



Semnan University



Research Article

## Preparation of low-cost and porous WO<sub>3</sub>/CNTs-Graphite-PVC films with high mechanical strength for application as bioanode in microbial fuel cell

Melika Sharitmadarian, Masoud Faraji\*

Electrochemistry Research Laboratory, Department of Physical Chemistry, Chemistry Faculty, Urmia University, Urmia, Iran

### PAPER INFO

**Article history:**

Received: 23/Sep/2022

Revised: 14/Apr/2023

Accepted: 28/Apr/2023

**Keywords:**

Microbial fuel cell, Bioanode, Multi-walled carbon nanotubes, Graphite, WO<sub>3</sub>, Porous film

### ABSTRACT

A microbial fuel cell (MFC) is a device that converts chemical energy into electrical energy through the catalytic processes of microorganisms. In this study, flexible and porous WO<sub>3</sub>/CNTs-Graphite-PVC film was fabricated through uniform adding of Zn powder into matrix of carbon nanotubes-graphite- Polyvinyl Chloride( PVC) film followed by selective dissolving of Zn from the film structure in acidic solution and finally electrodeposition of WO<sub>3</sub> (Tungsten trioxide) into previously porous CNTs-Graphite-PVC film. Surface morphology studies showed that the flexible film has rough and porous structure and carbon nanotubes are uniformly present as electron conduction channels within the composite film. Studies also showed that porous WO<sub>3</sub>/MWCNTs-Graphite-PVC film as a bioanode in MFC at resistance of 1000 ohms and current density of 900 mA/m<sup>2</sup> has a power density of 324 mW/m<sup>2</sup>. The method presented in this research can be used as a suitable method for preparing of suitable electrocatalysts based on commercial graphite powder in microbial fuel cells.

DOI: <https://doi.org/10.22075/chem.2023.28508.2104>

© 2024 Semnan University.

This is an open access article under the CC-BY-SA 4.0 license.( <https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>)

\*.Corresponding author: Associate Professor of Physical Chemistry (Electrochemistry). E-mail address: [ma.faraji@urmia.ac.ir](mailto:ma.faraji@urmia.ac.ir)  
**How to cite this article:** Sharitmadarian, M., & Faraji, M. (2024). Preparation of low-cost and porous WO<sub>3</sub>/CNTs-Graphite-PVC films with high mechanical strength for application as bioanode in microbial fuel cell. *Applied Chemistry Today*, 19(70), 201-214. (in Persian)

تهیه فیلمهای WO<sub>3</sub>/CNTs-Graphite-PVC متخلخل و ارزان قیمت با قدرت

## مکانیکی بالا برای کاربرد به عنوان بیواند در پیل سوختی میکروبی

ملیکا شریعتمداریان، مسعود فرجی\*

گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه ارومیه، ارومیه، ایران

اطلاعات مقاله	چکیده
دریافت مقاله: ۱۴۰۱/۰۷/۰۱	<p>پیل سوختی میکروبی (MFC- Microbial fuel cell) ابزاری است که انرژی شیمیایی را از طریق فرآیندهای کاتالیزوری میکروارگانیسم ها به انرژی الکتریسیته تبدیل می کند. در این مطالعه، فیلم انعطاف پذیر و متخلخل WO<sub>3</sub>/CNTs-Graphite-PVC از طریق افزودن پودر روی (Zn) به ماتریکس فیلم نانولوله های کربنی (Carbon nanotubes) - پودر گرافیت- پلی وینیل کلراید (PVC - Polyvinyl Chloride) و سپس حل کردن انتخابی Zn از ساختار فیلم در محلول اسیدی و در نهایت ترسیب الکتروشیمیایی WO<sub>3</sub> (Tungsten trioxide) بر روی فیلم متخلخل پیشین-CNTs Graphite-PVC ساخته شد. مطالعات مورفولوژی سطح نشان داد که فیلم انعطاف پذیر دارای سطح زیر و متخلخلی است و نانولوله های کربنی به عنوان کانال های انتقال الکترون در بطن کامپوزیت فیلم وجود دارند. بررسی ها نشان داد که فیلم متخلخل WO<sub>3</sub>/CNTs-Graphite-PVC به عنوان بیواند در MFC در مقاومت ۱۰۰۰ اهمی و چگالی جریان ۹۰۰ mA/m<sup>2</sup> دارای ماکزیمم چگالی توان ۳۲۴mW/m<sup>2</sup> می باشد. روش ارائه شده در این تحقیق می تواند به عنوان روشی مناسب برای تهیه الکتروکاتالیست های مناسب بر پایه پودر گرافیت تجاری در پیل سوختی میکروبی مورد استفاده قرار گیرد.</p>
بازنگری مقاله: ۱۴۰۲/۰۱/۲۵	
پذیرش مقاله: ۱۴۰۲/۰۲/۰۸	
<b>کلمات کلیدی:</b>	
پیل سوختی میکروبی، بیواند، نانولوله کربنی، گرافیت، اکسید تنگستن، فیلم متخلخل.	
	DOI: <a href="https://doi.org/10.22075/chem.2023.28508.2104">https://doi.org/10.22075/chem.2023.28508.2104</a>
This is an open access article under the CC-BY-SA 4.0 license. ( <a href="https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/">https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/</a> )	

## ۱- مقدمه

پیل سوختی میکروبی (MFC)<sup>۱</sup> یک بیوراکتوری است که انرژی شیمیایی را به انرژی الکتریکی تبدیل می کند. یک پیل سوختی میکروبی شامل یک بخش آند و یک بخش کاتد می باشد و بوسیله یک غشاء از هم جدا گردیده اند. میکرو ارگانیسم ها با اکسیداسیون ترکیبات آلی موجود در فاضلاب منجر به آزادسازی الکترون ها می شوند که منبع پایداری از جریان الکتریکی است [1,2]. امروزه یکی از چالش های بزرگ در صنعتی سازی پیل سوختی میکروبی طراحی بیو آندهای ارزان قیمت با عملکرد الکتروشیمیایی بالا است. در تمامی پیل های سوختی میکروبی که تا بحال مطالعه شده است عمدتاً از کاغذ کربنی، پارچه کربنی، فوم کربنی و کربن شیشه ای بسیار گران قیمت به عنوان آند استفاده شده است [3,4]. صفحات گرافیتی نسبتاً ارزان قیمت نیز به عنوان آند در پیل های سوختی میکروبی مورد استفاده قرار گرفته شده است ولی عملکرد ضعیف آن در MFC همچنان یک

<sup>1</sup> Microbial fuel cell

مشکل عمده برای کاربرد های عملی گرافیت است [4,5]. نتایج مطالعات مختلف نشان می دهد که اصلاح الکتروود گرافیت می تواند عملکرد الکتروشیمیایی MFC را افزایش دهد. به طور کلی، موادی چون نانولوله کربنی، نانو ذرات کربنی، گرافن، پلیمر های رسانا<sup>۲</sup> و اکسید فلزی را به عنوان اصلاح کننده های الکتروود های گرافیتی مختلف مورد استفاده قرار گرفته شده است [6-8]. در تمام مطالعات؛ اصلاح گر ها به صورت شیمیایی، الکتروشیمیایی یا فیزیکی بر روی صفحات گرافیتی ترسیب می شوند. در تمام این روشها؛ الکتروود های گرافیتی اصلاح شده بدست آمده تخلخل چندانی نداشته و تجمع<sup>۳</sup> اصلاحگرها را بر روی سطح گرافیت شاهد هستیم. نتایج مطالعات الکتروشیمیایی نشان می دهد که هر چه قدر سطح متخلخل و ساختار نانویی باشد، رشد باکتریها با کیفیت بهتری انجام شده که می تواند تاثیر بسزایی در راندمان پیل سوختی میکروبی داشته باشد [9,10].

در این کار؛ به دلیل مشکلات ذکر شده برای اصلاح گرافیت برای کاربرد به عنوان بیواند در پیل سوختی میکروبی، فیلمهای گرافیتی انعطاف پذیر، نازک و متخلخل با مقاومت مکانیکی بالا ساخته شد. در این کار؛ پودر گرافیت همراه با نانولوله های کربنی وارد بطن پلاستیک پلیمری PVC گردید. یقیناً بزرگترین مشکل این روش فقدان تخلخل با مساحت سطح پایین فیلمهای انعطاف پذیر ساخته شده است. این مشکل از طریق وارد کردن پودر Zn به فیلم کامپوزیتی و سپس حل کردن آن در محیط اسیدی رفع گردید. در نهایت، فیلمهای متخلخل گرافیتی با اکسید تنگستن (WO<sub>3</sub>) اصلاح شده و به عنوان بیواند در پیل سوختی میکروبی استفاده گردید.

## ۲- بخش تجربی

### ۲-۱- مواد و تجهیزات

در این پژوهش؛ پودر گرافیت صنعتی ۹۸٪، پودر Zn تجاری ۹۸٪، نانولوله کربنی چند لایه با قطر ۲۰-۳۰ نانومتر، PVC صنعتی ۹۹٪، Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O خالص شرکت سیگما آلدریچ و حلال NMP<sup>۴</sup> خالص شرکت سیگما آلدریچ استفاده گردید. در این مطالعه، غشای نفیونی 117<sup>۵</sup> شرکت DuPont با تامین کننده گرافنیکس استفاده گردید. مطالعات مورفولوژی و آنالیز عنصری سطحی توسط دستگاه SEM-EDAX مدل Philips XL30 انجام گرفت. آنالیز طیف سنجی مادون قرمز توسط اسپکتروفتومتر FTIR مدل Frontier IR-FIR انجام گرفت. مطالعات الکتروشیمیایی فیلمهای ساخته شده توسط دستگاه autolab مدل PGSTAT302N انجام گرفت.

<sup>2</sup> Cconductive polymers

<sup>3</sup> Aggregation

<sup>4</sup> N-Methyl-2-pyrrolidone

<sup>5</sup> Nafion 117

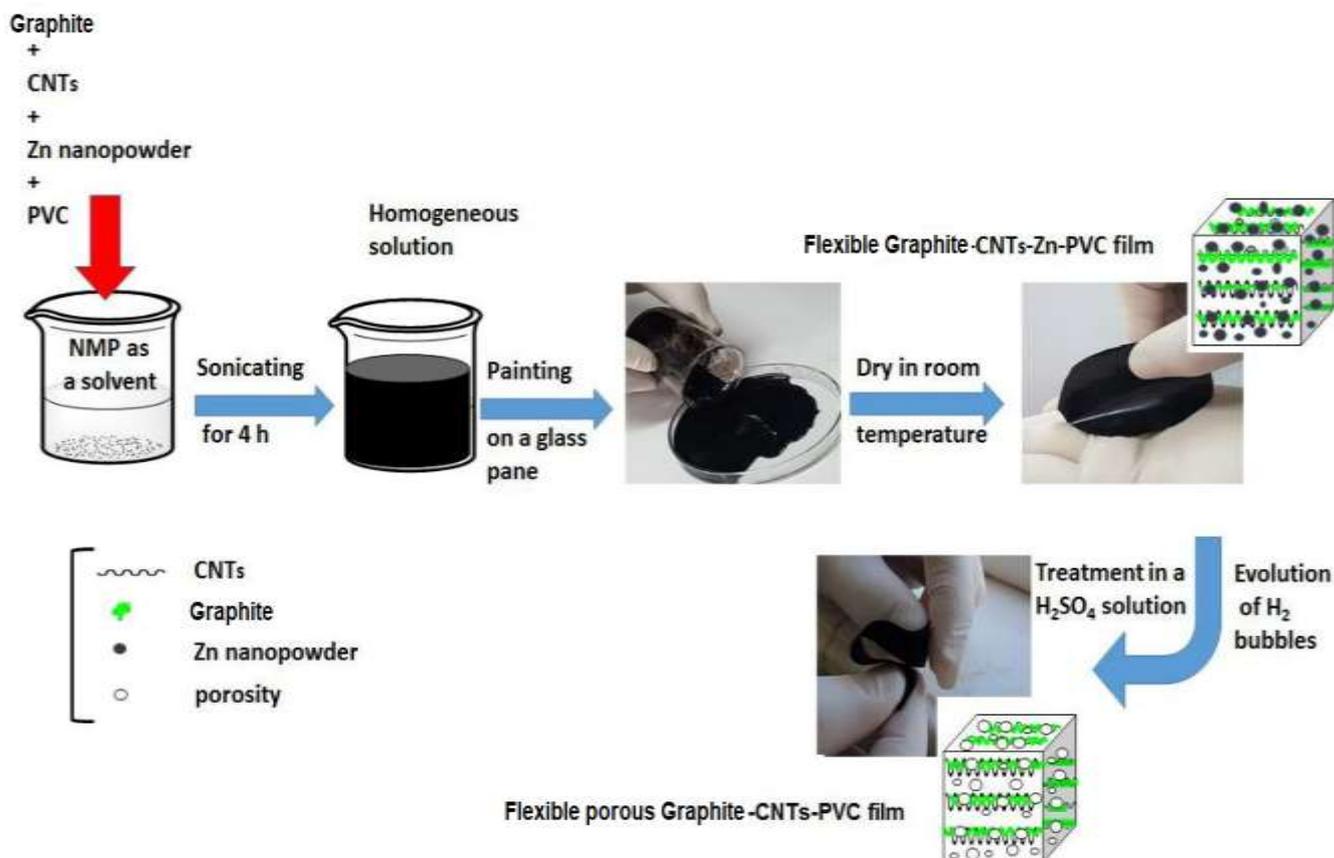
۲-۲- تهیه فیلم متخلخل و انعطاف پذیر WO<sub>3</sub>/CNTs-Graphite-PVC

از نانو لوله کربنی چند لایه، گرافیت و پلاستیک پلیمری PVC به منظور ساخت فیلم‌های بیوآندی متخلخل استفاده شد. مطابق شکل ۱، ابتدا ۰/۸ میلی لیتر از آن متیل دی پیرولیدین (NMP) را با ۰/۰۷ گرم از پلی وینیل کلراید (PVC) به همراه ۰/۰۳۵ گرم از پودر روی (Zn)، ۰/۰۹ گرم از نانو لوله های کربنی چند لایه (MWCNTs) و ۰/۰۸ گرم گرافیت را با هم مخلوط کرده و پس از پخش کردن کامل در دستگاه اولتراسونیک<sup>۶</sup> به مدت ۴ ساعت، محلول را در یک پتری دیش<sup>۷</sup> ریخته و در نهایت در آون بادمای ۶۵ درجه سلسیوس به مدت یک روز قرار داده شد تا فیلم نازک و انعطاف پذیر بدست آید. سپس؛ فیلم تهیه شده درون اسید سولفوریک ۱ مولار به مدت ۱ روز قرار داده شد. هدف از این مرحله، افزایش تخلخل و مساحت سطح فیلم‌های آندی به خاطر حل شدن Zn موجود در ماتریکس فیلم در محیط اسیدی می‌باشد. در مرحله نهایی؛ ترسیب الکتروشیمیایی اکسید تنگستن انجام گرفت. بدین منظور ۰/۸۴ گرم از سدیم تنگستات را با ۰/۳ میلی لیتر آب اکسیژنه (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) در بالن ۱۰۰ میلی لیتری با هم مخلوط کرده و روی آن آب مقطر اضافه کرده و پس از تنظیم pH در ۱/۲ واحد با نیتریک اسید، محلول را به حجم رسانده شد. در گام بعدی، با استفاده از تکتیک ترسیب سه الکترودی، تنگستن اکسید بر روی فیلم متخلخل گرافیتی ترسیب داده شد. در این روش از سه الکتروود مرجع ( الکتروود (Ag/AgCl)، کمکی (Pt) و الکتروود کار (فلیم متخلخل گرافیتی) استفاده شده و تکنیک کروئوآمپرومتری<sup>۸</sup> با اعمال پتانسیل ثابت ۰/۴ V- در زمانهای مختلف به کار گرفته شد.

<sup>6</sup> Ultrasonic

<sup>7</sup> Petri dish

<sup>8</sup> Chronoamperometry



شکل ۱: مراحل سنتز فیلم متخلخل Graphite-CNTs-PVC با افزودن پودر Zn

### ۲-۳- تهیه محیط کشت و آماده سازی سل پیل سوختی میکروبی

در این مرحله، بر روی دهانه در یک ظرف شیشه ای سر بسته که قابل باز و بسته شدن باشد، دو سوراخ ایجاد شد. بیوفیلم سنتز شده (در اندازه ۲×۴ سانتی متر) را با یک گیره فلزی در محلول شناور کرده ( لازم به ذکر است که بیوفیلم هم باید به گونه ای تنظیم شود که گیره با محلول در تماس نباشد) ۴ سانتی متر مربع از فیلم درگیر محلول و رشد باکتری بود)) و سپس ۲۵۰ میلی لیتر از محلول کشت به داخل نیم پیل آندی اضافه شد. سپس درون محلول ۱ تا ۲ میلی لیتر از پساب فاضلاب شهری آب و فاضلاب شهرستان ارومیه افزوده شد. در نهایت بر روی نیم پیل؛ عمل اکسیژن زدای به مدت ۲۰ دقیقه با گاز آرگون انجام گرفته و سپس دمای محلول روی ۳۵ درجه تنظیم شده و به مدت ۲۴ ساعت به آرامی هم زده شد. در ادامه فیلم از داخل محیط کشت خارج شده و پس از جاگذاری در قسمت آند(مطابق شکل ۲)، درون نیم پیل آند؛ ۲۰۰ میلی لیتر از محیط کشت ریخته شده است. از طرفی، در سمت کاتد که الکتروود آن از جنس پلاتین انتخاب شده است، به همان حجم بافر فسفات اضافه گردید. لازم به ذکر است در این پژوهش، بر اساس مطالعاتی که در حوضه های مشابه انجام شده، غشای نفیون ۱۱۷ انتخاب گردید [6,8,9].



شکل ۲: نمایی از پیل سوختی میکروبی به کار برده شده در این کار پژوهشی

#### ۲-۴- اندازه‌گیری چگالی توان

در مطالعات مربوط به عملکرد پیل‌های سوختی، می‌توان از طریق اندازه‌گیری چگالی جریان راندمان سیستم را مورد بررسی قرار داد که نشان دهنده جریان تولید شده و برحسب مساحت سطح آند ( $\text{mA}/\text{m}^2$ ) مطرح می‌گردد که میتوان این مقادیر را با توجه به رابطه 1 محاسبه کرد:

$$J = \frac{V}{R \cdot A} \quad (1)$$

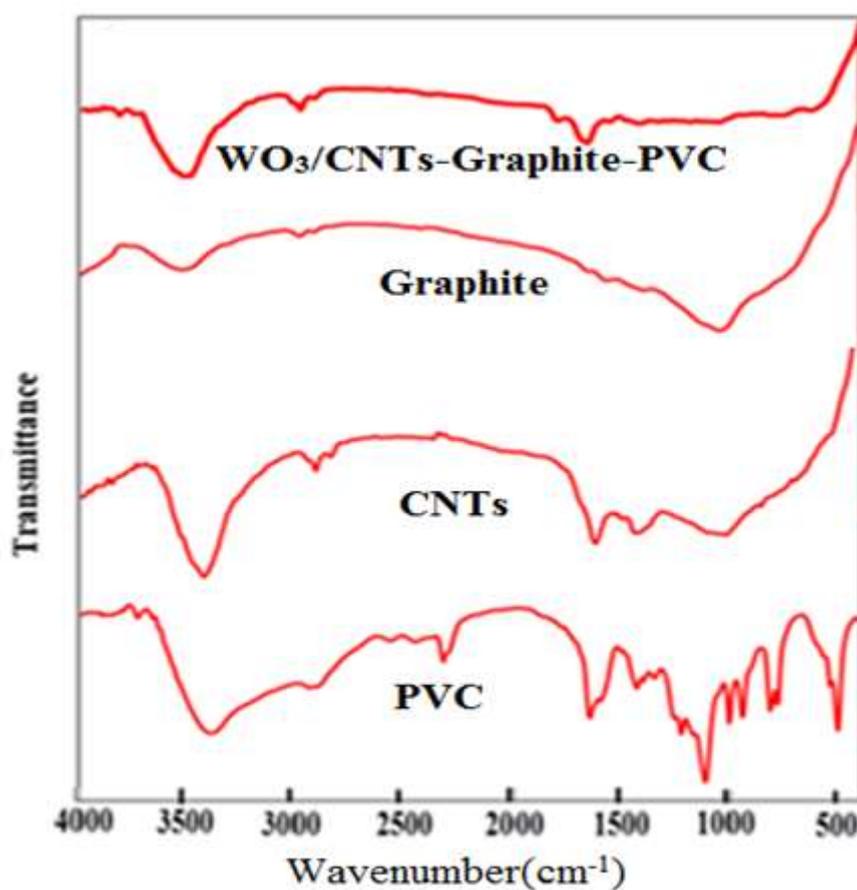
که  $V$  ولتاژ مربوط به هر مقاومت بر حسب  $\text{mV}$ ، چگالی جریان اندازه‌گیری شده ( $\text{mA}/\text{m}^2$ ) در مقاومت‌های متفاوت ( $R$ ) بر حسب اهم و  $A$  مساحت سطح الکتروود بر حسب  $\text{m}^2$  می باشد. چگالی توان حاصله به عوامل مختلفی همچون اجزای تشکیل دهنده سیستم پیل سوختی میکروبی و شکل و هندسه خاص سیستم وابسته است. با استفاده از این مقادیر چگالی جریان‌های بدست آمده در مقاومت‌های مختلف و ولتاژهای خروجی با استفاده از رابطه 2، توان حاصله از بیوفیلیم‌های ساخته شده که تحت شرایط مختلف میزان جریان آن‌ها اندازه‌گیری شده است، به دست می‌آید.

$$P = J \times V \quad (2)$$

که  $P$  نشان‌دهنده چگالی توان می‌باشد که برحسب ( $\text{mW}/\text{m}^2$ ) بیان می‌شود،  $V$  ولتاژ خروجی برحسب ( $V$ ) و  $J$  چگالی جریان برحسب ( $\text{mA}/\text{m}^2$ ) می‌باشد. با استفاده از مقادیر به دست آمده از چگالی جریان و چگالی توان نمودار توان-جریان ترسیم می‌شود.

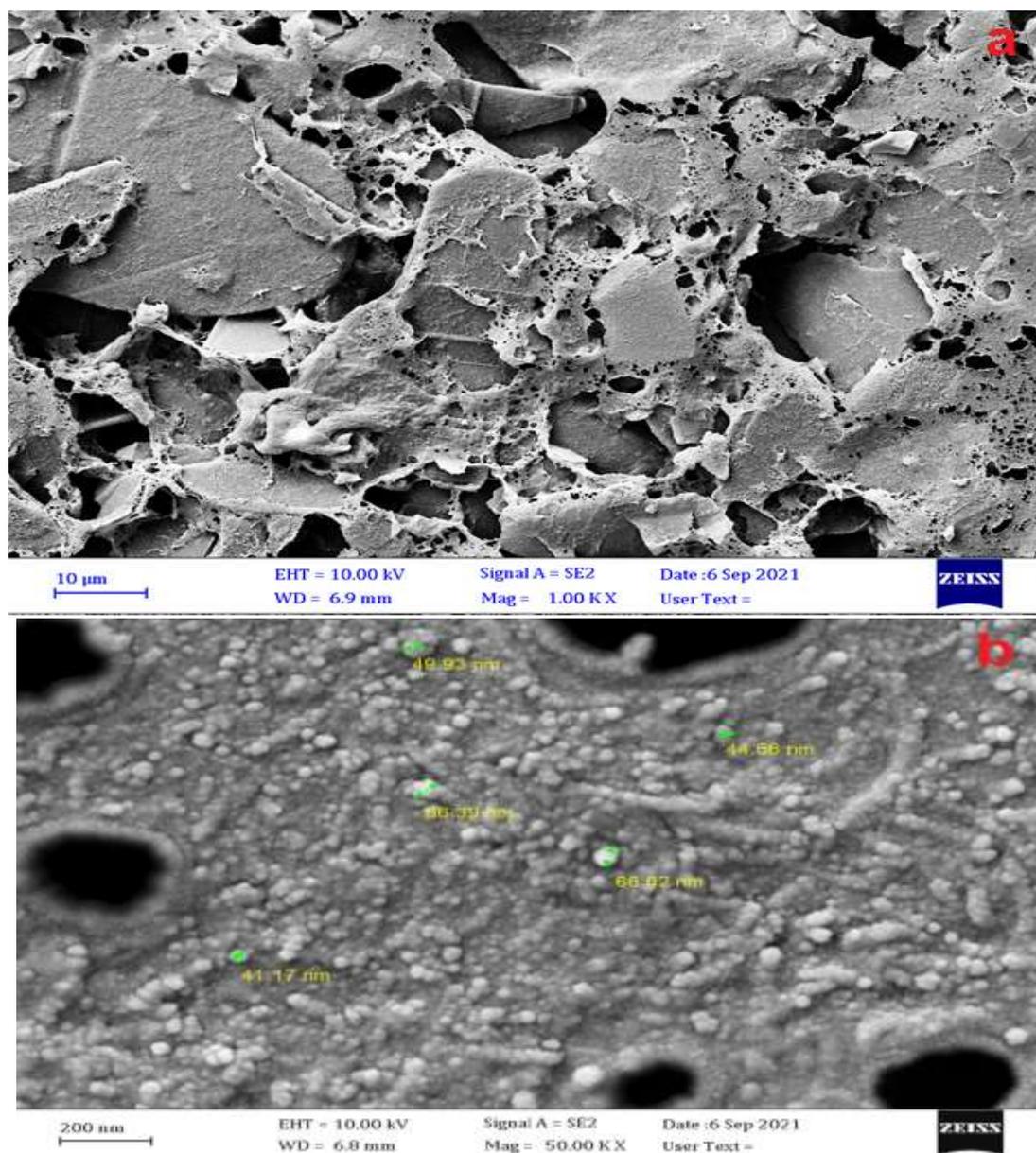
## ۳- بحث و نتیجه گیری

شکل ۳ طیف FTIR<sup>۹</sup> مواد به کار برده شده در ساخت فیلم، همراه با طیف فیلم متخلخل را نشان می‌دهد. از طیف مربوط به MWCNTs، باند جذبی ارتعاش کششی OH در محدوده  $3337\text{ cm}^{-1}$ ، باند جذبی ارتعاشی کششی CH در محدوده  $28601\text{ cm}^{-1}$  و باند جذبی کششی C=C در محدوده  $1510\text{ cm}^{-1}$  مشاهده می‌شود [11]. در طیف PVC باندهای ترانس خارج از صفحه در  $960\text{ cm}^{-1}$  و پیک مربوط C-Cl در  $830\text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده است [12,13]. همچنین پیکهای مربوط به گروههای CH و CH<sub>2</sub> گروههای ارتعاشی در  $12501\text{ cm}^{-1}$  و  $1330\text{ cm}^{-1}$  در طیف FTIR مربوط به PVC قابل مشاهده است [12,13]. در مورد طیف FTIR فیلم متخلخل WO<sub>3</sub>/CNTs-Graphite-PVC، اکثر قله های متعلق به فیلم WO<sub>3</sub>/CNTs-Graphite-PVC به دلیل شفافیت بسیار کم فیلم الکتروکاتالیست، ضعیف هستند.



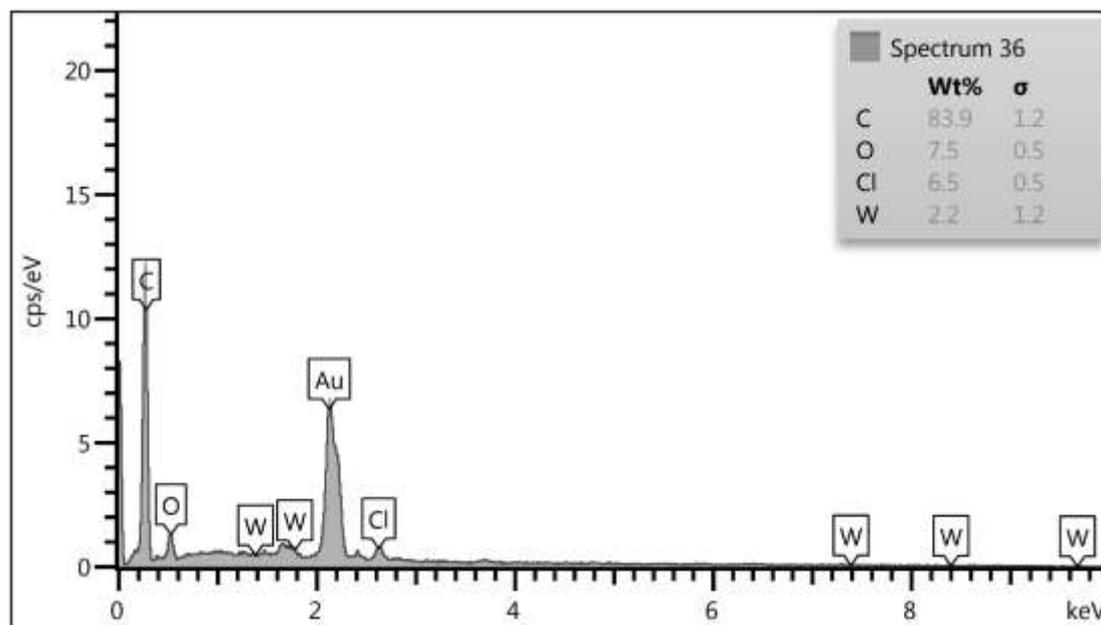
شکل ۳: طیف FTIR مربوط به پودر PVC، نانولوله کربنی (CNTs)، گرافیت (graphite) و فیلم نهایی متخلخل WO<sub>3</sub>/CNTs-Graphite-PVC

به منظور بررسی مورفولوژی سطحی از نمونه ها آنالیز SEM<sup>۱۰</sup> گرفته شد. تصاویر شکل ۴a نشان دهنده تصاویر SEM از فیلم WO<sub>3</sub>/CNTs-Graphite-PVC متخلخل را نشان می دهد. تصاویر به وضوح نشان دهنده سطح خشن و ناهمواری با تخلخل زیاد می باشد. این سطح ناصاف با ساختار سه بعدی متخلخل توسعه یافته علاوه بر اینکه میتواند محل مناسبی برای رشد باکتریها باشد بلکه می تواند مقاومت انتقال بار بین فیلم الکتروکاتالیست و الکترولیت را نیز کاهش دهد [14]. همچنین طبق شکل ۴b؛ که در بزرگنمایی بیشتر (۵۰ هزار برابر) بدست آمده است؛ مشخص است که تنگستن اکسید با ابعاد متوسط ۵۰ نانومتر ترسیب گردیده است.



شکل ۴: تصویر SEM از فیلم متخلخل WO<sub>3</sub>/CNTs-Graphite-PVC در بزرگنمایی کمتر (۱۰۰۰ برابر) و در بزرگنمایی بیشتر (۵۰۰۰۰ برابر)

تجزیه و تحلیل طیف سنجی پراکندگی انرژی (EDX<sup>11</sup>) برای مطالعه ترکیب سطح فیلم الکتروکاتالیست WO<sub>3</sub>/CNTs-Graphite-PVC متخلخل در شکل ۵ آورده شده است. همانطور که از شکل مشاهده می‌شود، طیف EDX وجود ۸۳/۹٪ C، ۶/۵٪ Cl، ۷/۵٪ O و ۲/۲٪ W در فیلم را نشان می‌دهد که اثبات کننده حضور عنصر تنگستن حاصل از ترسیب الکتروشیمیایی است.



شکل ۵: طیف EDX فیلم متخلخل WO<sub>3</sub>/CNTs-Graphite-PVC

جدول ۱ و جدول ۲ مقادیر چگالی جریان و مقادیر چگالی توان برای بیو آند فیلم متخلخل WO<sub>3</sub>/CNTs-Graphite-PVC به کار برده شده در پیل سوختی میکروبی به ترتیب در زمانهای ترسیب مختلف اکسید تنگستن در زمان کشت ۲۴ ساعت را نشان می‌دهد. همان طور که مشاهده میشود شود که بهترین زمان ترسیب برای دریافت جریان بیشینه ترسیب الکتروشیمیایی ۱۵۰ ثانیه ای تنگستن اکسید می‌باشد. لازم به ذکر است که زمانهای ترسیب بیشتر یا کمتر از این مقدار نتیجه مطلوبی در رفتار بیواندی فیلمهای بدست آمده نمی‌دهد. همان طور که مشاهده میشود که فیلم متخلخل WO<sub>3</sub>/CNTs-Graphite-PVC با زمان ترسیب ۱۵۰ ثانیه به عنوان بیواند در MFC در مقاومت ۱۰۰۰ اهمی و چگالی جریان ۹۰۰ mA/m<sup>2</sup> دارای ماکزیمم چگالی توان ۳۲۴mW/m<sup>2</sup> می‌باشد.

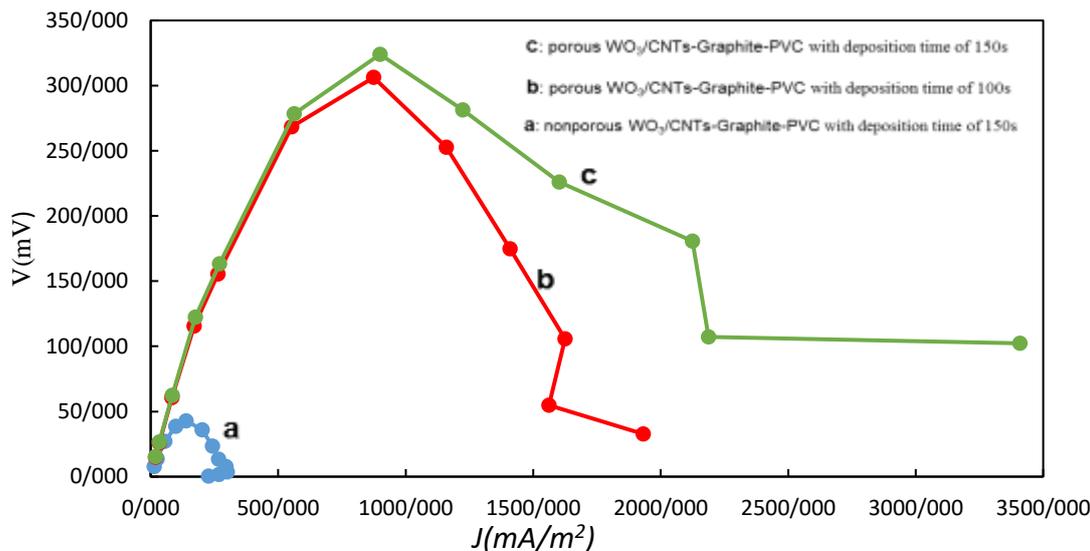
جدول ۱: مقادیر چگالی جریان و مقادیر چگالی توان برای نمونه WO<sub>3</sub>/CNTs-Graphite-PVC با ۱۰۰ ثانیه ترسیب تنگستن اکسید

P (mW/m <sup>2</sup> )	J (mA/m <sup>2</sup> )	I (mA)	V (V)	R (Ω)
32.841	1931.818	0.773	0.017	22
54.688	1562.500	0.625	0.035	56
105.625	1625.000	0.650	0.065	100
174.727	1409.091	0.564	0.124	220
252.787	1159.574	0.464	0.218	470
306.250	875.000	0.350	0.35	1000
268.405	552.273	0.221	0.486	2200
155.402	263.393	0.105	0.59	5600
115.600	170.000	0.068	0.68	10000
60.557	82.955	0.033	0.73	22000
25.786	33.929	0.014	0.76	56000
14.900	19.300	0.008	0.772	100000

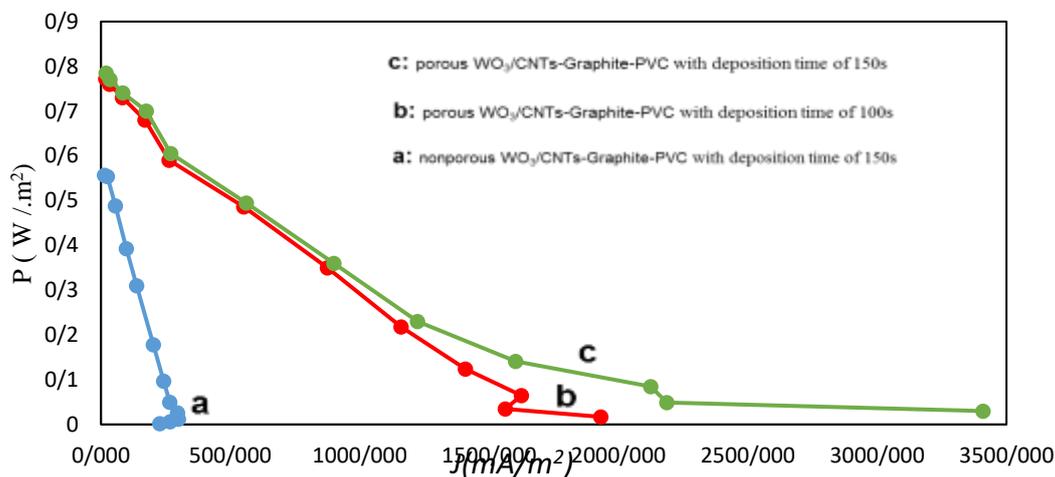
جدول ۲: مقادیر چگالی جریان و مقادیر چگالی توان برای WO<sub>3</sub>/CNTs-Graphite-PVC با ۱۵۰ ثانیه ترسیب تنگستن اکسید

P (mW/m <sup>2</sup> )	J (mA/m <sup>2</sup> )	I (mA)	V (V)	R (Ω)
102.273	3409.091	1.364	0.03	22
107.188	2187.500	0.875	0.049	56
180.625	2125.000	0.850	0.085	100
225.920	1602.273	0.641	0.141	220
281.383	1223.404	0.489	0.23	470
324.000	900.000	0.360	0.36	1000
278.438	562.500	0.225	0.495	2200
163.404	270.089	0.108	0.605	5600
122.500	175.000	0.070	0.7	10000
62.396	84.205	0.034	0.741	22000
26.538	34.420	0.014	0.771	56000
15.406	19.625	0.008	0.785	100000

به منظور درک بهتر از نتایج حاصله در این پژوهش، نمودار تغییرات ولتاژ بر حسب چگالی جریان در شکل ۶ برای فیلم متخلخل WO<sub>3</sub>/CNTs-Graphite-PVC ترسیب شده (اکسید تنگستن) در زمان ۱۰۰ ثانیه و ۱۵۰ ثانیه همراه فیلم غیرمتخلخل WO<sub>3</sub>/CNTs-Graphite-PVC ترسیب شده در زمان ۱۵۰ ثانیه رسم شده است. شکل ۶ به وضوح نشان داده است که متخلخل کردن سطح تاثیر بسزایی در رفتار الکتروشیمیایی بیوآند های ساخته شده دارد به طوری که فیلم متخلخل نسبت به غیر متخلخل خروجی ولتاژ بیشتری را نشان می دهد. همچنین شکل ۶ به وضوح نشان میدهد که زمان ترسیب تنگستن اکسید تاثیر زیادی در رفتار فیلم بیو آندی ساخته شده دارد. در جریانهای کمتر که مربوط به مقاومتهای بالاست (بخاطر اثر پلاریزاسیون و افت اهمی)؛ تفاوت چندانی بین زمان ترسیب ۱۵۰ و ۱۰۰ ثانیه مشاهده نمیشود ولی با افزایش جریان همان طور که مشاهده میشود، پتانسیل خروجی برای زمان ۱۵۰ ثانیه بالاتر است. در نهایت نمودار میزان چگالی توان هر یک از سیستم‌ها که به صورت جداگانه محاسبه شده است را بر حسب چگالی جریان هر یک از سیستم‌ها به صورت تفکیکی در شکل ۷ آورده شده است. نتایج حاصله نشان می دهد که متخلخل کردن سطح تاثیر خوبی در چگالی توان پیل سوختی میکروبی دارد که میتواند به افزایش مساحت سطح الکتروود و در نتیجه رشد بیشتر باکتریها نسبت داد. همچنین در مقایسه دو فیلم ترسیب شده در زمان‌های مختلف، فیلم با زمان ترسیب بیشتر توان بالاتری از خود نشان داده است که نشان دهنده اهمیت همه موارد دخیل در فرایندهای الکتروشیمیایی مانند تخلخل، مساحت سطح، زمان ترسیب و ... می باشد. لازم به ذکر هست که زمان ترسیب ۱۵۰ ثانیه زمان بهینه برای بدست آوردن توان بیشتر در پیل سوختی میکروبی است. زمانهای ترسیب بیشتر از ۱۵۰ ثانیه بخاطر تجمع ذرات و کاهش مساحت سطح باعث کاهش چگالی توان شد که در شکل ۷ آورده نشده است. در جدول ۳ نتایج کار حاضر از نظر چگالی جریان و چگالی توان با مقالاتی که از گرافیت اصلاح شده به عنوان بیوآند در پیل سوختی میکروبی استفاده کردند؛ مقایسه شده است [5,8, 15-17]. همان طور که مشاهده میشود نتایج کار حاضر قابل مقایسه با نتایج این مقالات معتبر می باشد.



شکل ۶: نمودار تغییرات ولتاژ بر حسب چگالی جریان برای فیلم‌های ساخته شده



شکل ۷: نمودار تغییرات چگالی توان بر حسب چگالی جریان برای فیلم‌های ساخته شده

جدول ۳- مقایسه نتایج کار حاضر از نظر چگالی جریان و چگالی توان با مقالاتی که از گرافیت اصلاح شده به عنوان بی‌آوند در پیل سوختی میکروبی استفاده کردند

الکتروود	چگالی جریان (mA m <sup>-2</sup> )	چگالی توان (mW m <sup>-2</sup> )	مرجع
$\alpha$ -MnO <sub>2</sub> /PANI/graphite	1990.34	820	[15]
graphitic carbon nitride (g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> )	1500	800	[16]
Graphite nanopowder functionalized 3-D acrylamide polymeric	35	9	[17]
polyaniline on macroporous graphite felt	1100	300	[8]
Novel graphite sheet	4500	2400	[5]
WO <sub>3</sub> /CNTs-Graphite-PVC	900	324	کار حاضر

## ۴- نتیجه گیری

در این کار، سنتز فیلم متخلخل انعطاف پذیر WO<sub>3</sub>/CNTs-Graphite-PVC با یک روش آسان و مقرون به صرفه انجام گرفت. به منظور تایید نتایج و ساختار فیلم‌های ساخته شده، از آنالیزهای شیمیایی طیف سنجی مادون قرمز (FTIR)، میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) و طیف‌سنجی پراکنش انرژی (EDX) استفاده شد. بررسی‌های الکتروشیمیایی نشان داد که فیلم متخلخل WO<sub>3</sub>/CNTs-Graphite-PVC با زمان ترسیب ۱۵۰ ثانیه به عنوان بی‌آند در MFC در مقاومت ۱۰۰۰ اهمی و چگالی جریان ۹۰۰ mA/m<sup>2</sup> دارای ماکزیمم چگالی توان ۳۲۴ mW/m<sup>2</sup> می‌باشد. روش ارائه شده در این کار می‌تواند برای ساخت سایر آندها و کاتدهای انعطاف پذیر با استفاده از پودر گرافیت صنعتی برای کاربرد در پیل سوختی میکروبی و الکلی به کار رود.

## ۵- تقدیر و تشکر

از دانشگاه ارومیه و معاونت پژوهشی دانشگاه ارومیه بابت حمایت‌های مالی تقدیر و شکر می‌شود.

## ۶- مراجع

- [1] Caizán-Juanarena, L., Servin-Balderas, I., Chen, X., Buisman, C.J.N., & Heijne, A. (2019). Electrochemical and microbiological characterization of single carbon granules in a multi-anode microbial fuel cell. *Journal of Power Sources*, 435, 126514.
- [2] Yaqoob, A.A., Mohamad Ibrahim, M.N., & Rodríguez-Couto, S. (2020). Development and modification of materials to build cost-effective anodes for microbial fuel cells (MFCs): An overview. *Biochemical Engineering Journal*, 164, 107779.
- [3] Zhang, K., Ma, Z., Song, H., Zhang, M., Xu, H., & Zhao, N. (2020). Macroporous carbon foam with high conductivity as an efficient anode for microbial fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45, 12121-12129
- [4] Chen, L., Li, Y., Yao, J., Wu, G., Yang, B., Lei, L., Hou, Y., & Li, Z. (2019). Fast expansion of graphite into superior three-dimensional anode for microbial fuel cells. *Journal of Power Sources*, 412, 86-92.
- [5] Gao, X., Zhang, Y., Li, X., & Ye, J. (2013). Novel graphite sheet used as an anodic material for high-performance microbial fuel cells. *Material Letters* 105, 24-27.
- [6] Picot, M., Lapinsonnière, L., Rothballe, M., & Barrière, F. (2011). Graphite anode surface modification with controlled reduction of specific aryl diazonium salts for improved microbial fuel cells power output. *Biosensors and Bioelectronics* 28, 181-188.
- [7] González, T., Ureta-Zañartu, M.S., Marco, J.F., & Vidal, G. (2019). Effect of Zeolite-Fe on graphite anode in electroactive biofilm development for application in microbial fuel cells. *Applied Surface Science*, 467-468, 851-859.

- [8] Cui, H.F., Du, L., Guo, P.B., Zhu, B., & Luong, J.H.T. (2015). Controlled modification of carbon nanotubes and polyaniline on macroporous graphite felt for high-performance microbial fuel cell anode. *Journal of Power Sources*, 283, 46-53.
- [9] Xu, H., Wang, L., Wen, Q., Chen, Y., Qi, L., Huang, J., & Tang, Z. (2019). A 3D porous NCNT sponge anode modified with chitosan and Polyaniline for high-performance microbial fuel cell. *Bioelectrochemistry*, 129, 144-153.
- [10] Silva, T.C.A., Bhowmick, G.D., Ghangrekar, M.M., Wilhelm, M., & Rezwan K. (2019). SiOC-based polymer derived-ceramic porous anodes for microbial fuel cells. *Biochemical Engineering Journal*, 148, 29-36.
- [11] Li, X., Tang, Y., Song, J., Yang, W., Wan, M., Zhu, C., Zhao, W., Zheng, J., & Lin, Y., (2018). Self-supporting activated carbon/carbon nanotube/reduced graphene oxide flexible electrode for high performance supercapacitor. *Carbon*, 129, 236-244.
- [12] Ramesh, S., & Yi, L.J. (2009). FTIR spectra of plasticized high molecular weight PVCLiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> electrolytes. *Ionics*, 15, 413-420.
- [13] Da Silva, M.A., Vieira, M.G.A., Maçumoto, A.C.G., Beppu, M.M. (2011). Polyvinylchloride (PVC) and natural rubber films plasticized with a natural polymeric plasticizer obtained through polyesterification of rice fatty acid. *Polymer Testing*, 30, 478-484.
- [14] Bi, L., Ci S., Cai, P., Li, H., Wen, Z. (2018). One-step pyrolysis route to three dimensional nitrogen-doped porous carbon as anode materials for microbial fuel cells. *Applied Surface Science*, 427, 10-16.
- [15] Dessie, Y., Tadesse, S., Adimasu, Y. (2022). Improving the performance of graphite anode in a Microbial Fuel Cell via PANI encapsulated  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> composite modification for efficient power generation and methyl red removal. *Chemical Engineering Journal Advances*, 10, 100283.
- [16] Sayed, E.T., Abdelkareem, M.A., Alawadhi, H., Elsaid, K., Wilberforce, T., Olabi, A.G. (2021). Graphitic carbon nitride/carbon brush composite as a novel anode for yeast-based microbial fuel cells. *Energy*, 221, 119849.
- [17] Mukherjee, P., Saravanan, P. (2020). Graphite nanopowder functionalized 3-D acrylamide polymeric anode for enhanced performance of microbial fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45, 23411.