

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第38卷 第4期

Vol.38 No.4

2017

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

西宁近郊大气氮干湿沉降研究 许稳,金鑫,罗少辉,冯兆忠,张霖,潘月鹏,刘学军(1279)

兰州春夏季 PM₁₀ 碳组分昼夜变化特征与来源分析 马丽,余晔,王博,赵素平,李刚(1289)

海南三亚大气颗粒物中水溶性无机离子浓度及其粒径分布特征 王璐,刘子锐,温天雪,苗红妍,王跃思(1298)

2015年北京城区大气 PM_{2.5} 中 NH₄⁺、NO₃⁻、SO₄²⁻ 及前体气体的污染特征 丁萌萌,周健楠,刘保献,王焱,张博韬,石爱军,杨懂艳,常森(1307)

北京市某垃圾焚烧厂周边大气二噁英污染特征及暴露风险 齐丽,任玥,刘爱民,黄业茹,赵震,王江,李泓(1317)

北京和保定地区大气细颗粒物中可培养细菌的种群特征 胡亚东,马安周,吕鹏翼,张扬,庄国强(1327)

基于实时交通数据的南京市主次干道机动车排放特征分析 李笑语,吴琳,邹超,张意,毛洪钧,荆博宇(1340)

过渡金属掺杂对镉锡烧绿石催化碳烟燃烧性能的影响 李曦峰,孙宇琦,王仲鹏,牟宗刚,崔兆杰(1348)

南水北调中线北京段水质状况分析 徐华山,赵磊,孙昊苏,任玉芬,丁涛,常帅,王海东,李森,果钊(1357)

三峡前置库汉丰湖试运行年水文水质变化特征 杨兵,何丙辉,王德宝(1366)

基于偏最小二乘模型的河流水质对土地利用的响应 李琳琳,张依章,唐常源,郑磊,孟伟,卢少勇,敦宇(1376)

抚仙湖夏季热分层时期水温及水质分布特征 王琳杰,余辉,牛勇,牛远,张有林,刘倩,吉正元(1384)

千岛湖溶解氧与浮游植物垂向分层特征及其影响因素 俞焰,刘德富,杨正健,张佳磊,徐雅倩,刘晋高,严广寒(1393)

高通量测序技术研究辽河真核浮游藻类的群落结构特征 王靖淇,王书平,张远,林佳宁,高欣,臧小苗,赵茜(1403)

三门湾近海有机污染对浮游细菌群落的影响 戴文芳,郭永豪,郁维娜,熊金波(1414)

沉积物-水界面氮的源解析和硝化反硝化 金赞芳,龚嘉临,施伊丽,金漫彤,李非里(1423)

广州南沙红树林湿地水体和沉积物中有机氯农药的残留特征 丁洋,黄焕芳,李绘,罗杰,郑煌,孙焰,杨丹,张原,祁士华(1431)

太湖西岸河网沉积物中重金属污染特征及风险评价 边博,周燕,张琴(1442)

锁磷剂对杭州西湖底泥磷释放的控制效果 朱广伟,李静,朱梦圆,龚志军,许海,杨桂军,张运林,秦伯强(1451)

超滤处理东江水不可逆膜污染物的识别和活性炭对其吸附去除 杨海燕,王灿,鄢忠森,李冬平,赵焱,瞿芳术,梁恒,徐叶琴,李圭白(1460)

UV/SPS 降解水中三氯生的效能及动力学 李青松,李学艳,姚宁波,骆靖宇,李国新,陈国元,高乃云(1467)

真空紫外-亚硫酸盐法降解 PFOS 影响因素 韩慧丽,王宏杰,董文艺(1477)

g-C₃N₄ 协同光催化还原 Cr(VI) 及氧化磺基水杨酸 李莉莉,陈翠柏,兰华春,刘菲,安晓强(1483)

锆改性硅藻土吸附水中磷的研究 范艺,王哲,赵连勤,吴德意(1490)

3种常规消毒方法对磺胺类抗性基因削减效果的比较 郑吉,周振超,陈芳,陈涛,魏媛媛,韩玥,陈红(1497)

典型生活污水处理工艺对雌激素效应的去除 张秋亚,马晓妍,王晓昌,游猛(1506)

SRT 对酵母-SBR 处理油脂废水稳定性的影响 吕文洲,张树林,乔宇祥,刘英(1513)

分散染料 neocron black(NB) 的生物降解特性 杨波,丁凤友,徐辉,李方,田晴,马春燕(1520)

多聚磷酸盐激酶基因在污水生物除磷中的功能 南亚萍,周厚田,苏雪莹,袁林江(1529)

生物膜短程硝化系统的恢复及其转化为 CANON 工艺的过程 付昆明,周厚田,苏雪莹,王会芳(1536)

厌氧氨氧化反应器脱氮性能及细菌群落多样性分析 曹雁,王桐屿,秦玉洁,韩彬,任君怡(1544)

内环境调节层对厌氧生物反应器填埋场中氮转化的影响 何正坤,宋博宇,朱南文,董军(1551)

矿化垃圾中 Fe(III) 还原耦合 CH₄ 厌氧去除特性 王立立,何婷,龙焰,刘常宝(1558)

应用铅铋同位素示踪研究泉州某林地垂直剖面土壤中重金属污染及来源解析 孙境蔚,于瑞莲,胡恭任,苏光明,王晓明(1566)

畜禽粪有机肥中重金属在土壤剖面中积累迁移特征及生物有效性差异 何梦媛,董同喜,茹淑华,苏德纯(1576)

山东省农田土壤多环芳烃的污染特征及源解析 葛蔚,程琪琪,柴超,曾路生,吴娟,陈清华,朱祥伟,马东(1587)

江汉平原典型土壤环境中有机磷农药的分布特征及影响因素 王建伟,张彩香,潘真真,廖小平,刘媛,吕幽,汤蜜(1597)

基于生物有效性的农田土壤磷素组分特征及其影响因素分析 蔡观,胡亚军,王婷婷,袁红朝,王久荣,李巧云,葛体达,吴金水(1606)

秸秆还田对外源氮在土壤中转化及其微生物响应的影响 陈珊,丁成庆,祝贞科,王娟,彭佩钦,葛体达,吴金水(1613)

生物炭输入对城郊农业区农田地表反照率及土壤呼吸的影响 张阳阳,胡学玉,邹娟,张迪,陈威,王向前,陈窈君,刘扬(1622)

淹水水稻土消耗 N₂O 能力及机制 王玲,邢肖毅,秦红灵,刘毅,魏文学(1633)

不同污水处理工艺非二氧化碳温室气体的释放 李惠娟,彭党聪,刘文博,姚倩,卓杨(1640)

施用不同污泥堆肥对土壤温室气体排放的影响 杨雨滢,易建婷,张成,陈宏,木志坚(1647)

不同镉水平下纳米沸石对土壤 pH、CEC 及 Cd 形态的影响 迟苏琳,徐卫红,熊仕娟,王卫中,秦余丽,赵婉伊,张春来,李彦华,李桃,张进忠,熊治庭,王正银,谢德体(1654)

不同作物对外源硒动态吸收、转运的差异及其机制 彭琴,李哲,梁东丽,王梦柯,郭璐(1667)

褪黑素对水稻幼芽镍胁迫的缓解作用 刘仕翔,黄益宗,罗泽娇,黄永春,蒋航(1675)

不同形态磺胺类药物在根-土界面的空间分布及毒性评价 金彩霞,司晓薇,王万峰,王春峰,王子英,张琴文,王婉(1683)

三峡库区消落带沉积物对鱼体富集汞的影响 孙松,李楚娴,张成,王永敏,王定勇(1689)

重庆市居民头发重金属富集特征及其相关性分析 何明靖,李琦,王登祥,赵佳渊,杨婷(1697)

16S rRNA 高通量测序研究集雨窖水中微生物群落结构及多样性 杨浩,张国珍,杨晓妮,武福平,赵炜,张洪伟,张翔(1704)

石墨烯掺杂聚苯胺阳极提高微生物燃料电池性能 黄力华,李秀芬,任月萍,王新华(1717)

美国污染场地清理的风险评估简介及政策制定 容跃(1726)

《环境科学》征稿简则(1505) 《环境科学》征订启事(1682) 信息(1339, 1459, 1612)

石墨烯掺杂聚苯胺阳极提高微生物燃料电池性能

黄力华^{1,2}, 李秀芬^{1*}, 任月萍¹, 王新华¹

(1. 江南大学环境与土木工程学院, 环境与生物技术研究室, 无锡 214122; 2. 临沂大学生命科学院, 临沂 276005)

摘要: 微生物燃料电池 (microbial fuel cell, MFC) 技术可分解代谢污染物质并同步输出电能, 在环境及能源领域吸引了越来越多的关注. 但是, 输出功率密度较低、成本较高、底物降解率低等特点限制了其实际应用, 其中阳极是主要限制因素之一. 本研究选取具有优异导电性、大比表面积的石墨烯和生物相容性较好的聚苯胺 (polyaniline, PANI), 并优化二者比例关系, 制备得到石墨烯掺杂 PANI 复合材料. 将复合材料涂覆在玻碳电极表面分析电化学性能, 循环伏安 (cyclic voltammetry, CV) 和线性伏安扫描 (linear sweep voltammetry, LSV) 测试结果均显示石墨烯含量占比 20% 的复合电极 (20% 石墨烯) 电化学性能最好. 将复合材料修饰在碳布表面作为 MFC 阳极时以石墨烯含量占比 5% 的复合电极 (5% 石墨烯) 生物电化学性能最佳, LSV 得到最大输出功率密度为 $(831 \pm 45) \text{ mW} \cdot \text{m}^{-2}$, 分别是 20% 石墨烯、1% 石墨烯、石墨烯、PANI、碳布阳极的 1.2、1.3、1.3、1.5、1.8 倍. 最大输出电压、开路电压、化学需氧量去除率、库仑效率、生物量密度均以 5% 石墨烯电极最高. 电化学阻抗分析表明 5% 石墨烯电极极化内阻仅为 $(24 \pm 2) \Omega$, 是碳布电极的 19.8%. 电化学和生物电化学性能并不完全一致, 说明电极材料的生物相容性是影响 MFC 性能的主要因素之一. 5% 石墨烯阳极充分发挥了石墨烯和聚苯胺的优点, 提高了 MFC 的产电性能.

关键词: 微生物燃料电池; 阳极修饰; 聚苯胺; 石墨烯; 产电

中图分类号: X382 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2017)04-1717-09 DOI: 10.13227/j.hjks.201609062

Performance Improvement of Microbial Fuel Cell with Polyaniline Doped Graphene Anode

HUANG Li-hua^{1,2}, LI Xiu-fen^{1*}, REN Yue-ping¹, WANG Xin-hua¹

(1. Laboratory of Environmental Biotechnology, School of Environmental and Civil Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, China; 2. School of Life Science, Linyi University, Linyi 276005, China)

Abstract: Microbial fuel cell (MFC) technology has potential in recovering bioelectricity from different types of waste, which attracts more and more attention in the field of environment and energy. However, low power density, high cost and low substrate degradation rate, closely associated with anode performance, limit its practical application. In this study, proportional polyaniline (PANI) together with graphene was chosen to obtain the PANI doped graphene composite. The as-received composite was modified onto the surface of glassy carbon electrode. The results of electrochemical analysis showed that the optimal mass ratio of graphene was 20% for cyclic voltammetry (CV) and linear sweep voltammetry (LSV) analysis. The anodes with 5% graphene produced a peak power density of $(831 \pm 45) \text{ mW} \cdot \text{m}^{-2}$, which was 1.2, 1.3, 1.3, 1.5, 1.8 times of those with 20% graphene, 1% graphene, graphene, PANI and carbon cloth, respectively. Moreover, 5% graphene reactors showed the maximum values in output voltage, open-circuit voltage (OCV), chemical oxygen demand (COD) removal rate, coulombic efficiency (CE), and biomass density. The polarization resistance was only $(24 \pm 2) \Omega$ in 5% graphene reactors, which was 19.8% of that of carbon cloth. The results of electrochemical analysis were not consistent with those of bioelectrochemical analysis, demonstrating that the biocompatibility of electrode was one of the important factors affecting MFC performance. 5% graphene anode showed full advantages of graphene and PANI, which improved the performance of MFC.

Key words: microbial fuel cell (MFC); anode modification; polyaniline (PANI); graphene; electrogenesis

微生物燃料电池 (microbial fuel cell, MFC) 是最近 10 年来的研究热点, 其可以在分解代谢各类污染物的同时输出电能, 且无需任何动力及能源输入^[1-4]. 在当今能源紧张及环境压力较大的背景下 MFC 吸引了越来越多的关注. 但是目前 MFC 输出功率较低、成本较高限制了其进一步发展. 阳极材料影响产电菌的附着生长和胞外电子传递效率, 并进一步影响 MFC 的功率输出, 因此筛选导电性好、生物相容性高、比表面积大且成本低廉的阳极材料

成为 MFC 的研究热点之一^[5-7]. 目前, 应用最为广泛的电极主要为碳质材料, 为了进一步提高性能, 对其采用物理化学方法处理^[8-12] 或是利用其它材料进行表面修饰^[13-16].

聚苯胺 (polyaniline, PANI) 是一种具有导电性

收稿日期: 2016-09-08; 修订日期: 2016-10-28

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21076097); 江苏省“六大人才高峰”项目 (2011-JNHB-004)

作者简介: 黄力华 (1978 ~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为废物资源化, E-mail: huanglihua328@163.com

* 通信作者, E-mail: xfli@jiangnan.edu.cn

的高分子材料^[17],在中性的阳极液中带正电荷,和带负电荷的细菌之间存在静电引力,生物相容性较好,已被应用于 MFC 阳极的修饰,但其缺点是导电性一般,比表面积较小,影响产电菌在阳极表面的富集和电子传递效率^[18, 19]. 石墨烯是一种碳原子的单层结构,具有优异的导电性、巨大的比表面积($2\ 600\ \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)和化学惰性^[20, 21]. 已有研究将石墨烯应用于 MFC 阳极修饰,其缺点是生物相容性一般,不利于产电菌的富集生长^[22~25]. 如将石墨烯和 PANI 组成复合物修饰阳极可充分利用石墨烯和 PANI 的特点,制备性能优异的电极,提高 MFC 产电性能和底物降解效果. 目前石墨烯/PANI 复合材料应用在电容器方面的研究较多,但应用于 MFC 电极修饰方面的较少,相关研究成果总结于表 1 中.

文献[26, 27]中石墨烯和 PANI 分层存在,并没有充分利用石墨烯和 PANI 的优良性能,PANI 位于电极最外层,产电菌只能首先和 PANI 接触并通过 PANI 修饰层传递电子,但 PANI 导电性一般,再

加上其比表面积较小,影响了产电菌的电子传递效率. 内层的石墨烯比表面积大、导电性较好,但产电菌并没有和石墨烯直接接触,其优异性能未完全利用. 文献[28]修饰方法程序复杂且需要昂贵的氯铂酸,不利于 MFC 的实际应用. 文献[29]利用电化学方法修饰,最大输出功率密度(maximum output power density, P_{\max})较低. 以上研究均以铁氰化钾为阴极液,虽然铁氰化钾作为阴极电子受体电位较高,但是不利于 MFC 技术的推广应用.

本研究采用的修饰方法为同步原位聚合修饰法,在石墨烯水分散液中加入苯胺单体,随后在冰浴搅拌条件下加入预冷的过硫酸铵溶液原位生成石墨烯掺杂 PANI 颗粒,PANI 和石墨烯充分混合,PANI 点缀在石墨烯表面,产电菌充分利用了石墨烯和 PANI 的优点. 利用此复合材料修饰碳布并作为 MFC 阳极,产电性能提高,并且和上述文献相比,修饰制备方法简单. 此外,本研究采用单室空气阴极 MFC,有利于 MFC 的实际推广应用.

表 1 石墨烯掺杂 PANI 作为 MFC 阳极的性能

Table 1 Performance of MFC with PANI doped graphene anodes

阳极	修饰方法	反应器构型	阳极接种体	阴极或阴极液	反应器体积 /mL	P_{\max} /mW·m ⁻²
PANI/石墨烯/碳布	电化学	双室	厌氧污泥	铁氰化钾	80	1 390 ^[26]
PANI/石墨烯纳米带/碳纸	电化学	双室	<i>S. oneidensis</i>	铁氰化钾	N/A	856 ^[27]
PANI/石墨烯/铂/碳布	机械涂覆	双室	<i>E. coli</i>	铁氰化钾	20	2 059 ^[28]
PANI/石墨烯/钛片	电化学	双室	生活污水	铁氰化钾	1 400	156 ^[29]

1 材料与方 法

1.1 电极制备

1.1.1 石墨烯和 PANI 的制备

(1) 石墨烯的制备参照文献[30]中的方法. 首先称取 0.6 g KNO_3 与 0.5 g 鳞片石墨(300 目),搅拌下($400\ \text{r} \cdot \text{min}^{-1}$)缓慢加入预装 23 mL 浓硫酸的烧杯中,搅拌 10 min 后缓慢加入 1.5 g 高锰酸钾,然后将混合液置于 35°C 下搅拌 3 h,随后滴入 40 mL 去离子水(此时温度上升至 80°C),继续搅拌 5 min ($400\ \text{r} \cdot \text{min}^{-1}$),加入 100 mL 去离子水和 3 mL 质量分数为 30% 的双氧水后过滤处理,用 $1\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸溶液洗涤滤饼,直至以 BaCl_2 溶液检测不到 SO_4^{2-} 为止,然后水洗至中性,冷冻干燥得到氧化石墨粉末. 取 0.2 g 氧化石墨分散在 100 mL 水中,超声剥离 3 h,加入 0.5 mL 质量分数为 85% 的水合肼,水浴 30°C 条件下静置反应 5 h,得到石墨烯水溶液,离心水洗后冷冻干燥得到黑色片状石墨烯纳米片.

(2) 依据文献[18]的方法制备 PANI. 在三角

瓶中加入 1.8 mL 苯胺单体和 60 mL 盐酸溶液($1\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$),冰浴中搅拌混匀 30 min ($400\ \text{r} \cdot \text{min}^{-1}$). 将 1.08 g 过硫酸铵(过硫酸铵与苯胺单体的摩尔比等于 1 时生成的 PANI 电导率最大)溶解于 60 mL 盐酸溶液($1\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$),待三角瓶中苯胺单体溶液的温度降至 0°C 左右,将过硫酸铵溶液迅速滴加到三角瓶中,在 $0 \sim 5^\circ\text{C}$ 保持 10 h,再在室温下持续搅拌($400\ \text{r} \cdot \text{min}^{-1}$) 8 h,停止反应,抽滤,用乙醇和去离子水洗涤数次至滤液无色并呈中性, -50°C 真空冷冻干燥 24 h(Free Zone 1L, Labconco),研磨均匀置于干燥皿中保存.

1.1.2 石墨烯掺杂 PANI 复合物制备

在三角瓶中分别配制 100 mL 浓度分别为 0.05、0.25 和 $1\ \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的石墨烯水分散液,超声(300 W)30 min 使石墨烯分散均匀,然后加入 0.5 g 苯胺单体(苯胺:石墨烯质量比分别为 100、20 和 5)和 60 mL $1\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的盐酸溶液再次超声 30 min,苯胺单体依靠 $\pi-\pi$ 堆积作用吸附到石墨烯纳米片表面. 预先在烧杯中将 1.08 g 过硫酸铵溶解于 60 mL

1 mol·L⁻¹ 盐酸溶液, 待三角瓶中溶液的温度降至 0℃ 左右, 将过硫酸铵溶液迅速滴加到三角瓶中, 反应温度保持在 0~5℃ 约 10 h, 再在室温下持续搅拌 8 h, 停止反应, 抽滤, 用乙醇和去离子水洗涤至滤液无色, 真空冷冻干燥 24 h, 仔细研磨均匀并称重, 制备的石墨烯掺杂 PANI 复合物分别命名为 1% 石墨烯、5% 石墨烯和 20% 石墨烯, 样品置于干燥皿中保存。

1.1.3 阳极修饰电极的制备

5 种电极修饰材料(石墨烯、PANI、1% 石墨烯、5% 石墨烯、20% 石墨烯)与聚偏二氟乙烯(polyvinylidene fluoride, PVDF)按照 10:1 的质量比仔细研磨 15 min, 滴入适量的 *N*-甲基吡咯烷酮(*N*-methyl pyrrolidone, NMP)混合成膏状, 用小刷子均匀涂抹于碳布两面(不防水碳布, 厚度 0.34 mm, HCP330N, 购自上海河森), 单面负载量为 5 mg·cm⁻², 60℃ 烘干 5 h 备用。

1.2 反应器结构及运行

采用单室空气阴极 MFC, 容积 28 mL, 阴阳极直径均为 3.7 cm, 有效面积 7 cm², 阴极为修饰了铂碳的防水碳布(厚度 0.40 mm, HCP330P, 购自上海河森)^[31]。接种物来自稳定运行的 MFC 阳极液(初始接种物为太湖底泥, 干重 43.6%), 电解质为包含 1 g·L⁻¹ 乙酸钠溶液, 其余成分包括 2.77 g·L⁻¹ NaH₂PO₄·2H₂O、11.40 g·L⁻¹ Na₂HPO₄·12H₂O、0.31 g·L⁻¹ NH₄Cl、0.13 g·L⁻¹ KCl、5 mL·L⁻¹ 维生素和 12.5 mL·L⁻¹ 微量元素。维生素和微量元素的配制参照文献[32]的方法, pH = 7.0, 电导率 7.0 mS·cm⁻¹。以上试剂均为分析纯。启动期 MFC 阳极室按照体积比阳极液: 电解质 = 1:1 的比例进水, 每一类型阳极反应器一式两份, 30℃ 序批式培养。

1.3 分析方法

扫描电镜(SEM, S-4800, Hitachi)观察电极材料结构形态。傅里叶红外光谱(FTIR, Nicolet iS10, Thermo Fisher Scientific spectrophotometer)分析电极材料官能团。电极电化学及生物电化学分析在电化学工作站上进行(CHI660D, 上海辰华), 采用三电极体系, Pt 丝为对电极, 饱和甘汞电极[SCE, 型号 232, 0.224 4 V vs 标准氢电极(SHE), 上海雷磁]为参比电极。其中电化学性能分析以玻碳电极为工作电极($\Phi = 3$ mm), 分析前在玻碳电极表面滴加含有电极修饰材料的质量分数为 0.5% 的 Nafion 乙醇溶液 10 μ L, 电极修饰材料浓度为 1 mg·mL⁻¹, 电化学

分析包括循环伏安扫描(cyclic voltammetry, CV)和线性伏安扫描(linear sweep voltammetry, LSV), 电解液均为 50 mmol·L⁻¹ 的磷酸盐缓冲溶液(phosphate buffered solution, PBS), pH = 7.0, 前者扫描速率 50 mV·s⁻¹, 后者扫描速率 10 mV·s⁻¹。每隔 0.5 h 测定 MFC 输出电压(34972A, Agilent)1 次, 外接 1 000 Ω 外阻。生物电化学分析以长有生物膜的阳极为工作电极, CV 测试时扫描电势范围为 -800~800 mV, 扫描速度 1 mV·s⁻¹, 正向扫描。电化学交流阻抗谱(electrochemical impedance spectroscopy, EIS)分析以电池开路电压为起始电压, 扫描频率范围 0.05~100 000 Hz, 振幅为 0.01 V 的正弦信号波动, 拟合软件 Zview^[33, 34]。极化曲线和功率密度曲线的测定采用 LSV 法, 以阳极为工作电极, 阴极为对电极和参比电极, 测试前反应器至少稳定 1 h 使得开路电压稳定, 从开路电压扫描到 0, 扫描速率 1 mV·s⁻¹。电流 I 通过欧姆定律 $I = U/R$ 计算得到, 功率由 $P = UI$ 计算而得, 电流密度和功率密度通过电流和功率分别除以阳极面积(7 cm²)计算得到。化学需氧量(chemical oxygen demand, COD)浓度测定采用国标方法。生物量测定采用脂磷法^[35], 通过萃取生物体中的脂类物质, 测定磷含量表征总生物量。分析步骤包括提取、消解和测定, 首先将生物阳极剪碎置于 100 mL 的分液漏斗中, 然后往分液漏斗中依次加入 15 mL 氯仿、30 mL 甲醇和 12 mL 去离子水。振荡静置 2 h 后, 向混合液中再加入 15 mL 去离子水和 15 mL 氯仿, 静置 24 h 使溶液分层。将下层脂相放出至茄形瓶中, 在旋转蒸发仪中蒸至大约 3 mL 左右。将剩余溶液转移至 10 mL 比色管中, 并用氯仿洗茄形瓶 2 次。在氮吹仪上 40℃ 恒温吹干溶剂。最后, 在比色管中加入 4 mL 过硫酸钾溶液, 121℃ 加热消解 30 min。钼锑抗分光光度法测定提取的磷。库仑效率(coulombic efficiency, CE)利用(1)式计算得到^[36]。

$$CE = \left(M \int_0^T I dt \right) / [nVF(\text{COD}_0 - \text{COD}_T)] \quad (1)$$

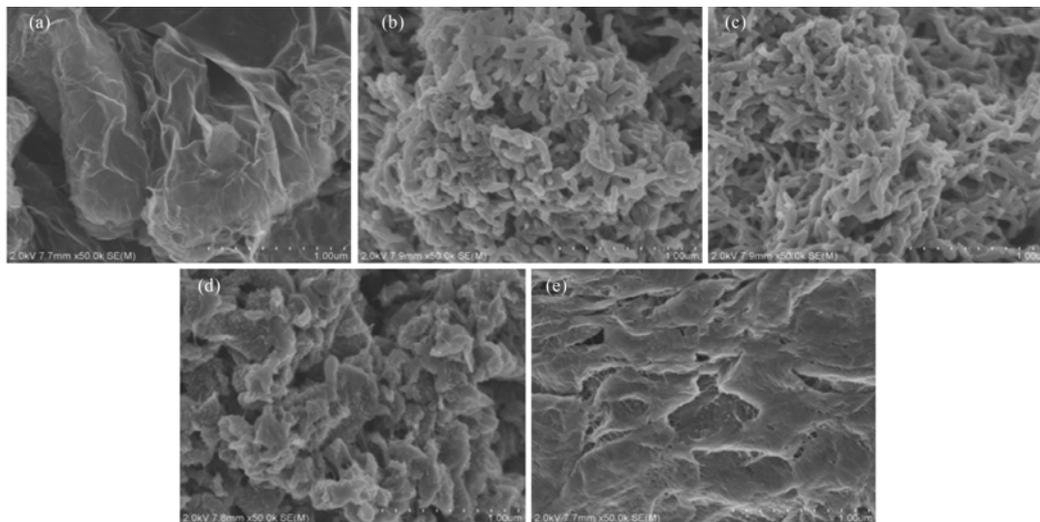
式中, M 为氧气的分子质量(32 g·L⁻¹), t 为时间(s), I 为 t 时刻的电流(A), T 为周期时间(s), n 为每摩尔氧气被还原转移的电子数 4, V 为反应器容积(m³), COD_0 为起始 COD 浓度(mg·L⁻¹), COD_T 为出水 COD 浓度(mg·L⁻¹), F 为法拉第常数(96 485 C·mol⁻¹)。文中电势均参照 SCE 标准电极, 所有测试重复 3 次, 取平均值。

2 结果与讨论

2.1 电极修饰材料物理化学性质

本研究利用氧化还原法成功制备褶皱状的石墨烯纳米片[图 1(a)]和 PANI 纳米线[图 1(b)];1% 石墨烯由于石墨烯含量较少,未看到明显的石墨烯

纳米片[图 1(c)],外观形态和图 1(b)基本相似;当石墨烯含量增加时,从 5% 石墨烯中可看到 PANI 纳米线无规则地附着在片状的石墨烯表面[图 1(d)];当石墨烯含量进一步增加时,从 20% 石墨烯中可看到石墨烯纳米片完全覆盖 PANI 纳米线[图 1(e)].



(a) 石墨烯, (b) PANI, (c) 1% 石墨烯, (d) 5% 石墨烯, (e) 20% 石墨烯

图 1 不同电极修饰材料扫描电镜图

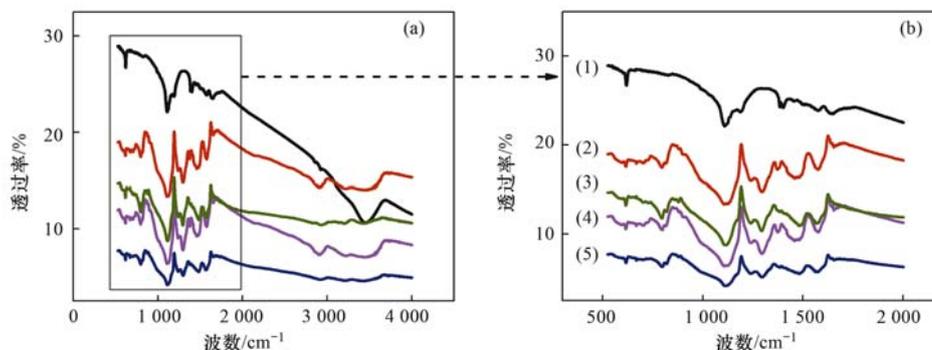
Fig. 1 SEM images of the different electrode modification materials

从图 2 可以看出, PANI、石墨烯掺杂 PANI 复合物均出现 PANI 特征吸收峰, 1578 cm^{-1} 对应 PANI 醌环中 $\text{C}=\text{C}$ 的振动吸收峰, 1466 cm^{-1} 对应 PANI 苯环中 $\text{C}=\text{C}$ 的振动吸收峰, 1376 cm^{-1} 对应二级芳香胺 $\text{C}-\text{N}$ 伸缩振动, 1295 cm^{-1} 对应 PANI 质子化的特征吸收峰, 1119 cm^{-1} 对应醌环 $\text{C}-\text{N}$ 的伸缩振动, 797 cm^{-1} 对应平面外 $\text{N}-\text{H}$ 弯曲吸收振动^[37]. 石墨烯在制备过程中由于还原不彻底, 保留部分含氧基团如羧基、羟基和环氧基等, 1644 cm^{-1} 和 1110 cm^{-1} 处的吸收峰分别归属于石墨烯上羧基

等含氧官能团的 $\text{C}=\text{O}$ 和 $\text{C}-\text{O}$, 1569 cm^{-1} 处的吸收峰属于 $\text{C}=\text{C}$ 的吸收峰, 3455 cm^{-1} 处的吸收峰属于羟基的 $\text{O}-\text{H}$ 伸缩振动^[38].

2.2 电极电化学性能

由图 3(a) 可以看出, 石墨烯 CV 曲线近似一矩形(放大后), 无氧化还原峰, 表现为典型的导体电容特征. 石墨烯在充放电过程中体现的是双电层电容原理, 无赝电容, 同时也说明了石墨烯具有较大的比表面积. PANI 扫描曲线显示两对明显的氧化还原峰, 式电位分别为 0.13 V (氧化峰 0.21 V , 还原峰



(a) 为全波段扫描结果, (b) 为 $525\sim 2000\text{ cm}^{-1}$ 波段扫描结果;

(1) 石墨烯, (2) PANI, (3) 20% 石墨烯, (4) 5% 石墨烯, (5) 1% 石墨烯

图 2 电极修饰材料的傅里叶红外光谱图

Fig. 2 FTIR spectra of the different electrode modification materials

0.05 V) 和 0.65 V (氧化峰 0.72 V, 还原峰 0.56 V), 分别对应 PANI 的全还原态-中间态反应和中间态-全氧化态反应^[39, 40]. 当石墨烯掺杂 PANI 后, 两对氧化还原峰依旧明显, 并且随着石墨烯含量的增大峰电流也随之增大, 说明石墨烯掺杂 PANI 后, 电化学活性表面积增大; 从 CV 曲线环绕的面积来看, 石墨烯掺杂 PANI 后比电容增大, 同样也说明了掺杂后电化学活性表面积的增大. 和 PANI 明显的氧化还原峰相比, 掺杂后的 PANI 峰形变的平缓宽阔, 原因可能为表面积的增大导致双电层电容电流增

大, 与 PANI 产生的赝电容相叠加导致宽峰的出现. 从 LSV 扫描[图 3(b)]中可以看出, 随着复合材料中石墨烯含量的增加, 电流随之增大. 石墨烯是良好导体, 无电化学活性, PANI 在中性环境下导电性能下降, 所以石墨烯和 PANI 的 LSV 扫描曲线近似呈一条直线, 响应电流较小; 当二者结合后, 石墨烯的良好导电性、大比表面积和 PANI 的氧化还原活性使得扫描电流增大. 电化学性能分析结果表明, 复合电极以 20% 石墨烯电化学性能最优.

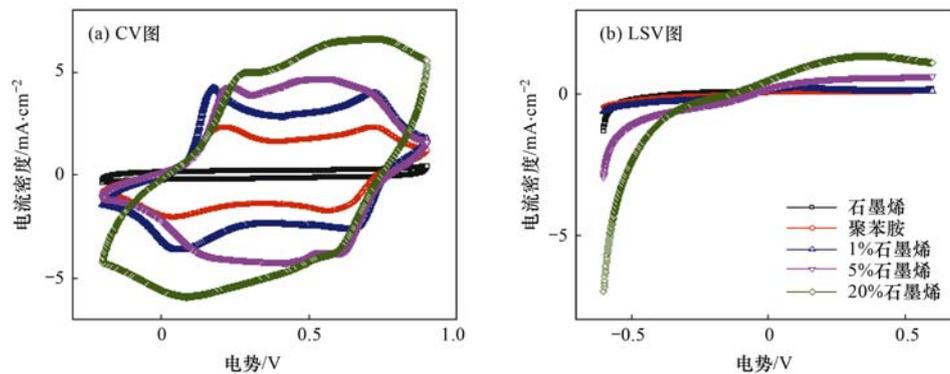


图 3 不同电极修饰材料电化学性能分析

Fig. 3 Electrochemical properties analysis of the different electrode modification materials

2.3 生物电化学性能

反应器运行 2 周后, 输出电压趋于稳定, 表明启动成功(图 4). 输出电压最高为 5% 石墨烯反应器的 (568 ± 47) mV, 其次为石墨烯的 (529 ± 51) mV、20% 石墨烯的 (521 ± 45) mV、1% 石墨烯的 (518 ± 33) mV、PANI 的 (512 ± 48) mV、碳布的 (452 ± 37) mV. PANI 生物相容性较好, 但是在 pH = 7.0 的阳极液中 PANI 去质子化导致 PANI 导电性下降, 影响胞外电子传递效率, 所以 PANI 电极输出电压只高

于裸碳布阳极, 低于其它阳极; PANI 掺杂适量的石墨烯后比表面积增大且导电性增强, 有利于更多产电菌的附着生长和电子传递, 所以 5% 石墨烯输出电压最高; 当石墨烯含量太高时, PANI 纳米线完全被石墨烯包裹[图 1(e)], 复合材料的生物相容性降低, 影响产电菌的吸附生长; 石墨烯含量太低[图 1(c)], 石墨烯的大比表面积和良好的导电性没有得到利用, 电子传递效率下降, 同样影响输出电压. 生物量密度测定结果(表 2)表明, PANI 修饰后阳极生物量密度增大, 当掺杂适量的石墨烯后, 由于比表面积增大和电子传递效率的增加, 产电菌进一步富集生长, 5% 石墨烯电极表面生物量磷密度 (2.6 ± 0.3) $\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$ 最高.

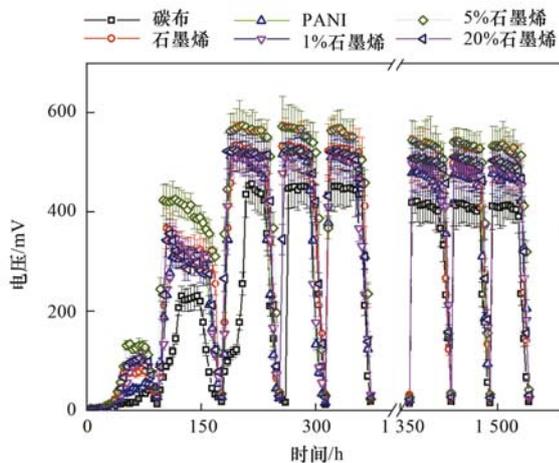


图 4 不同反应器输出电压曲线图

Fig. 4 Profiles of the outputted cell voltages in different MFCs

当输出电压连续 3 个周期趋于稳定后, 利用 LSV 法测得最大功率密度, 如图 5(a) 所示最高为 5% 石墨烯的 (831 ± 45) $\text{mW} \cdot \text{m}^{-2}$, 比 20% 石墨烯、1% 石墨烯、石墨烯、PANI、碳布分别高 17.2%、29.0%、32.3%、48.4%、82.6%. 经过 2 个月的运行后, 5% 石墨烯的 P_{max} 仍然最高[图 5(c)], 为 (703 ± 36) $\text{mW} \cdot \text{m}^{-2}$, 比裸碳布高 98.6%, 说明石墨烯掺杂 PANI 修饰电极在长期运行后仍保持一定的稳定性. 最高输出电压和 P_{max} 结果一致, 开路

电压 (open circuit voltage, OCV)、COD 去除率和 CE 均以 5% 石墨烯最高 (表 2)。PANI 修饰后 P_{\max} 变化不大, 仅仅提高 1.3 倍, 原因可能为在中性环境下, PANI 去质子化导致导电性能下降, 影响了细菌与电极之间的胞外电子传递, 所以 P_{\max} 仅有微弱的提升。石墨烯阳极 P_{\max} 是碳布阳极的 1.6 倍, 石墨烯修饰后碳布比表面积增大, 有利于更多微生物的附着生长。而石墨烯掺杂 PANI 后, 电极比表面积增大、导电性增强且具有良好的生物相容

性, 因此单位面积细菌生物量增大、电子传递效率提高。单电极极化曲线 [图 5(b) 和 5(d)] 显示阴极性能差别不大, 阳极性能差别较大, 表明阳极是影响产电性能的主要因素, 5% 石墨烯阳极极化程度最小, 阳极性能最佳。在 2.2 节分析中, 以 20% 石墨烯电化学性能最优, 说明在筛选制备 MFC 阳极时, 不仅需要考虑到电化学性能 (导电性、比表面积、孔径结构等), 材料的生物相容性也是重要因素之一。

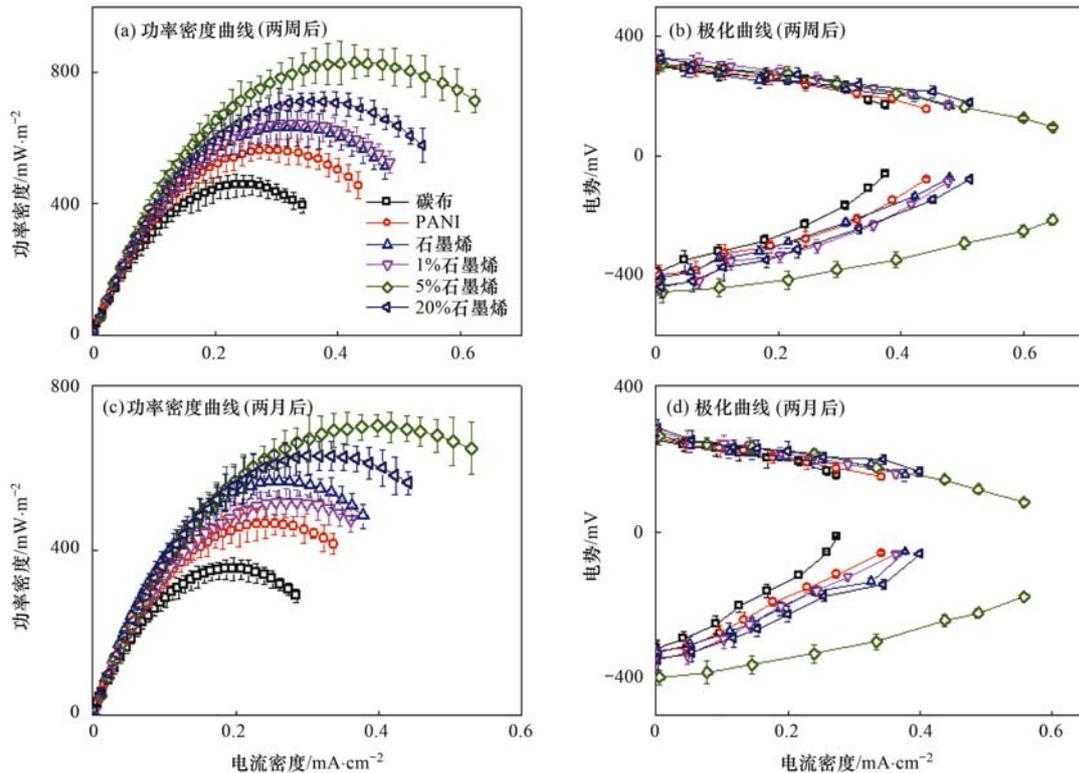


图 5 不同阳极的功率密度和极化曲线

Fig. 5 Power density and individual potential curves of different anodes

表 2 不同反应器生物电化学性能¹⁾

Table 2 Bioelectrochemical properties of different MFC reactors¹⁾

阳极	最高输出电压 /mV	OCV /mV	P_{\max} /mW·m ⁻²	COD 去除率 /%	CE /%	生物量磷 /μg·cm ⁻²	极化内阻 /Ω
碳布	452 ± 27	698 ± 35	455 ± 29	76.8 ± 6.8	21.8 ± 2.5	1.1 ± 0.2	121 ± 13
PANI	512 ± 31	745 ± 43	560 ± 47	78.9 ± 8.7	24.7 ± 2.3	1.7 ± 0.2	54 ± 4
石墨烯	529 ± 42	767 ± 56	628 ± 45	82.3 ± 7.8	25.9 ± 1.8	1.6 ± 0.2	44 ± 3
1% 石墨烯	518 ± 33	755 ± 41	644 ± 39	81.8 ± 6.8	27.8 ± 2.4	2.1 ± 0.2	47 ± 3
5% 石墨烯	568 ± 34	845 ± 52	831 ± 45	92.4 ± 6.6	33.5 ± 2.2	2.6 ± 0.3	24 ± 2
20% 石墨烯	521 ± 26	815 ± 47	709 ± 37	83.5 ± 7.7	29.6 ± 2.6	2.3 ± 0.2	38 ± 4

1) 反应器外电阻均为 1 000 Ω, 数值为平均值 ± 标准差

利用 EIS 进一步分析各反应器极化内阻大小 [图 6(a)]. 根据电化学阻抗数据并经等效电路拟合后得到溶液内阻和极化内阻, 溶液内阻相差不大, 均为 15 Ω 左右, 极化内阻差异较大, 碳布极化内阻

高达 (121 ± 13) Ω, 分别是 PANI、石墨烯、1% 石墨烯、5% 石墨烯、20% 石墨烯的 2.2、2.8、2.6、5.1 和 3.2 倍。极化内阻越小表明电子传递效率越高, 产电性能越好。如 2.2 节分析, 5% 石墨烯导电性

好、比表面积大且生物相容性高,石墨烯和 PANI 之间可能建立了高效的电子传递通路,所以极化内阻最小,产电性能最高. 在低频区碳布电极直线范围更大,说明其传质阻力较大;各类修饰电极传质阻力较小,可能为修饰电极具有更高的比表面积和更适宜的孔径结构,有利于各类代谢物质的传入和传出.

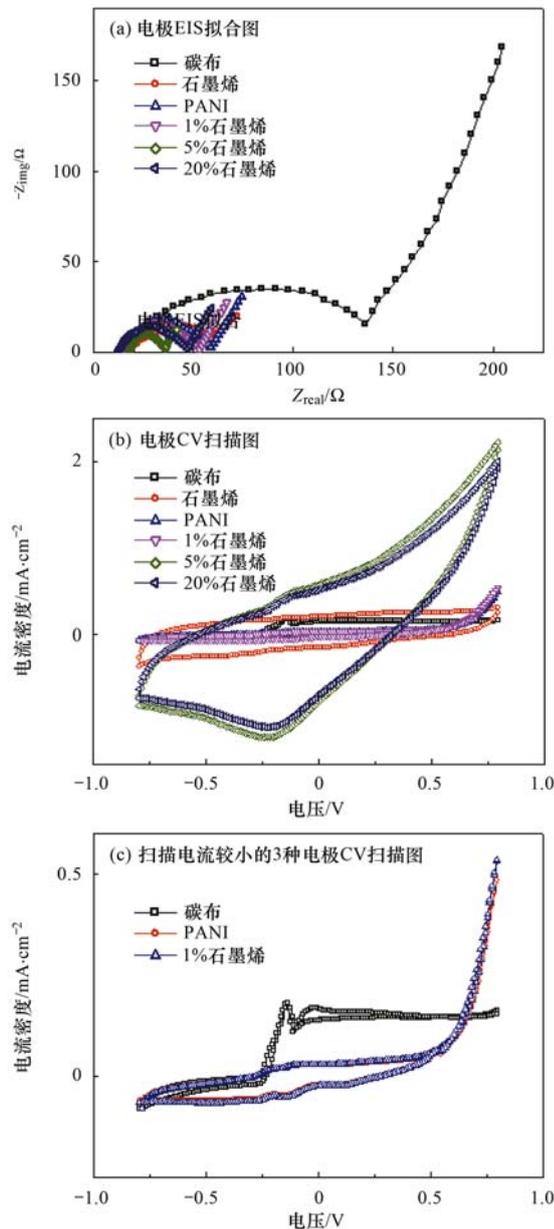


图 6 不同反应器的 EIS 拟合图和 CV 扫描图

Fig. 6 EIS fitting and CV curves of different MFC reactors

利用 CV 分析各类电极表面电子传递过程,由图 6(b) 可以看出,5% 石墨烯、20% 石墨烯电极扫描电流最高,其次为石墨烯、PANI 和碳布电极;在 2.2 节电化学 CV 扫描中,PANI 扫描电流大于石墨烯,原因可能为在电化学测试中去质子化的 PANI 仍然具有部分氧化还原活性,石墨烯是纯导体没有

氧化还原活性,所以扫描电流较小;当电极表面长有生物膜后,阻隔了离子和 PANI 之间的电荷转移,此时的电流主要来自生物膜中产电菌释放的电子,所以 PANI 电极扫描电流小于石墨烯.

在碳布 CV 扫描中[图 6(c)],出现两对明显的氧化还原峰,式电位分别为 -0.20 V 和 -0.07 V . 根据已有研究,随接种物、生长周期、反应器运行条件(pH、温度、底物、电解液等)的不同,细胞色素 c 在一个较宽的电势窗口内均可进行电子传递 ($-482 \sim 18\text{ mV}$, vs. SCE)^[41, 42],所以 -0.20 V 和 -0.07 V 对应的物质可能为参与电子传递的电化学活性物质细胞色素 c. 在 PANI 和 1% 石墨烯电极 CV 图中也出现两对氧化还原峰,式电位分别为 -0.20 V 和 -0.12 V ,也可能对应参与电子传递的细胞色素 c,0.55 V 之后电流的突然上升为 PANI 的氧化还原反应. PANI 电极 CV 扫描出现细胞色素 c 电化学活性峰,说明 PANI 在 MFC 体系中仍然具有一定的导电性,保证了胞外电子传递的顺利进行. 石墨烯电极出现一对较宽的峰,式电位 -0.27 V 左右,峰较宽可能为在较高背景电流下(石墨烯电极表面积大,双电层充电电流较大)细胞色素 c 类物质峰电流的叠加. 5% 石墨烯、20% 石墨烯电极背景电流较大,出现一对较明显的氧化还原峰,式电位 -0.17 V ,同样对应参与电子传递的细胞色素 c 类物质.

3 结论

通过同步原位聚合反应并优化石墨烯和 PANI 的比例关系,制备得到 5% 石墨烯电极修饰材料,5% 石墨烯充分利用了石墨烯导电性好、比表面积大和 PANI 生物相容性好的特点,利用其作为 MFC 阳极,最大输出功率密度为 $(831 \pm 45)\text{ mW} \cdot \text{m}^{-2}$,是碳布阳极的 1.8 倍. 该修饰方法简单易行、提高了功率密度,有利于加快推进 MFC 在环境及能源领域的推广应用. 此外,实验结果表明电极电化学性能和生物电化学性能并不完全一致,电化学性能主要与比表面积、导电性及孔径结构相关,但在生物电化学性能中,电极的生物相容性是重要因素之一,因此筛选制备性能优良的 MFC 阳极需要综合衡量.

参考文献:

- [1] Logan B E, Wallack M J, Kim K Y, *et al.* Assessment of microbial fuel cell configurations and power densities [J]. Environmental Science & Technology Letters, 2015, 2(8): 206-214.
- [2] Sayed E T, Barakat N A M, Abdalkareem M A, *et al.* Yeast

- extract as an effective and safe mediator for the baker's-yeast-based microbial fuel cell[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2015, **54**(12): 3116-3122.
- [3] 邓欢, 蔡旅程, 姜允斌, 等. 运行微生物燃料电池减排稻田土壤甲烷的研究[J]. *环境科学*, 2016, **37**(1): 359-365.
- Deng H, Cai L C, Jiang Y B, *et al.* Application of microbial fuel cells in reducing methane emission from rice paddy [J]. *Environmental Science*, 2016, **37**(1): 359-365.
- [4] 赵艳辉, 赵阳国, 郭亮. 以预处理剩余污泥为燃料 MFC 产电性能及不连续供电的可行性[J]. *环境科学*, 2016, **37**(3): 1156-1162.
- Zhao Y H, Zhao Y G, Guo L. Performance of electricity generation and feasibility of discontinuous power supply of MFC by using pretreated excess sludge as fuel [J]. *Environmental Science*, 2016, **37**(3): 1156-1162.
- [5] Deeke A, Sleutels T H J A, Donkers T F W, *et al.* Fluidized capacitive bioanode as a novel reactor concept for the microbial fuel cell[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, **49**(3): 1929-1935.
- [6] Zhao C E, Wang W J, Sun D, *et al.* Nanostructured graphene/TiO₂ hybrids as high-performance anodes for microbial fuel cells [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2014, **20**(23): 7091-7097.
- [7] Tao Y F, Liu Q Z, Chen J H, *et al.* Hierarchically three-dimensional nanofiber based textile with high conductivity and biocompatibility as a microbial fuel cell anode [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, **50**(14): 7889-7895.
- [8] Cheng S A, Logan B E. Ammonia treatment of carbon cloth anodes to enhance power generation of microbial fuel cells[J]. *Electrochemistry Communications*, 2007, **9**(3): 492-496.
- [9] Feng Y J, Yang Q, Wang X, *et al.* Treatment of carbon fiber brush anodes for improving power generation in air-cathode microbial fuel cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2010, **195**(7): 1841-1844.
- [10] Jin T, Luo J M, Yang J, *et al.* Coupling of anodic and cathodic modification for increased power generation in microbial fuel cells [J]. *Journal of Power Sources*, 2012, **219**: 358-363.
- [11] Zhou M H, Chi M L, Wang H Y, *et al.* Anode modification by electrochemical oxidation: a new practical method to improve the performance of microbial fuel cells[J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2012, **60**: 151-155.
- [12] 梅卓, 张哲, 王鑫. 阳极内添加阳离子交换树脂提升辊压“三合一”膜电极 MFC 性能[J]. *环境科学*, 2015, **36**(11): 4311-4318.
- Mei Z, Zhang Z, Wang X. Enhanced performance of rolled membrane electrode assembly by adding cation exchange resin to anode in microbial fuel cells[J]. *Environmental Science*, 2015, **36**(11): 4311-4318.
- [13] Saito T, Mehanna M, Wang X, *et al.* Effect of nitrogen addition on the performance of microbial fuel cell anodes[J]. *Bioresource Technology*, 2011, **102**(1): 395-398.
- [14] Xie X, Ye M, Hu L B, *et al.* Carbon nanotube-coated macroporous sponge for microbial fuel cell electrodes[J]. *Energy & Environmental Science*, 2012, **5**(1): 5265-5270.
- [15] Lv Z S, Xie D H, Yue X J, *et al.* Ruthenium oxide-coated carbon felt electrode: a highly active anode for microbial fuel cell applications[J]. *Journal of Power Sources*, 2012, **210**: 26-31.
- [16] Wang Y Q, Li B, Zeng L Z, *et al.* Polyaniline/mesoporous tungsten trioxide composite as anode electrocatalyst for high-performance microbial fuel cells [J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2013, **41**: 582-588.
- [17] Epstein A J, Ginder J M, Zuo F, *et al.* Insulator-to-metal transition in polyaniline[J]. *Synthetic Metals*, 1987, **18**(1-3): 303-309.
- [18] Li C, Zhang L B, Ding L L, *et al.* Effect of conductive polymers coated anode on the performance of microbial fuel cells (MFCs) and its biodiversity analysis[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2011, **26**(10): 4169-4176.
- [19] Liao Z H, Sun J Z, Sun D Z, *et al.* Enhancement of power production with tartaric acid doped polyaniline nanowire network modified anode in microbial fuel cells [J]. *Bioresource Technology*, 2015, **192**: 831-834.
- [20] Batzill M. The surface science of graphene: metal interfaces, CVD synthesis, nanoribbons, chemical modifications, and defects[J]. *Surface Science Reports*, 2012, **67**(3-4): 83-115.
- [21] Agarwal S, Zhou X Z, Ye F, *et al.* Interfacing live cells with nanocarbon substrates [J]. *Langmuir*, 2010, **26**(4): 2244-2247.
- [22] Zhang Y Z, Mo G Q, Li X W, *et al.* A graphene modified anode to improve the performance of microbial fuel cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2011, **196**(13): 5402-5407.
- [23] Chen J, Deng F, Hu Y Y, *et al.* Antibacterial activity of graphene-modified anode on *Shewanella oneidensis* MR-1 biofilm in microbial fuel cell[J]. *Journal of Power Sources*, 2015, **290**: 80-86.
- [24] Liu J, Qiao Y, Guo C X, *et al.* Graphene/carbon cloth anode for high-performance mediatorless microbial fuel cells [J]. *Bioresource Technology*, 2012, **114**: 275-280.
- [25] Tang J H, Chen S S, Yuan Y, *et al.* *In situ* formation of graphene layers on graphite surfaces for efficient anodes of microbial fuel cells [J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2015, **71**: 387-395.
- [26] Hou J X, Liu Z L, Zhang P Y. A new method for fabrication of graphene/polyaniline nanocomplex modified microbial fuel cell anodes[J]. *Journal of Power Sources*, 2013, **224**: 139-144.
- [27] Zhao C E, Gai P P, Liu C H, *et al.* Polyaniline networks grown on graphene nanoribbons-coated carbon paper with a synergistic effect for high-performance microbial fuel cells [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, **1**(40): 12587-12594.
- [28] Gnana Kumar G, Kirubakaran C J, Udhayakumar S, *et al.* Conductive polymer/graphene supported platinum nanoparticles as anode catalysts for the extended power generation of microbial fuel cells [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, **53**(43): 16883-16893.
- [29] 周扬. 石墨烯聚苯胺修饰电极在双室微生物燃料电池中的应用研究[D]. 西安: 长安大学, 2015.
- [30] Marcano D C, Kosynkin D V, Berlin J M, *et al.* Improved synthesis of graphene oxide[J]. *ACS Nano*, 2010, **4**(8): 4806-4814.
- [31] Liu H, Logan B E. Electricity generation using an air-cathode single chamber microbial fuel cell in the presence and absence of a proton exchange membrane [J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, **38**(14): 4040-4046.

- [32] Logan B E, Cheng S, Watson V, *et al.* Graphite fiber brush anodes for increased power production in air-cathode microbial fuel cells[J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, **41** (9): 3341-3346.
- [33] Wei B, Tokash J C, Zhang F, *et al.* Electrochemical analysis of separators used in single-chamber, air-cathode microbial fuel cells[J]. *Electrochimica Acta*, 2013, **89**: 45-51.
- [34] 梁鹏, 范明志, 曹效鑫, 等. 微生物燃料电池表现内阻的构成和测量[J]. *环境科学*, 2007, **28**(8): 1894-1898.
Liang P, Fan M Z, Cao X X, *et al.* Composition and measurement of the apparent internal resistance in microbial fuel cell[J]. *Environmental Science*, 2007, **28**(8): 1894-1898.
- [35] Aelterman P, Freguia S, Keller J, *et al.* The anode potential regulates bacterial activity in microbial fuel cells[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2008, **78**(3): 409-418.
- [36] Kim J R, Min B, Logan B E. Evaluation of procedures to acclimate a microbial fuel cell for electricity production [J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2005, **68** (1): 23-30.
- [37] Bhaumik M, Maity A, Srinivasu V V, *et al.* Removal of hexavalent chromium from aqueous solution using polypyrrole-polyaniline nanofibers[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, **181-182**: 323-333.
- [38] Titelman G I, Gelman V, Bron S, *et al.* Characteristics and microstructure of aqueous colloidal dispersions of graphite oxide [J]. *Carbon*, 2005, **43**(3): 641-649.
- [39] Liu X X, Zhang L, Li Y B, *et al.* Electropolymerization of aniline in aqueous solutions at pH 2 to 12 [J]. *Journal of Materials Science*, 2005, **40**(17): 4511-4515.
- [40] Yuan Y, Ahmed J, Kim S. Polyaniline/carbon black composite-supported iron phthalocyanine as an oxygen reduction catalyst for microbial fuel cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2011, **196** (3): 1103-1106.
- [41] Yong Y C, Dong X C, Chan-Park M B, *et al.* Macroporous and monolithic anode based on polyaniline hybridized three-dimensional graphene for high-performance microbial fuel cells [J]. *ACS Nano*, 2012, **6**(3): 2394-2400.
- [42] Magnuson T S, Isoyama N, Hodges-Myerson A L, *et al.* Isolation, characterization and gene sequence analysis of a membrane-associated 89 kDa Fe(III) reducing cytochrome c from *Geobacter sulfurreducens*[J]. *Biochemical Journal*, 2001, **359** (1): 147-152.

CONTENTS

Dry and Bulk Nitrogen Deposition in Suburbs of Xining City	XU Wen, JIN Xin, LUO Shao-hui, <i>et al.</i> (1279)
Day-Night Variation and Source Apportionment of Carbonaceous Aerosols in PM ₁₀ During Spring and Summer of Lanzhou	MA Li, YU Ye, WANG Bo, <i>et al.</i> (1289)
Characteristics of the Size Distribution of Water Soluble Inorganic Ions in Sanya, Hainan	WANG Lu, LIU Zi-rui, WEN Tian-xue, <i>et al.</i> (1298)
Pollution Characteristics of NH ₄ ⁺ , NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ in PM _{2.5} and Their Precursor Gases During 2015 in an Urban Area of Beijing	DING Meng-meng, ZHOU Jian-nan, LIU Bao-xian, <i>et al.</i> (1307)
Pollution Characteristics of PCDD/Fs in Ambient Air and Exposure Risk Assessment Around a Municipal Solid Waste Incinerator in Beijing	QI Li, REN Yue, LIU Ai-min, <i>et al.</i> (1317)
Community Characteristics of Cultivable Bacteria in Fine Particles (PM _{2.5}) of Beijing and Baoding	HU Ya-dong, MA An-zhou, LÜ Peng-yi, <i>et al.</i> (1327)
Emission Characteristics of Vehicle Exhaust in Artery and Collector Roads in Nanjing Based on Real-time Traffic Data	LI Xiao-yu, WU Lin, ZOU Chao, <i>et al.</i> (1340)
Catalytic Combustion of Soot Particulates over Rare Earth Pyrochlore Oxides Doped with Transition Metals	LI Xi-feng, SUN Yu-qi, WANG Zhong-peng, <i>et al.</i> (1348)
Water Quality Analysis of Beijing Segment of South-to-North Water Diversion Middle Route Project	XU Hua-shan, ZHAO Lei, SUN Hao-su, <i>et al.</i> (1357)
Hanfeng Pre-reservoir Commissioning Time Variation Feature of the Hydrology and Water Quality in Three Gorges Reservoir	YANG Bing, HE Bing-hui, WANG De-bao (1366)
Modeling of Water Quality Response to Land-use Patterns in Taizi River Basin Based on Partial Least Squares	LI Lin-lin, ZHANG Yi-zhang, TANG Chang-yuan, <i>et al.</i> (1376)
Distribution Characteristics of Water Temperature and Water Quality of Fuxian Lake During Thermal Stratification Period in Summer	WANG Lin-jie, YU Hui, NIU Yong, <i>et al.</i> (1384)
Vertical Stratification Characteristics of Dissolved Oxygen and Phytoplankton in Thousand-Island Lake and Their Influencing Factors	YU Yan, LIU De-fu, YANG Zheng-jian, <i>et al.</i> (1393)
Community Structure Characteristics of Eukaryotic Planktonic Algae in Liaohé River Through High-throughput Sequencing	WANG Jing-qi, WANG Shu-ping, ZHANG Yuan, <i>et al.</i> (1403)
Effects of Coastal Organic Pollution on Bacterioplankton Community in Sanmen Bay	DAI Wen-fang, GUO Yong-hao, YU Wei-na, <i>et al.</i> (1414)
Nitrate Source Identification and Nitrification-denitrification at the Sediment-water Interface	JIN Zan-fang, GONG Jia-lin, SHI Yi-li, <i>et al.</i> (1423)
Residues of Organochlorine Pesticides (OCPs) in Water and Sediments from Nansha Mangrove Wetland	DING Yang, HUANG Huan-fang, LI Hui, <i>et al.</i> (1431)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of Heavy Metals from River Network Sediment in Western Area of Taihu Lake	BIAN Bo, ZHOU Yan, ZHANG Qin (1442)
Efficacy of Phoslock® on the Reduction of Sediment Phosphorus Release in West Lake, Hangzhou, China	ZHU Guang-wei, LI Jing, ZHU Meng-yuan, <i>et al.</i> (1451)
Identification and PAC Adsorption of Foulants Responsible for Irreversible Fouling During Ultrafiltration of Dongjiang River Water	YANG Hai-yan, WANG Can, YAN Zhong-sen, <i>et al.</i> (1460)
Efficiency and Kinetics of Triclosan Degradation in Aqueous Solution by UV/Sodium Persulfate	LI Qing-song, LI Xue-yan, YAO Ning-bo, <i>et al.</i> (1467)
Influencing Factors on the Degradation of PFOS Through VUV-SO ₂ ⁻	HAN Hui-li, WANG Hong-jie, DONG Wen-yi (1477)
Simultaneous Photocatalytic Reduction of Cr(VI) and Oxidation of SSA by Carbon Nitride	LI Li-li, CHEN Cui-hai, LAN Hua-chun, <i>et al.</i> (1483)
Modification of Diatomite by Zirconium and Its Performance in Phosphate Removal from Water	FAN Yi, WANG Zhe, ZHAO Lian-qin, <i>et al.</i> (1490)
Reducing Effect of Three Disinfection Technologies for Sulfonamides Resistance Genes	ZHENG Ji, ZHOU Zhen-chao, CHEN Fang, <i>et al.</i> (1497)
Removal of Estrogenic Effect by Typical Domestic Wastewater Treatment Processes	ZHANG Qiu-ya, MA Xiao-yan, WANG Xiao-chang, <i>et al.</i> (1506)
Effect of SRT on Stability of Yeast-SBR in Treating Oil-containing Wastewater	LÜ Wen-zhou, ZHANG Shu-lin, QIAO Yu-xiang, <i>et al.</i> (1513)
Degradation of the Disperse Dye Neocron Black(NB) by Biological Treatment	YANG Bo, DING Feng-you, XU Hui, <i>et al.</i> (1520)
Function of Polyphosphate Kinase Gene in Biological Phosphate Removal During the Wastewater Treatment Process	NAN Ya-ping, ZHOU Guo-biao, YUAN Lin-jiang (1529)
Short-cut Nitrification Recovery and Its Transformation into CANON Process in a Biofilm Reactor	FU Kun-ming, ZHOU Hou-tian, SU Xue-ying, <i>et al.</i> (1536)
Nitrogen Removal Characteristics and Diversity of Microbial Community in ANAMMOX Reactor	CAO Yan, WANG Tong-yu, QIN Yu-jie, <i>et al.</i> (1544)
Effect of Environment Adjustment Layers on Nitrogen Transformation in Anaerobic Bioreactor Landfills	HE Zheng-kun, SONG Bo-yu, ZHU Nan-wen, <i>et al.</i> (1551)
Characteristics of Anaerobic Methane Removal Coupled to Fe(III) Reduction in Aged Refuse	WANG Li-li, HE Ting, LONG Yan, <i>et al.</i> (1558)
Assessment of Heavy Metal Pollution and Tracing Sources by Pb & Sr Isotope in the Soil Profile of Woodland in Quanzhou	SUN Jing-wei, YU Rui-lian, HU Gong-ren, <i>et al.</i> (1566)
Accumulation and Migration Characteristics in Soil Profiles and Bioavailability of Heavy Metals from Livestock Manure	HE Meng-yuan, DONG Tong-xi, RU Shu-hua, <i>et al.</i> (1576)
Pollution Characteristics and Source Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Agricultural Soils from Shandong	GE Wei, CHENG Qi-qi, CHAI Chao, <i>et al.</i> (1587)
Distribution Characteristics and Influencing Factors of Organophosphorus Pesticides in Typical Soil Environment of Jiangnan Plain	WANG Jian-wei, ZHANG Cai-xiang, PAN Zhen-zhen, <i>et al.</i> (1597)
Characteristics and Influencing Factors of Biologically-based Phosphorus Fractions in the Farmland Soil	CAI Guan, HU Ya-jun, WANG Ting-ting, <i>et al.</i> (1606)
Effect of Straw Application on the Dynamics of Exogenous Nitrogen and Microbial Activity in Paddy Soil	CHEN Shan, DING Xian-qing, ZHU Zhen-ke, <i>et al.</i> (1613)
Effects of Biochar on Surface Albedo and Soil Respiration in Suburban Agricultural Soil	ZHANG Yang-yang, HU Xue-yu, ZOU Juan, <i>et al.</i> (1622)
N ₂ O Consumption Ability of Submerged Paddy Soil and the Regulatory Mechanism	WANG Ling, XING Xiao-yi, QIN Hong-ling, <i>et al.</i> (1633)
Non-CO ₂ Greenhouse Gas Release from Different Biological Wastewater Treatment Processes	LI Hui-juan, PENG Dang-cong, LIU Wen-bo, <i>et al.</i> (1640)
Effect of Application of Sewage Sludge Composts on Greenhouse Gas Emissions in Soil	YANG Yu-han, YI Jian-ting, ZHANG Cheng, <i>et al.</i> (1647)
Effect of Nano Zeolites on pH, CEC in Soil and Cd Fractions in Plant and Soil at Different Cadmium Levels	CHI Sun-lin, XU Wei-hong, XIONG Shi-juan, <i>et al.</i> (1654)
Dynamic Differences of Uptake and Translocation of Exogenous Selenium by Different Crops and Its Mechanism	PENG Qin, LI Zhe, LIANG Dong-li, <i>et al.</i> (1667)
Alleviation Effects of Exogenous Melatonin on Ni Toxicity in Rice Seedlings	LIU Shi-xiang, HUANG Yi-zong, LUO Ze-jiao, <i>et al.</i> (1675)
Forms Distribution and Ecotoxicity of Three Forms of Sulfonamides in Root-Soil Interface of Maize	JIN Cai-xia, SI Xiao-wei, WANG Wan-feng, <i>et al.</i> (1683)
Effect of Sediments on Bioaccumulation of Mercury in Fish Body in the Water-Level-Fluctuating Zone of the Three Gorges Reservoir Area	SUN Song, LI Chu-xian, ZHANG Cheng, <i>et al.</i> (1689)
Bioaccumulation and Correlation of Heavy Metals in Human Hairs From Urban and Rural Areas of Chongqing	HE Ming-jing, LI Qi, WANG Deng-xiang, <i>et al.</i> (1697)
Microbial Community Structure and Diversity in Cellar Water by 16S rRNA High-throughput Sequencing	YANG Hao, ZHANG Guo-zhen, YANG Xiao-ni, <i>et al.</i> (1704)
Performance Improvement of Microbial Fuel Cell with Polyaniline Doped Graphene Anode	HUANG Li-hua, LI Xiu-fen, REN Yue-ping, <i>et al.</i> (1717)
Brief Introduction of Pollution Sites Remediation and Risk Assessment and Its Policy Making in United States	RONG Yue (1726)