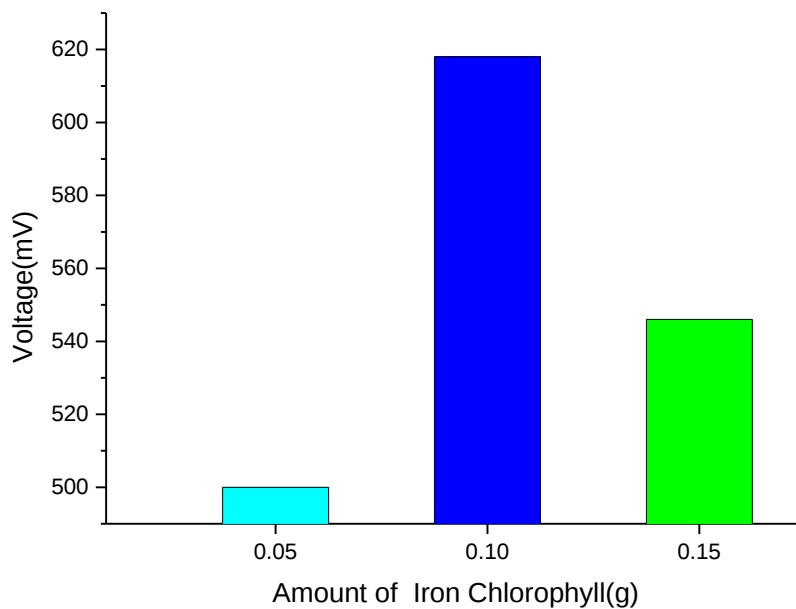


圖 9 葉綠素鐵量的選擇

6. 陽極酵母菌液濃度探討

酵母菌的發酵為微生物燃料電池電壓的來源，其分解葡萄糖後產生的電子與質子為電池迴路的動力，因此酵母菌液的濃度高低會直接影響到電池的發電效率，對酵母菌液濃度進行探討的實驗結果如圖 10，發現當酵母菌液濃度越高有越大的電壓值。但考慮到葡萄糖溶液之最大溶解度，酵母菌液濃度以 1g 酵母菌/1.5ml 葡萄糖溶液為限。

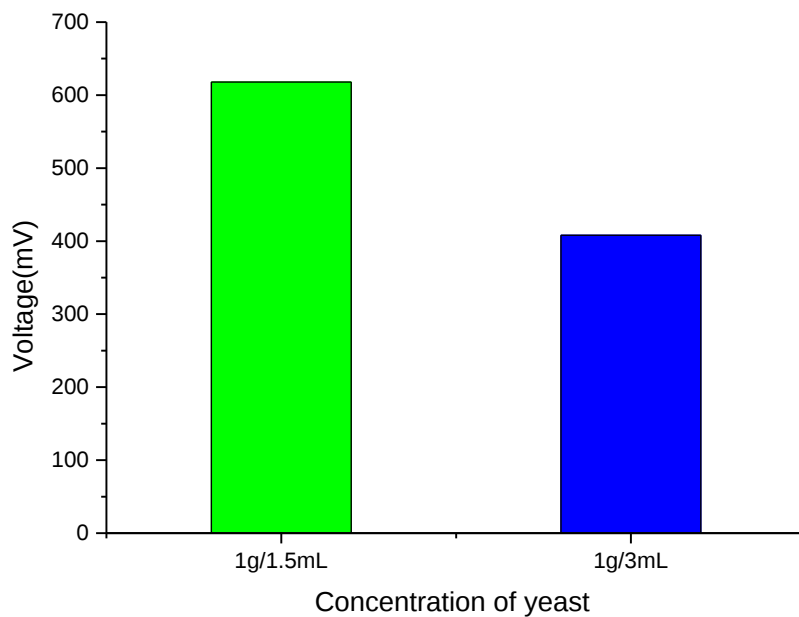


圖 10 酵母菌液濃度選擇

7. 微生物燃料電池發電效能比較

為了證明本研究所開發之微生物燃料電池具有高發電效能與環境友善的優點，因此與近年來文獻中生物燃料電池進行比較，比較結果如表 2 所示。由表 2 中可以發現，在未使用陰極修飾劑時，發電電壓皆小於 0.5V，但若而使用陰極修飾劑後最高發電效能可達 0.8V，然而使用 FePc 與 CoTMPP 等陰極修飾劑，必須經由合成、純化及修飾等步驟，過程繁瑣且產物為人工合成有機金屬對人體與自然界有一定危害，而本研究所使用之葉綠素鐵萃取自植物體，僅經過中心金屬置換，因此相對於人工合成有機金屬較為環保與生態友善，而其發電效能可以產生 0.62V 電壓，與人工合成有機金屬相近，甚至大於 CoTMPP 陰極修飾劑所產生的 0.5V 電壓，因此可以證明本研究所開發之方法具有相對高的發電效能，且兼具環境生態友善優點。

表格 2 微生物燃料電池比較

生物催化劑	陰極電極	陽極電極	陰極修飾劑	電壓(V)	文獻
厭氧活性底泥 (多菌混和)	碳布/石墨烯	碳布/石墨烯	無	0.39	[17]
家庭廢水 (多菌混和)	碳布	碳纖維	無	0.35	[18]
大腸桿菌	KJB ^a	疏水碳布	FePc ^b	0.8	[19]
賓州大學廢水 (多菌混和)	碳布混摻鉑	碳布混摻鉑	CoTMPP ^c	0.5	[20]
酵母菌	碳紙	碳紙	葉綠素鐵	0.62	本方法

a : Ketjenblack carbon

b : Iron phthalocyanine

c : cobalt tetramethylphenylporphyrin

肆、 結論與應用

本研究成功地將微生物燃料電池微小化，開發永續安全的可攜式小型葉綠素微生物燃料電池。經過各種變因的發電效率探討，以碳布雙層為電極，安全容易取得、每克加以 1.5ml 葡萄糖溶液的酵母菌在無電子傳遞介質下對葡萄糖進行厭氣氧化反應，發現當陰極塗佈葉綠素鐵 0.1g 並使用 pH7 水溶液作為陰極電解液，在自然曝光下，電壓可達 0.62 V，與典型的燃料電池在全額負載下可產生的 0.5 - 0.8 V 相當，顯示出本研究開發的微型微生物燃料電池若能穩定獲得此電壓，深具有應用潛力。

陰極槽的反應以葉綠素替代昂貴具毒性的金屬卟啉，除大幅降低成本外亦具環保與安全的功能。本實驗開發的微型微生物燃料電池構造簡單，所用的酵母菌、葡萄糖、葉綠素及氧氣等皆可取於自然界，符合永續經營與綠色能源的目的。未來更將朝著讓植物體直接供光合作用產生之葡萄糖為燃料來發電，發展為就地使用完全無污染的綠色植物太陽能源。

伍、 參考文獻

1. 王穎哲;林育旨;白曠綾;張豐堂;謝勝隆;何有忠, 2003,半導體及光電產業現行揮發性有機廢氣控制設備之選用評估. 工業污染防治季刊, 2003, 1。
2. 王立娟, Preparation of Sodium Iron Chlorophyllin from Pine Needle and Study on Its Stability, Northeast Forest University, Harbin 150040。
3. 陳子秦, 太陽能電池產業製程及污染防治簡介。
4. 陳瑩芳, 以金屬卟啉改進微生物燃料電池之效益。中興大學化學所碩士論文, 2009。
5. 王湘靈, 生物色素太陽電池葉綠素 a 衍生物之光電性質量子分析。清華大學動力機械所碩士論文, 2011。
6. 江奇儒, 聚吡咯奈米碳管複合材料固定酵素電極於葡萄糖/氧生物燃料電池系統之應用。成功大學化學工程學系碩士論文, 2007。
7. Nice, Karim and Strickland, Jonathan."How Fuel Cells Work: Polymer Exchange Membrane Fuel Cells" How Stuff Works, accessed August 4, 2011。
8. Karki, R.; Hu, P.; Billinton, R., A simplified wind power generation model for reliability evaluation. Energy conversion, IEEE Transactions on 2006, 21 (2), 533-540.
9. Mahan, J. E.; Ekstedt, T. W.; Frank, R. I.; Kaplow, R., Measurement of minority carrier lifetime in solar cells from photo-induced open-circuit voltage decay. Electron Devices, IEEE Transactions on 1979, 26 (5), 733-739.

10. Mishra, U., 2004, Environmental impact of coal industry and thermal power plants in India. *Journal of environmental radioactivity* 72 (1), 35-40.
11. Min, B.; Cheng, S.; Logan, B. E., Electricity generation using membrane and salt bridge microbial fuel cells. *Water research* 2005, 39 (9), 1675-1686.
12. Rothmund, P., A New Porphyrin Synthesis. The Synthesis of Porphin1. *Journal of the American Chemical Society* 1936, 58 (4), 625-627.
13. Rothmund, P., Formation of porphyrins from pyrrole and aldehydes. *Journal of the American Chemical Society* 1935, 57 (10), 2010-2011.
14. Zhao, F.; Harnisch, F.; Schröder, U.; Scholz, F.; Bogdanoff, P.; Herrmann, I., Challenges and constraints of using oxygen cathodes in microbial fuel cells. *Environmental science & technology* 2006, 40 (17), 5193-5199.
15. Zhao, F.; Harnisch, F.; Schröder, U.; Scholz, F.; Bogdanoff, P.; Herrmann, I., Application of pyrolysed iron (II) phthalocyanine and CoTMPP based oxygen reduction catalysts as cathode materials in microbial fuel cells. *Electrochemistry Communications* 2005, 7 (12), 1405-1410.
16. 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）。
17. Zhuang, L.; Yuan, Y.; Yang, G.; Zhou, S., In situ formation of graphene/biofilm composites for enhanced oxygen reduction in biocathode microbial fuel cells. *Electrochemistry Communications* 2012, 21 (0), 69-72.
18. 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.

19. HaoYu, 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.
20. 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.

1. Objectives

A. Development of an eco-friendly MFC

B. Using chlorophyll instead of toxic metalloporphyrin as the catalyst

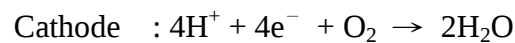
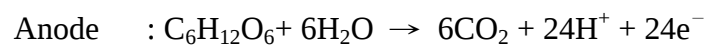
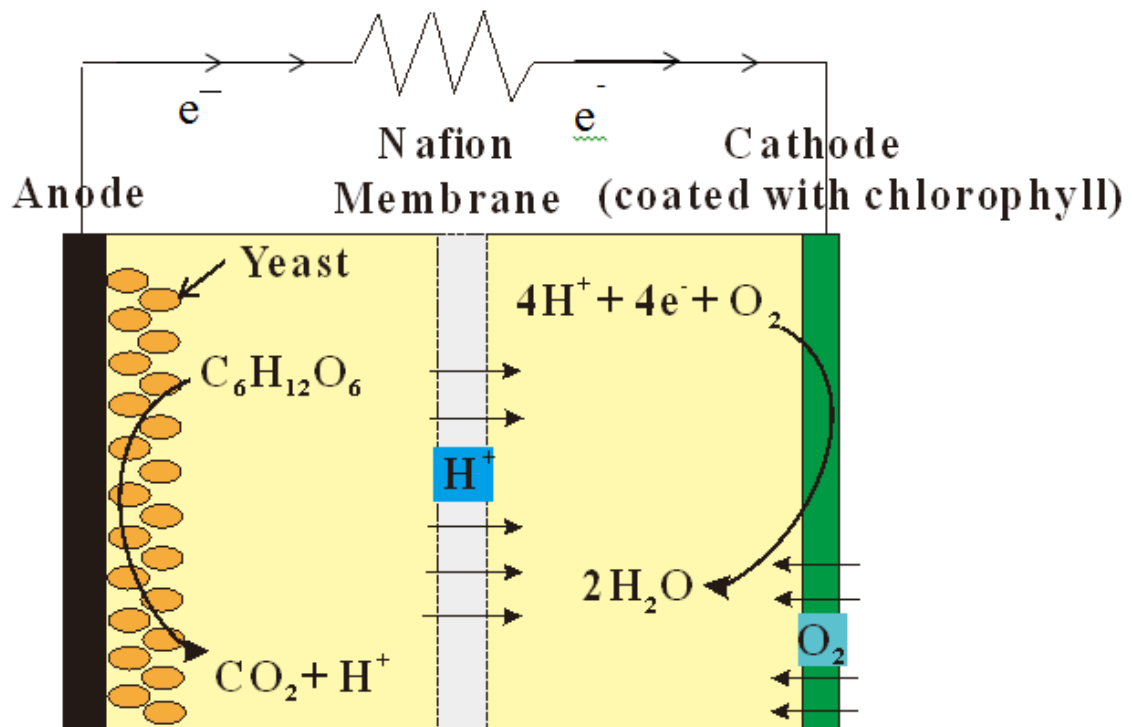


Fig1. Reactions in the proposed MFC

2. Experimental

A. Experimental Apparatus

	Material
Plastic Splint	5 x 5 cm ² Acrylic plate PP net
Bacteria	Yeast
Fuel	Glucose
Support	47mm Filter paper
Electrode	Cetech Co., Ltd. 410 μ m Carbon Cloth
Membrane	Nafion membrane (0.05 mm thick ,Alfa Aesar)
Mediator	Methyl Blue
Buffer Solution	K ₂ HPO ₄ , HCl, NaOH
Cathodic Catalyst	Iron chlorophyll
	Sodium iron chlorophyll
	Copper chlorophyll
	Sodium copper chlorophyll Potassium ferricyanide

B. Chlorophyll central ion substitution

- Grinding leaves and extracting chlorophyll by acetone
- Filtrating crude chlorophyll and dissolving in hexane
- Purifying chlorophyll by chromatography
- For sodium iron chlorophyllin(Na Fe Ch), cutting the
phytyl chain by saponification
- Replacing Mg²⁺ with Fe²⁺ and Cu²⁺

- i. Heating chlorophyll in aqueous $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ solution
(pH = 2)
- ii. Adding FeCl_3 or $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
- iii. Heating for 30 min

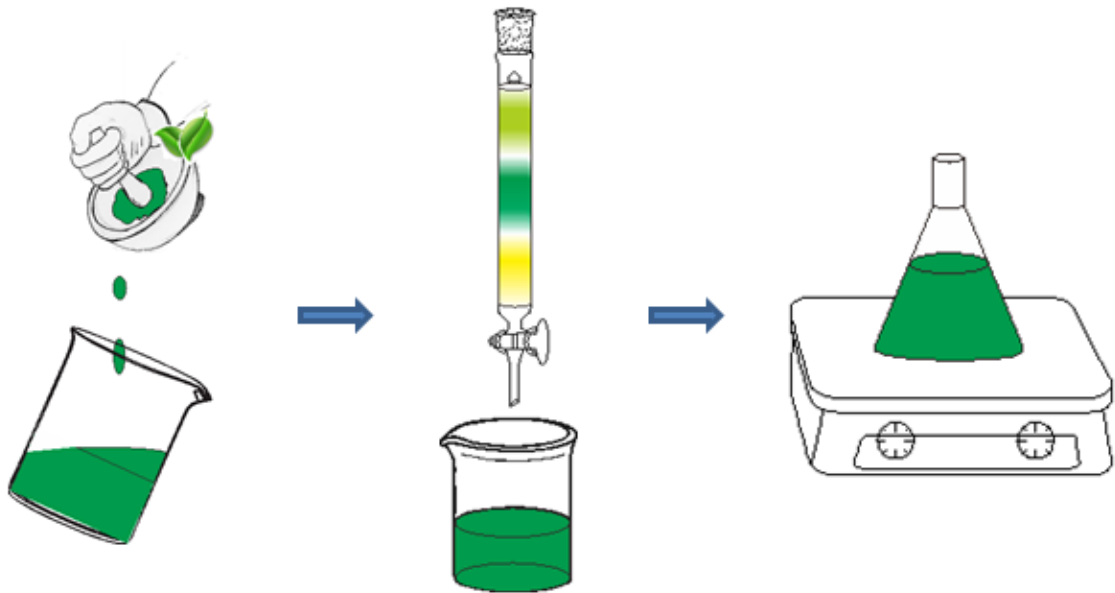
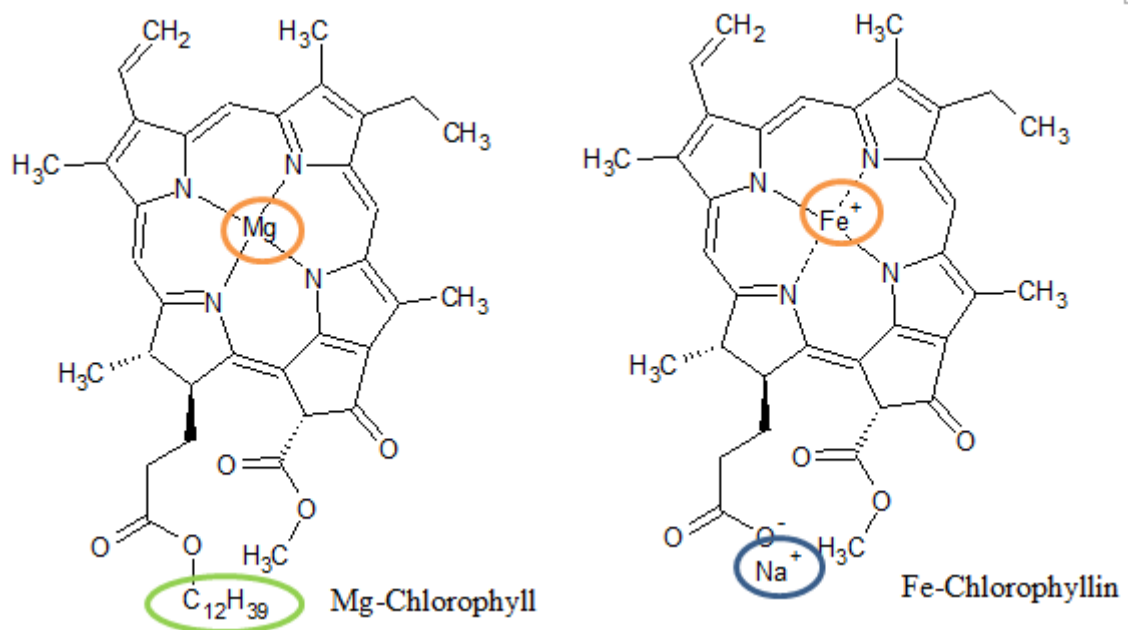


Fig.2 Chlorophyll Preparation



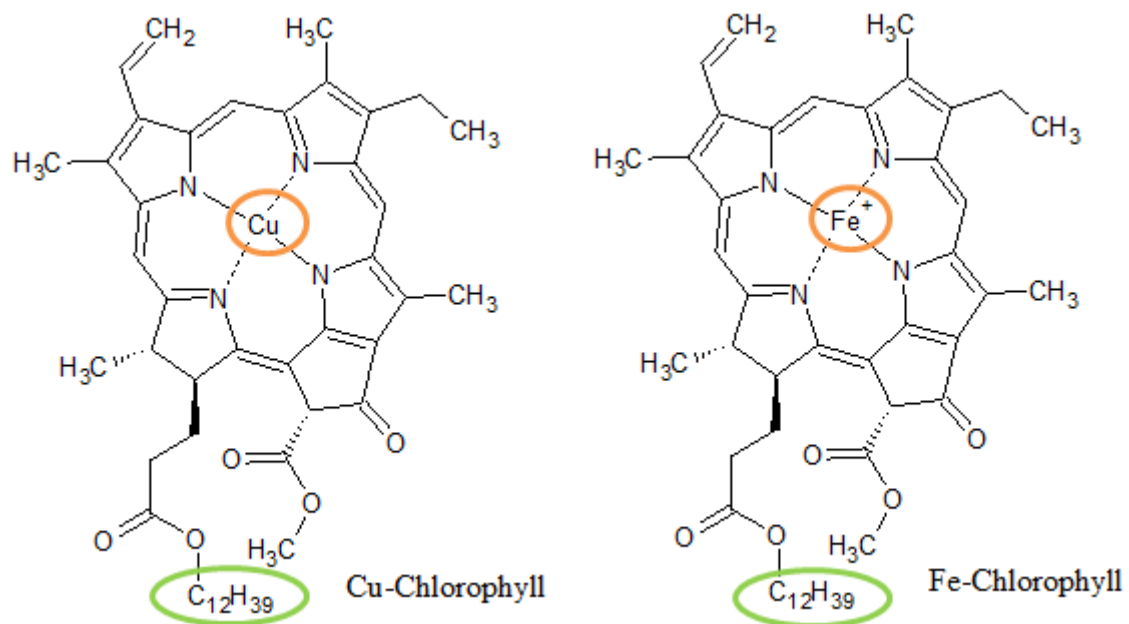


Fig.3 Structure of Chlorophylls

3. Assembly of MFC

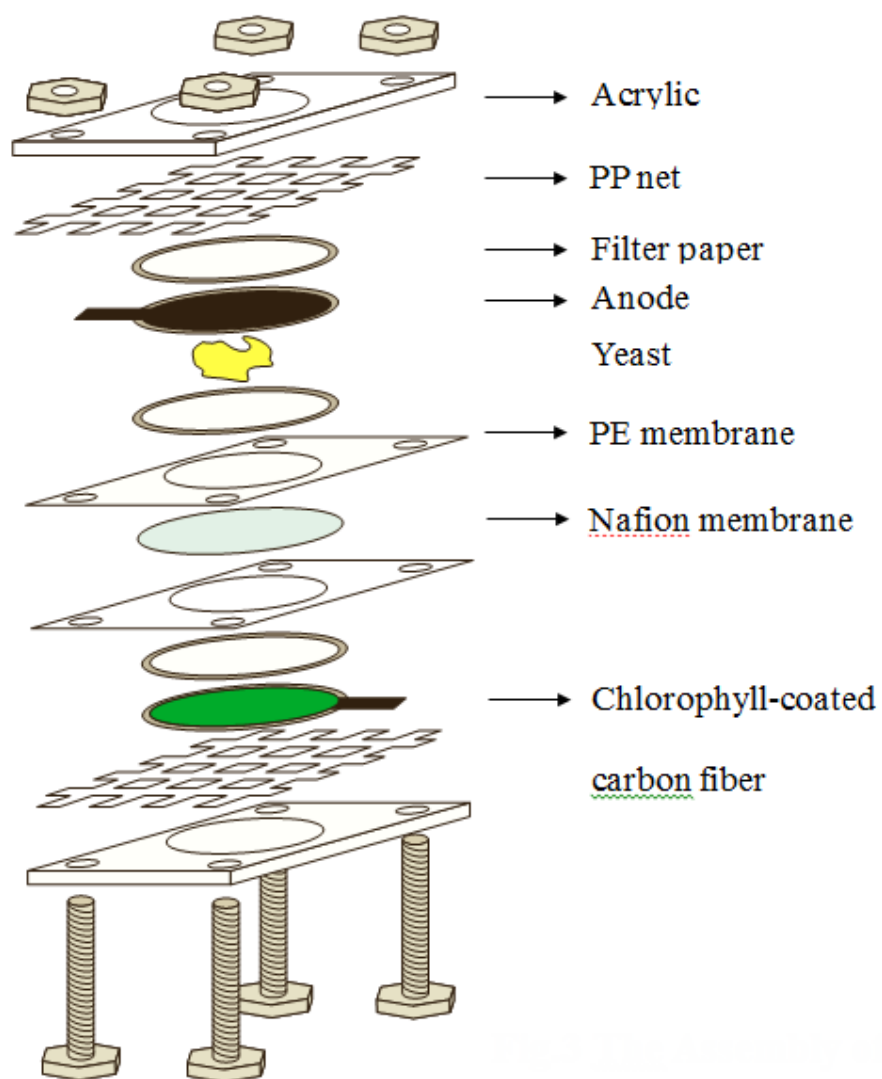


Fig.3 The Assembly of MFC

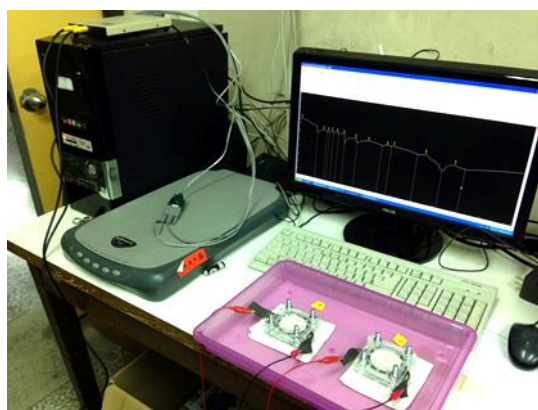


Fig.4 Experimental Apparatus (Integrator and MFC)

4. Results and Discussions

A. Selection of Cathodic Catalyst (Fig.6)

a. Iron chlorophyll performs better than magnesium chlorophyll and copper chlorophyll.

I. Magnesium only exists in Mg^{2+} .

II. Two different charge states of the central ions are critical for the performance of the catalyst.

III. Cu^{2+} - chlorophyll is more stable.

b. Hydrophobic iron chlorophyll performs better than hydrophilic sodium iron chlorophyllin.

c. Iron chlorophyll works better than traditional MFC
(with $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ as catalyst).

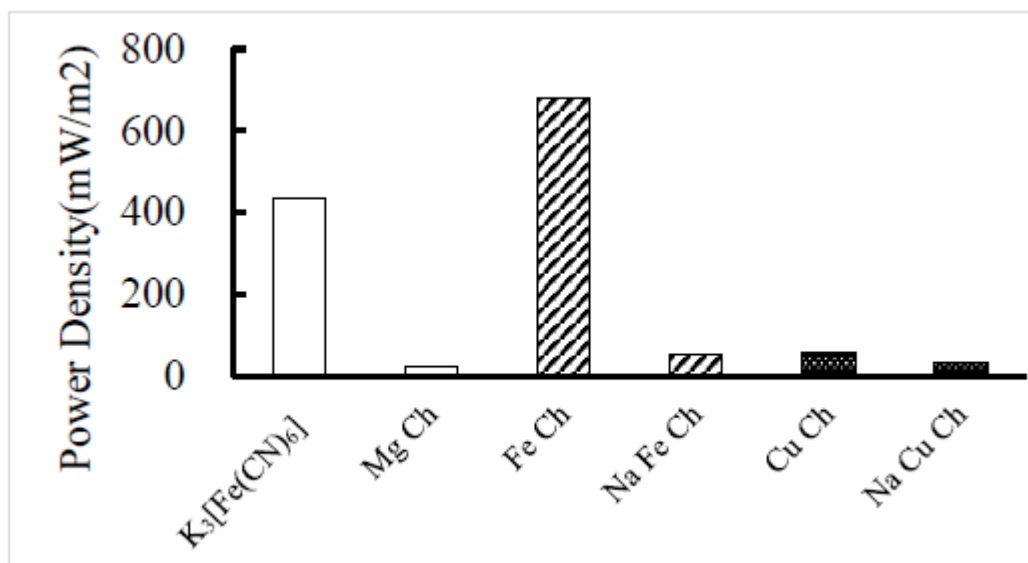


Fig.6 Performance of different cathodic catalysts

B. Amount of Iron Chlorophyll (Fig.7)

The efficiency of MFC is affected by the amount of catalyst.

25 mg of catalyst coated on cathode offers the best performance.

* Excessive chlorophyll may become obstacles for the transfer of oxygen to the electrode.

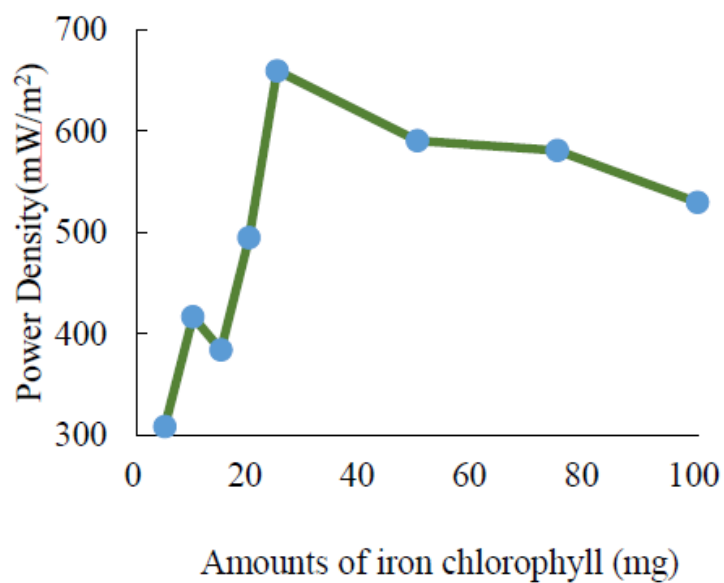


Fig.7 Performance of various amounts of iron chlorophyll

C. Concentration of Yeast Solution (Fig.8)

Since the anaerobic oxidation was achieved by yeast, the concentration of yeast would affect the performance of MFC.

When dissolving 0.5 gram of yeast in 1mL glucose solution, the MFC has the best efficiency.

* Higher concentration of yeast leads to more glucose decomposition, providing higher electricity generation. However, excessive yeast would increase viscosity and hinder the mass transfer.

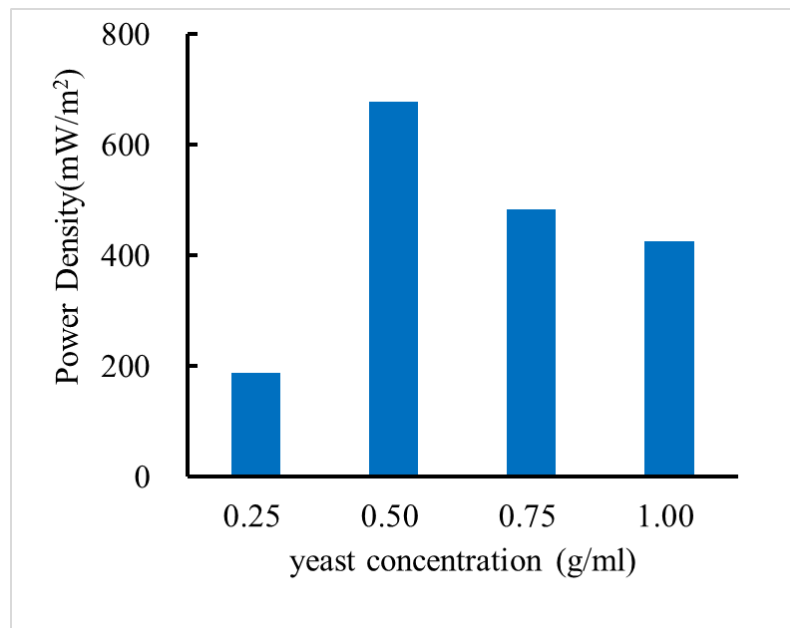


Fig.8 Effect of yeast concentration

D. pH of Anodic and Cathodic Buffer Solution (Fig.9 & Fig. 10)

a. Anode: The performance of pH5 is poorer than others. The power density is similar in the pH range from 6 to 10. (Fig. 9)

* pH5~6 was reported to be the best condition for the yeast . However, high concentration of protons may suppress the oxidation of glucose.

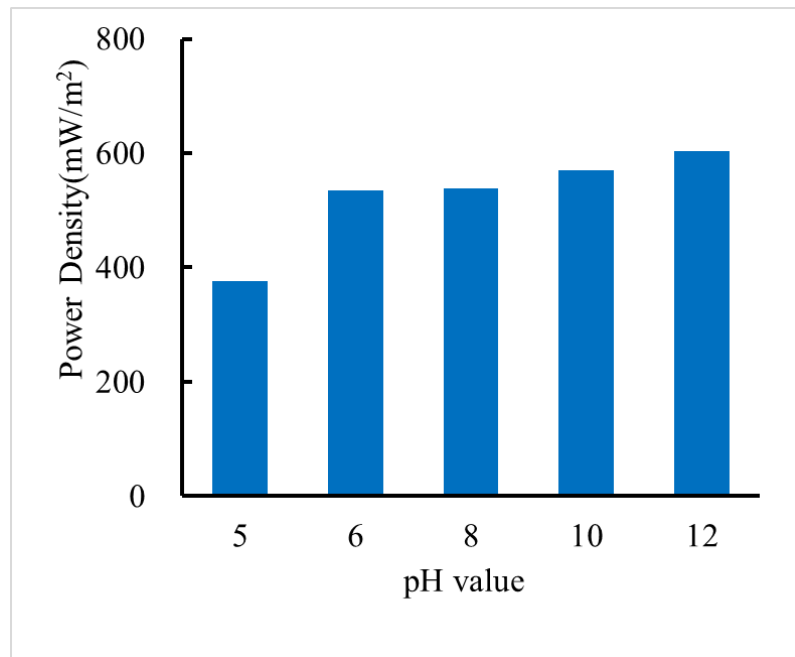


Fig.9 Effect of pH in anodic solution

b. Cathode: The power density increases slightly from pH5~9 and decrease slightly after pH9. However, it seems to have no significant difference among the efficiency of MFC in pH5~10. (Fig. 10)

* Strong acidic solution favors the cathode reaction, but un-favors the transfer of protons from anode chamber to cathode chamber. Strong alkaline solution affects in the opposite way. However, the effect of pH seems not significant from pH5~10.

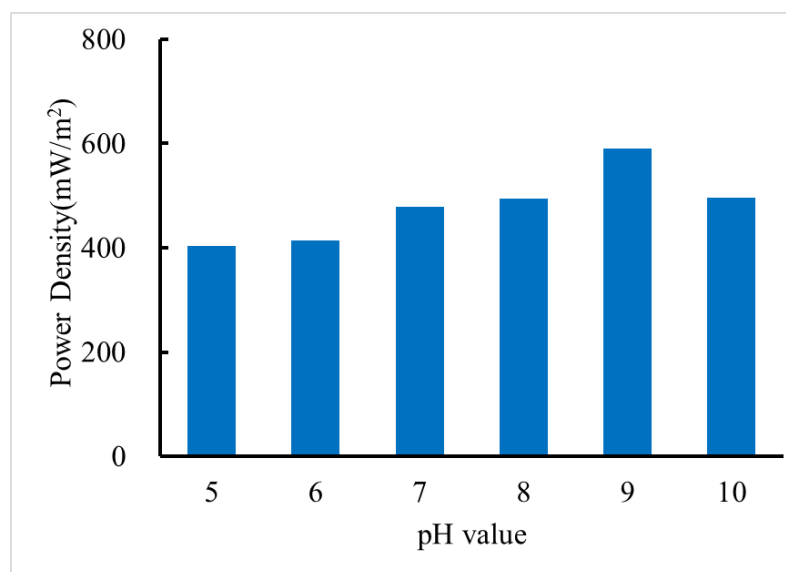


Fig.10 Effect of pH in cathodic solution

E. Layer of Carbon Fiber (Fig.11)

The current of MFC is closely related to the effective area of its electrodes.

However, the voltage of MFC isn't..

When using more layers of carbon fiber as the electrode, MFC has higher current.

* More likely due to the larger effective area than the others, triple layers of carbon fiber performs best.

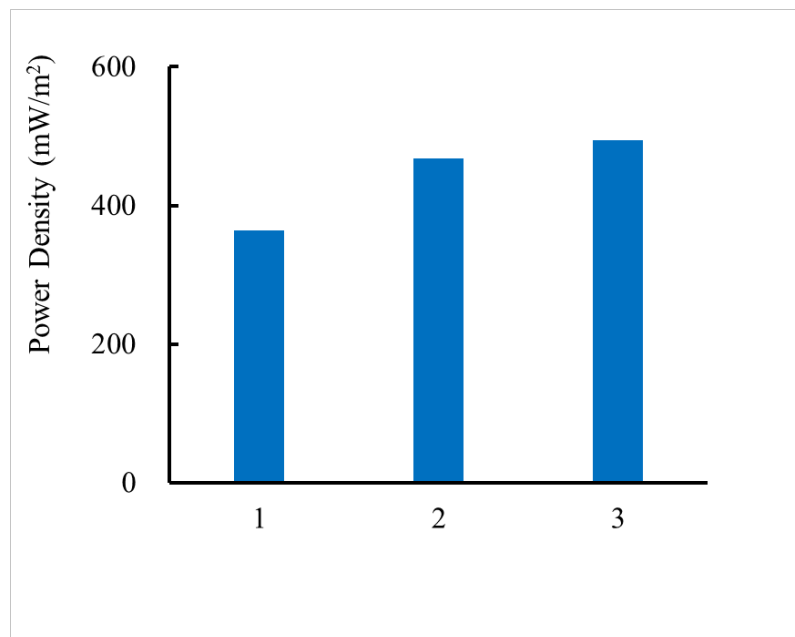


Fig. 11 Layer of Carbon Fiber

F. MFC Performance (Fig.12)

The MFC was connected to resistive load and the resistance of the load was varied to change the voltage and current of the MFC.

The MFC voltage drops continuously as the current increases.

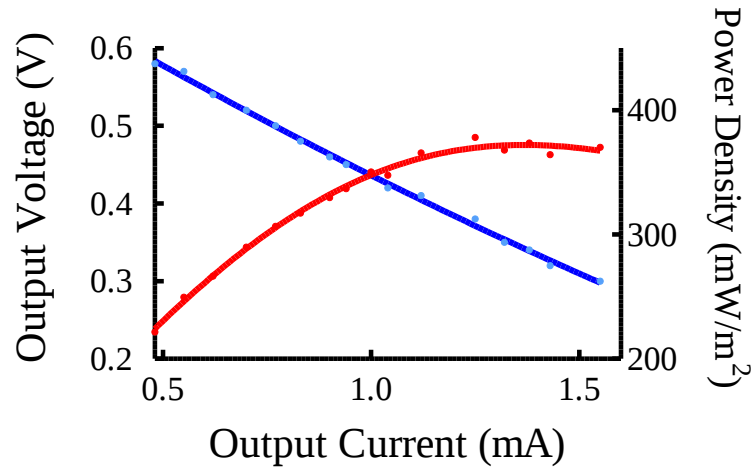


Fig. 12 Chlorophyll MFC Performance

5. Conclusions

- A. The maximum power density of the MFC is 730mW/m^2 , of which is comparable to that of typical fuel cells.
- B. Due to the multi-valency and the better coating, the hydrophobic Fe^{2+} -chlorophyll provides the best performance.
- C. All the materials used in our MFC can be obtained naturally, fulfilling the requirement of green energy.
- D. In the future, we would like to study our MFC using waste water or glucose produced by plants online, developing a natural and sustainable green energy.

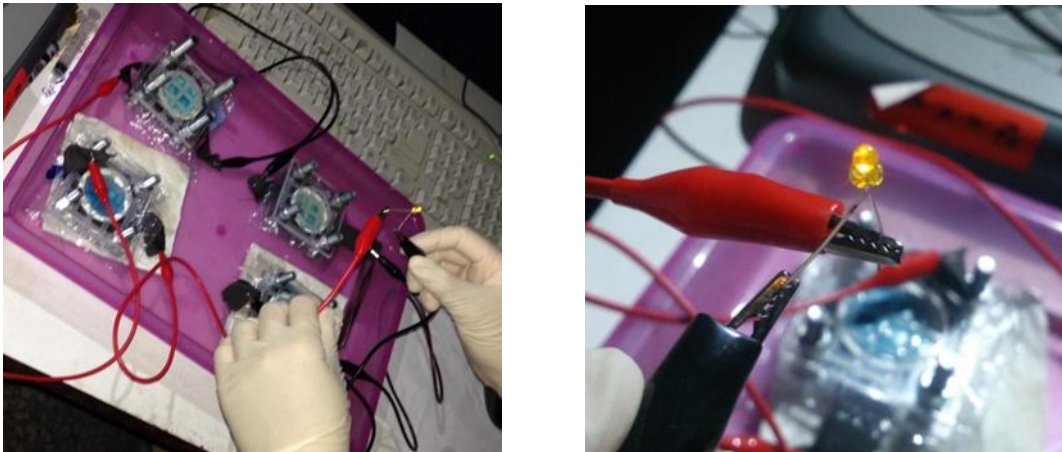


Fig.12 Lighting up an LED

6. References

- A. Ying-Fang Chen, June 2009, An improved fuel cell with *Bacillus loliuefaciens* and metalloporphyrin for power generation. (MS Thesis, NCHU, Taiwan)
- B. Zhao, F.; Harnisch, F.; Schröder, U.; Scholz, F.; Bogdanoff, P.; Herrmann, I., Challenges and constraints of using oxygen cathodes in microbial fuel cells. *Environmental science & technology* 2006, 40 (17), 5193-5199.
- C. Zhao, F.; Harnisch, F.; Schröder, U.; Scholz, F.; Bogdanoff, P.; Herrmann, I., Application of pyrolysed iron (II) phthalocyanine and CoTMPP based oxygen reduction catalysts as cathode materials in microbial fuel cells. *Electrochemistry Communications* 2005, 7 (12), 1405-1410.
- D. Min, B.; Cheng, S.; Logan, B. E., Electricity generation using membrane and salt bridge microbial fuel cells. *Water research* 2005, 39 (9), 1675-1686.
- E. Eileen Hao Yu, Shaoan Cheng, Keith Scott, Bruce Logan; July 2007 ; Microbial fuel cell performance with non-Pt cathode catalysts
- F. Shaoan Cheng , Hong Liu, Bruce Logan ; *Environ. Sci. Technol.* 2006, 40, 364-369 ; Power Densities Using Different Cathode Catalysts (Pt and CoTMPP) and Polymer Binders (Nafion and PTFE) in Single Chamber Microbial Fuel Cells.

評語

本研究選葉綠素鐵作陰極光催化材料，製作生物電池。陽極使用碳纖布再以細菌氧化葡萄糖，在自然光下獲得 0.225V 電壓。研究對發展環境友善的能源裝置有意義。