

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第37卷 第9期

Vol.37 No.9

2016

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

1960~2013年我国霾污染的时空变化	符传博,唐家翔,丹利,何媛 (3237)
太原大气颗粒物中水溶性无机离子质量浓度及粒径分布特征	王璐,温天雪,苗红妍,高文康,王跃思 (3249)
石家庄秋季一次典型霾污染过程水溶性离子粒径分布特征	刘景云,刘子锐,温天雪,魏俊龙,黄小娟,乔宝文,王莉莉,杨洋,徐仲均,王跃思 (3258)
南京北郊大气颗粒物的粒径分布及其影响因素分析	吴丹,曹双,汤莉莉,夏俊荣,陆建刚,刘刚,杨孟,李凤英,盖鑫磊 (3268)
南京北郊黑碳气溶胶污染特征及影响因素分析	肖思晗,于兴娜,朱彬,何稼祺 (3280)
上海崇明地区大气分形态汞污染特征	李舒,高伟,王书肖,张磊,李智坚,王龙,郝吉明 (3290)
三峡库区典型农田系统大气汞浓度及不同自然界面释汞通量	王永敏,赵铮,孙涛,王娅,薛金平,张成,王定勇 (3300)
长白山背景站大气 VOCs 浓度变化特征及来源分析	吴方堃,孙杰,余晔,唐贵谦,王跃思 (3308)
铅冶炼厂无组织排放源不同颗粒物中铅含量特征	刘大钧,汪家权 (3315)
祁连山东段降水的水化学特征及离子来源研究	贾文雄,李宗省 (3322)
三峡库区(重庆—宜昌段)沉积物中钒的污染特征及生态风险评价	郭威,殷淑华,徐建新,徐东昱,高丽,郝红,高博 (3333)
太湖不同富营养化水域磷的分布特征及其环境影响因素	车霏霏,王大鹏,甄卓,颜昌宙,王灶生 (3340)
太湖表层沉积物中 PPCPs 的时空分布特征及潜在风险	张盼伟,周怀东,赵高峰,李昆,刘巧娜,任敏,赵丹丹,李东佼 (3348)
岩溶地下河系统中有机氯的分布特征与来源分析	张媚,孙玉川,谢正兰,余琴,徐昕 (3356)
西南典型岩溶地下河系统水文地球化学特征对比:以重庆市青木关、老龙洞为例	詹兆君,陈峰,杨平恒,任娟,张海月,刘黛薇,蓝家程,张宇 (3365)
不同水源补给情形的溪流沟渠沉积物磷形态及释放风险分析	李如忠,秦如彬,黄青飞,耿若楠 (3375)
滇池柱状沉积物磷形态垂向变化及对释放的贡献	李乐,王圣瑞,焦立新,余佑金,丁帅,王跃杰 (3384)
荧光光谱结合平行因子分析研究夏季周村水库溶解性有机物的分布与来源	黄廷林,方开凯,张春华,周石磊,曾明正,刘飞,夏超,丛海兵 (3394)
富营养化水体中黑水团的吸收及反射特性分析	张思敏,李云梅,王桥,朱利,王旭东,温爽 (3402)
基于微生物生物完整性指数的地下水生态系统健康评价:以包钢稀土尾矿库周边地下水生态系统为例	安新丽,陈廷廷,赵晗,张又弛,侯艳伟,蔡超 (3413)
于桥水库水源地水体沉积物重金属空间分异与景观格局的关系	王祖伟,王伟玮,侯迎迎,包姗姗,王子璐,王倩倩 (3423)
人工湿地构型对水产养殖废水含氮污染物和抗生素去除影响	刘佳,易乃康,熊永娇,黄翔峰 (3430)
共生细菌对盐生小球藻富集和转化硝酸盐的影响	许平平,刘聪,王亚,郑燕恒,张春华,葛滢 (3438)
模拟水体硝态氮对黄菖蒲生长及其氮吸收的影响	王兵,温奋翔,肖波 (3447)
对羟基联苯在黄河兰州段底泥上的吸附行为	周琦,蒋煜峰,孙航,慕仲锋,张振国,展惠英 (3453)
多级 A/O 工艺强化处理城市污水的效果研究	尹子华,盛晓琳,刘锐,陈吕军,张永明 (3460)
某微污染水源自来水管网的纳滤深度处理效果研究	吴玉超,陈吕军,兰亚琼,刘锐 (3466)
Fe ⁰ -PRB 去除Cr(VI)反应动力学及影响机制	卢欣,李森,唐翠梅,辛佳,林朋飞,刘翔 (3473)
EDTA-nSiO ₂ 纳米颗粒对 Cd ²⁺ 的吸附	蒋顺成,秦睿,李满林,李荣华,张增强,Amjad Ali,梁文 (3480)
硝酸-PPy/AQDS 联合处理改善阳极性能的分析表征	沈伟航,朱能武,尹富华,吴平霄,张彦鸿 (3488)
人工合成水铁矿对含磷废水的吸附性能	崔蒙蒙,王殿升,黄天寅,刘锋 (3498)
生物沸石人工湿地处理分散养猪冲洗水性能	牟锐,沈志强,周岳溪,陈学民,伏小勇,谭蕾蕾,瞿畏 (3508)
甘油基混合培养物合成 PHA 及其与 OUR 的关系	刘东,张小婷,张代钧,曾善文,卢培利 (3518)
光催化体系中噻虫胺降解动力学及机制	胡倩,阳海,石妮,胡乐天,易兵 (3524)
宁夏干旱地区工业区对农田土壤重金属累积的影响	王美娥,彭驰,陈卫平 (3532)
北方某大型钢铁企业表层土壤中多环芳烃污染特征与健康风险评价	董捷,黄莹,李永霞,张厚勇,高甫威 (3540)
红壤剖面重金属分布特征及对有机碳响应	贾广梅,马玲玲,徐殿斗,成杭新,周国华,杨国胜,罗敏,路雨楠,刘志明 (3547)
外源锌刺激下水稻对土壤镉的累积效应	辜娇峰,杨文骏,周航,张平,彭佩钦,廖柏寒 (3554)
改性生物炭材料对稻田原状和外源镉污染土钝化效应	杨兰,李冰,王昌全,刘倾城,张庆沛,肖瑞,李一丁 (3562)
生物淋滤联合类 Fenton 反应去除污染土壤中重金属的效果	周普雄,严颀,余震,王跃强,朱艺,周顺桂 (3575)
长期石油污染对盐碱化土壤中微生物群落分子生态网络的影响	赵慧慧,肖娴,裴孟,赵远,梁玉婷 (3582)
应用 PLFA 法分析氮沉降对缙云山马尾松林土壤微生物群落结构的影响	曾清苹,何丙辉 (3590)
三江平原不同退化阶段小叶章湿地土壤真菌群落结构组成变化	隋心,张荣涛,许楠,刘赢男,柴春荣,王继丰,付晓玲,钟海秀,倪红伟 (3598)
外源氮、硫添加对闽江河口湿地 CH ₄ 、CO ₂ 排放的短期影响	胡敏杰,任鹏,黄佳芳,仝川 (3606)
模拟条件下侵蚀-沉积部位土壤 CO ₂ 通量变化及其影响因素	杜兰兰,王志齐,王蕊,李如剑,吴得峰,赵慢,孙棋棋,高鑫,郭胜利 (3616)
太原晋祠地区果园土壤呼吸的年际变化及其温度敏感性	严俊霞,郝忠,荆雪镨,李洪建 (3625)
生物炭对壤土土壤温室气体及土壤理化性质的影响	王月玲,耿增超,王强,尚杰,曹胜磊,周凤,李鑫,刘福义,张萍 (3634)
氮沉降对臭氧胁迫下青杨光合特性和生物量的影响	辛月,尚博,陈兴玲,冯兆忠 (3642)
冠层辐射温度对冬小麦生态系统碳通量的影响	李洪建,杨艳,严俊霞 (3650)
堆肥过程水溶性有机物组成和结构演化研究	李丹,何小松,席北斗,高如泰,张慧,黄彩红,党秋玲 (3660)
酸碱改性活性炭及其对甲苯吸附的影响	刘寒冰,杨兵,薛南冬 (3670)
《环境科学》征订启事 (3517) 《环境科学》征稿简则 (3561) 信息 (3289,3321,3422)	

硝酸-PPy/AQDS 联合处理改善阳极性能的分析表征

沈伟航¹, 朱能武^{1,2*}, 尹富华¹, 吴平霄^{1,2}, 张彦鸿¹

(1. 华南理工大学环境与能源学院, 广州 510006; 2. 工业聚集区污染控制与生态修复教育部重点实验室, 广州 510006)

摘要: 阳极性能是影响微生物燃料电池 (microbial fuel cells, MFCs) 性能的关键因素之一。通过吡咯聚合、蒽醌-2,6-磺酸钠盐 (AQDS) 掺杂以及库仑量调控将不同厚度的 PPy/AQDS 复合薄膜电沉积至硝酸处理的碳毡阳极上, 以期整合碳毡阳极的生物亲合性、导电性及电子传递能力, 同时强化阳极的这 3 种性能。结果表明, 随着整合强度的加强, 阳极性能逐步得到提升, 整合阳极在阳极生物量、电导率以及交换电流密度方面优于对照组 2.4~3.3 倍, 其中 $0.12 \text{ C} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的整合阳极表现出最高的峰值电流 (2.86 mA)、最大的阳极生物量 ($0.44 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$)、最大的电导率 ($0.33 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$)、最大的交换电流密度 ($3.65 \times 10^{-3} \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$) 以及最小的传质阻力, 其对应 MFC 的最大功率密度达 $1060.7 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-2}$, 是对照组的 2.2 倍, 阳极开路电势接近 -0.55 V 。循环伏安、电化学阻抗谱、扫描电镜和塔菲尔测试进一步揭示了 PPy/AQDS 复合薄膜在阳极碳纤维之间的联接、架桥作用, 使得不同纤维丝之间的接触更加均匀, 减小了电子在生物膜与阳极之间、阳极与外回路之间的传递阻力; 同时, 沉积于碳毡阳极的 PPy/AQDS 复合薄膜与硝酸处理后阳极表面形成的吡咯氮类官能团之间的协同作用可能是整合阳极性能提升的本质原因所在。

关键词: 微生物燃料电池; 整合; 生物亲合性; 导电性; 电子传递能力

中图分类号: X382 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2016)09-3488-10 DOI: 10.13227/j.hj.kx.2016.09.030

Analysis and Characterization of Multi-modified Anodes via Nitric Acid and PPy/AQDS in Microbial Fuel Cells

SHEN Wei-hang¹, ZHU Neng-wu^{1,2*}, YIN Fu-hua¹, WU Ping-xiao^{1,2}, ZHANG Yan-hong¹

(1. School of Environment and Energy, South China University of Technology, Guangzhou 510006, China; 2. Key Laboratory of Pollution Control and Ecosystem Restoration in Industry Clusters, Ministry of Education, Guangzhou 510006, China)

Abstract: The properties of anode material are crucial for high performances in microbial fuel cells (MFCs). Hereby, a biocompatible, conductive, and high electron transfer ability anode was fabricated by electrodepositing polypyrrole/anthraquinone-2, 6-disulphonic disodium salt (PPy/AQDS) onto nitric acid-soaked carbon felt. The results showed that the multi-modified anode outperformed the pristine one in biomass, electrical conductivity, and exchange current density with between 2.4 and 3.3 times better performance. The multi-modified anode (applied with $0.12 \text{ C} \cdot \text{cm}^{-2}$ total charge density) showed the highest peak current density (2.86 mA), the largest amount of biomass loading ($0.44 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$), the most favoured electrical conductivity ($0.33 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$), and exchange current density ($3.65 \times 10^{-3} \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$), as a result, the maximum power density of the MFC equipped with the anode delivered a 2.2-fold increase over that of the control ($1060.7 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-2}$ vs. $477.6 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-2}$), and thus has great potential to be used as an anode for high-power MFCs. Further investigation revealed that the increased energy output might be attributed to the bridging of the carbon fibers by electrically conductive PPy/AQDS composite films, which provided a uniform connection throughout the nitric treated carbon felt as well as the synergetic effects between the newly formed functional groups like pyrrolic N and PPy/AQDS. It was proposed that integrating biocompatibility (BCB) with electrical conductivity (EC) and electron transfer efficiency (ETE) through multi-modification could form high-performance anode. Future efforts to be made for realizing more extraordinary high-performance MFCs anodes were also outlined. This work may also provide a novel universal approach for the development of other types of anode for high-performance MFCs through integrating the BCB with EC and ETE simultaneously.

Key words: microbial fuel cells (MFCs); integration; biocompatibility; electrical conductivity (EC); electron transfer efficiency (ETE)

微生物燃料电池 (microbial fuel cells, MFCs) 在处理污水的同时可回收电能, 是一种可持续的绿色能源技术, 为解决水体污染及能源危机难题提供了新思路^[1~3]。然而, 输出功率密度低成为了制约其商业化应用的最大障碍。阳极作为微生物生长以及电子集流的关键组件, 其性能的优化对 MFCs 整体性能的提升至关重要^[4, 5], 除了良好的化学稳定性、

耐降解性、比表面积大之外, 理想的阳极还需具备良好的生物亲合性易于微生物富集、繁殖; 强的导

收稿日期: 2015-12-02; 修订日期: 2016-04-11

基金项目: 国家自然科学基金项目 (31272482); 教育部新世纪优秀人才支持计划项目 (NCET-11-0166); 中央高校基本科研业务费专项 (2014ZG015)

作者简介: 沈伟航 (1988~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为微生物燃料电池阳极技术, E-mail: weihangshen@foxmail.com

* 通讯联系人, E-mail: nwzhu@scut.edu.cn

电性和电子传递能力利于胞外电子传递^[6-9]和电子向外回路传输过程^[10, 11]。电子传递能力表征的是电子在微生物与阳极材料之间传递过程中受到的阻力大小和难易程度, 电子传递能力越强意味着电子越容易从阳极生物膜传递到电极表面。而导电性则是表征电子到达电极表面后, 通过电极材料向外回路传输过程受到的阻力大小和难易程度, 导电性越强意味着电极材料比电阻率越小, 越有利于电子在电极材料中的转移。阳极生物亲合性、导电性以及电子传递能力是影响电极性能的关键性限制因素。这 3 种性能的好坏对阳极性能的优劣起决定性作用。

近年来, 通过阳极表面改性来提升阳极性能的研究工作较多。其中, 通过化学手段修饰阳极表面以提升阳极的生物亲合性被证明是一种行之有效的方法^[12-16]。如 Feng 等^[14]通过酸、热联合处理碳纤维刷, 将单室空气阴极 MFCs 的功率密度提升至对照组的 1.34 倍, 达 $1\,370\text{ mW}\cdot\text{m}^{-2}$ 。用高温氨气处理碳布和石墨刷阳极可将对应 MFCs 的功率密度提升至 $1\,970\text{ mW}\cdot\text{m}^{-2}$ 和 $2\,400\text{ mW}\cdot\text{m}^{-2}$ ^[12, 13]。

将金属、金属氧化物以及非金属颗粒分散到碳基材料表面是另外一种可操作性强、效率高的常用方法^[17-20]。据报道, 碳布阳极用纳米片状氧化镍修饰后, 最大功率密度可达 $1\,024\text{ mW}\cdot\text{m}^{-2}$, 是对照组的 3 倍^[17]。用沸石修饰阳极可将 MFCs 最大功率密度和库仑效率分别提升为对照组的 2.5 和 1.4 倍^[21]。

此外, 纳米材料、导电聚合物以及电子传递中间体也常常被用来修饰阳极材料^[22-26]。例如, 二氧化钛-碳基材料的核壳结构纳米颗粒修饰阳极可产生 $2.59\text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ 的功率密度, 这比丝瓜络碳基材料阳极和石墨阳极的功率密度分别提高了 63% 和 201%^[27]。双室 MFCs 的碳毡阳极用聚吡咯/蒽醌-2,6-磺酸钠盐改性后提升 MFCs 的最大功率密度达 $1303\text{ mW}\cdot\text{m}^{-2}$, 功率密度比对照组高 13 倍^[28]。本研究指出, 将导电聚合物和电子传递中间体固定在阳极表面可能提高了胞外电子传递速率, 从而导致了功率密度的大幅增大。

可以看出, 国内外学者就提升阳极性能方面做了许多尝试, 也提出了许多很好的方法^[9, 29-31], 但是, 可以看到关于阳极生物亲合性、导电性以及电子传递能力性能改善的信息相对分散, 并且大多数的研究仅仅针对阳极的某一种特性做相应改进, 很少有人尝试改进阳极的某两种特性, 更没有人尝试

同时改善阳极材料的这 3 种性能^[14, 15, 28, 31]。虽然生物亲合性、导电性以及电子传递能力这 3 个方面互有交叉, 实际操作过程中也很难将这 3 个方面截然分开来单独研究, 然而, 本研究的目的并不在于将这 3 种性能分开研究, 而是通过这 3 种性能的同步整合来整体提高阳极性能。同时可以看到, 虽然修饰电极生物亲合性、导电性、电子传递效率发生变化的原因有相关报道^[12, 25], 但是这 3 种性能是否能够同步整合, 以及整合之后的效果如何却没有相关报道。

因此, 为了形成一种系统的阳极改性策略来推进 MFCs 商业化应用进程, 本研究在硝酸处理阳极的基础上, 利用电化学工作站于恒压模式下, 控制不同电沉积库仑电量, 将不同厚度的 PPy/AQDS 复合膜沉积于硝酸处理的碳毡阳极上制备出不同条件下生物亲合性、导电性以及电子传递能力的整合阳极, 并采用循环伏安曲线、电化学阻抗谱、阳极生物量、阳极电导率、交换电流密度、扫描电镜以及 MFCs 等指标和方法对处理阳极的效果进行了分析表征。

1 材料与方法

1.1 阳极准备

MFCs 阳极初始材料碳毡购于辽阳金谷碳纤维科技有限公司。所有的碳毡先用丙酮浸泡 3 h, 然后在煮沸的去离子水中煮 6 次, 每次 30 min, 之后置于 120°C 的烘箱内干燥 5 h。得到的干净碳毡 (标记为 CFs), 随后 CFs 阳极用 $2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硝酸处理^[15], 硝酸处理的碳毡 (标记为 CFs-A) 存放干燥器内待用。接着在室温下用电化学工作站 (Autolab PGSTAT 302N), 将 PPy/AQDS 电聚合沉积至硝酸处理的碳毡表面^[32]。采用三电极体系, 以 CFs-A 为工作电极, Pt 片电极为对电极, 银/氯化银 (Ag/AgCl) 为参比电极。电解液的成分为: $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 吡咯单体以及 $5\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 AQDS^[28]。将盛有 120 mL 电解液的电解池置于磁力搅拌器上匀速搅拌, 用电化学工作站对该系统施加恒定外压 0.8 V , 控制通过阳极的库仑密度为 0.04 、 0.08 和 $0.12\text{ C}\cdot\text{cm}^{-2}$, 电聚合沉积后, 不同库仑密度的电极分别标记为 CFs-A-0.04、CFs-A-0.08 和 CFs-A-0.12, 用 $\text{pH}=8.0$ 的 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 磷酸盐缓冲液清洗 3 次后在空气中干燥 24 h, 备用。实验所用试剂均为分析纯, 购于阿拉丁。

1.2 MFCs 组装运行

本实验采用单室无膜空气阴极反应器结构, 反

反应器的高和宽均为 2.5 cm, 电极间距为 3 cm, 阴极有效面积约为 3.14 cm², 反应器有效容积约为 18.75 mL. 阴极用碳布(3K plain, TORAY), 以 0.5 mg·cm⁻² 的比例往阴极向水面均匀负载 10% 的 Pt/C 催化剂, 向空气面均匀涂布 4 层聚四氟乙烯扩散层^[12, 33]. 由 CFs、CFs-A、CFs-A-0.04、CFs-A-0.08 和 CFs-A-0.12 为阳极组装的电池分别命名为 MFC-CFs、MFC-A、MFC-0.04、MFC-0.08 和 MFC-0.12.

参照 Logan 实验室连续批式启动上述 MFCs. 取广东清远某养猪场的底泥, 人工模拟废水^[33] 为营养液, 预培养 5 d 至黑臭后作为接种物. 将接种物上清液和营养液按照 1:1 的体积比混合均匀后接种于 MFCs 中, 每次接种上清液和营养液各 9 mL (共 18 mL), 整个实验过程保持阳极处于厌氧状态^[34]. 然后将回路的外电阻调为 1 000 Ω, 在恒温培养箱中 30℃ 的条件下运行. MFCs 的输出电压采用 Keithley 2700 采集. MFCs 输出电压下降到 50 mV 左右时, 立即更换接种液, 重复上述操作直至输出电压升至 100 mV 以上, 重复出现两个以上的输出最大值后视为启动成功. 此时, 反应器底部有较多污泥, 阳极表面保留少许污泥. 此后, 当 MFCs 输出电压下降到 50 mV 左右时, 只更换 1 g·L⁻¹ 的葡萄糖营养液.

1.3 阳极测试及表征

1.3.1 电化学测试

在电化学工作站的三电极体系下用循环伏安法(CV)测试材料电化学性能(-1~0.8 V, 10 mV·s⁻¹)^[2]. 在接种前, 以不同条件下预处理的阳极为工作电极, Ag/AgCl 作为参比电极, 以铂片作为对电极. 电化学阻抗谱(EIS)测试条件为: 初始电压为 0 V vs. OCV (开路电压), 频率范围为 10⁵~10⁻² Hz, 正弦扰动振幅为 5 mV^[32]. 交换电流密度测试条件为: 将不同接种后的阳极的开路电势定义为 0, 以 1 mV·s⁻¹ 的速率在 0~100 mV 施加过电势, 再用 Autolab PGSTAT 302N 拟合塔菲尔斜率得到交换电流密度^[35].

1.3.2 阳极生物量以及电导率测试

为了测定不同阳极上附着的生物量, 阳极上的细菌在 10 000 r·min⁻¹ 条件下离心 10 min, 并用 50 mmol PBS 冲洗. 随后用改良型 BCA 蛋白质测定试剂盒(Sangon Biotech, Shanghai, China)来测定各电极上的总蛋白含量^[36, 37]. 不同碳毡阳极的导电性通过在电化学工作站的两电极体系下外加线性变化的电压得到 I/U 曲线(-1.0~1.0 V, 扫描速率 0.1

V·s⁻¹), 在 I/U 曲线的基础上, 通过下列方程在 $U = 0$ V 时计算电极电导率(δ , S·cm⁻¹):

$$\delta = \frac{L}{T \times W} \left(\frac{dI}{dU} \right)_{U=0}$$

式中, W 和 T 分别代表电极的宽度(cm)和厚度(cm), L 代表连接电极的钛丝之间的距离(cm)^[38].

1.3.3 表面形貌分析

用扫描电镜(SEM, S-3000N, Hitachi, Japan)分析不同阳极接种前后的形貌特征. 依次经过梯度乙醇脱水、叔丁醇置换、冷冻干燥、喷金后在 10 kV 的加速电压下观测不同阳极样品^[39].

1.4 电池性能的分析计算

电池输出电压 U 用采集器(Keithley 2700)监测, 每 10 s 采集一个数据, 电流通过公式 $I = U/R$ 计算. 式中, I 为电流, U 为输出电压, R 为外回路电阻(非极化阶段稳定在 1 000 Ω). 在电池的最大可重复输出电压稳定后几个小时内, 利用可变直流电阻箱从 10 000~100 Ω 调节外回路外阻, 采集相应输出电压, 并利用欧姆定律计算电流密度和最大功率密度, 绘制极化曲线. 最大功率密度则由公式 $P = U^2/(RS)$ 算出, 式中, U 为输出电压, R 为外回路电阻, S 为电极面积. 在 MFCs 腔内插入 Ag/AgCl 参比电极来监测阳极电势, 阴极电势则由阳极电势与电池输出电压加和而得^[15, 28].

1.5 数据统计分析方法

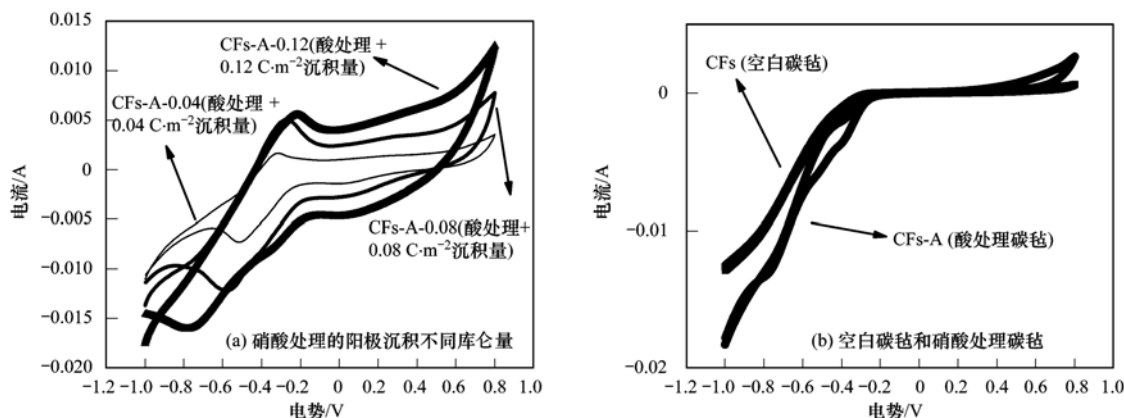
数据采用算术平均值 ± 标准差表示. 数据的统计分析采用 SPSS 软件, 包括相关分析、 τ 检验、方差分析和多重比较.

2 结果与分析

2.1 整体性能分析及扫描电镜

2.1.1 不同阳极的 CV 特性表征

三电极体系下用循环伏安法测试材料电化学性能如图 1 所示, 由图 1(a) 可知, 整合阳极 CFs-A-0.04、CFs-A-0.08 和 CFs-A-0.12 的 CV 曲线各自出现一对氧化还原峰; 与之相对, 由图 1(b) 可知, 阳极 CFs-A 以及 CFs 的 CV 曲线上未发现氧化还原峰. 上述 3 种整合阳极的氧化峰位置分别在 -0.33、-0.27 和 -0.21 V, 对应还原峰的位置在 -0.51、-0.57 和 -0.79 V, 氧化还原峰的位置与 Feng 等的研究一致^[28]. CV 曲线显示出的氧化还原峰源于 PPy/AQDS 的氧化还原反应, 这也证实了 AQDS 已经成功掺杂至 PPy 中并沉积于酸处理的碳毡阳极上. 此外, 可以看到整合阳极整体呈现



50 mmol·L⁻¹ PBS, pH 8.0, 10 mV·s⁻¹

图 1 不同处理阳极的循环伏安曲线

Fig. 1 Cyclic voltammograms of different anodes

出较 CFs-A 以及 CFs 阳极更大的峰值电流,并且随着库仑密度的增大,对应整合阳极的峰值电流逐渐增大,其中整合阳极 CFs-A-0.012 表现出最大峰值电流 2.86 mA,这意味着该阳极有着最高的电化学表面活性^[2, 40].

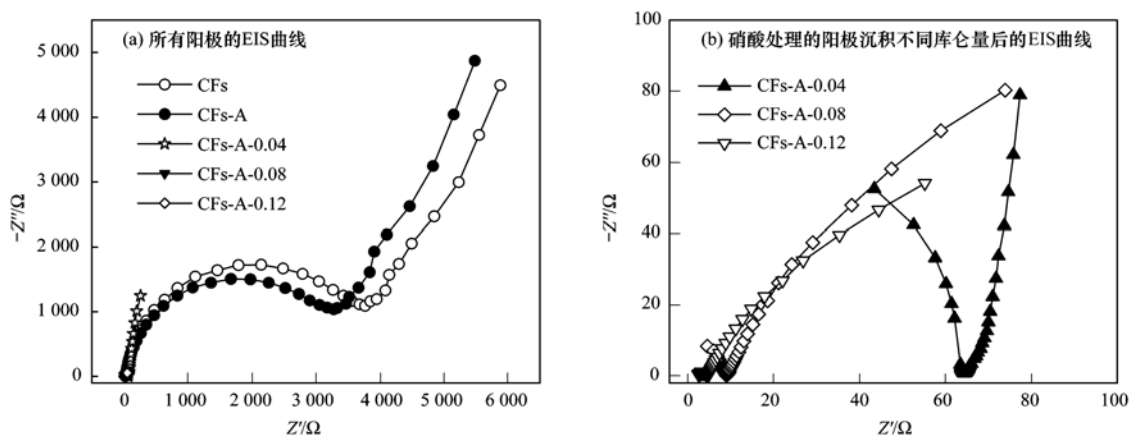
2.1.2 电化学阻抗谱测试

未接种的不同阳极奈奎斯特曲线如图 2 所示,高频区曲线与 X 轴的第一个交点表示欧姆内阻,拟合曲线第一个圆弧的直径表示传质阻力^[41]. 在 PPy/AQDS 复合膜沉积在碳毡阳极后传质阻力大幅减小,这表明 PPy/AQDS 复合膜的修饰改善了阳极与溶液界面之间的传质特性^[19]. 由图 2(b) 可知,整合阳极 CFs-A-0.04 和 CFs-A-0.08 的传质阻力分别为 $(60 \pm 2.8) \Omega$ 和 $(4.4 \pm 0.5) \Omega$,当库仑密度进一步加大至 $0.12 \text{ C} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时,整合阳极 CFs-A-0.12

的传质阻力进一步降低至 $(2.9 \pm 0.2) \Omega$. 与之相对,由图 2(a) 可知,CFs 阳极与 CFs-A 阳极的传质阻力则接近 $(4000 \pm 24.3) \Omega$ 和 $(3500 \pm 12.7) \Omega$,这表明硝酸处理可以极显著改善空白阳极的传质特性 ($P < 0.01$); 同时,PPy/AQDS 复合膜也可以进一步极显著地加快酸处理碳毡阳极的传质能力 ($P < 0.01$). 这表明随着阳极整合强度的加强,阳极上电化传质过程的阻力会大幅降低^[2].

2.1.3 未接种阳极扫描电镜

图 3 为未接种阳极扫描电镜图,在低倍 (100 倍) 电镜下可以看到 CFs 阳极是由大量的丝状碳纤维交织而成的网状结构 [图 3(a)]; 在高倍 (10 000 倍) 电镜下可以观察到 CFs 阳极和 CFs-A 阳极的单根碳纤维表面是相对光滑的 [图 3(b) 和 3(c)], 而 PPy/AQDS 处理的整合阳极 CFs-A-0.04、CFs-A-

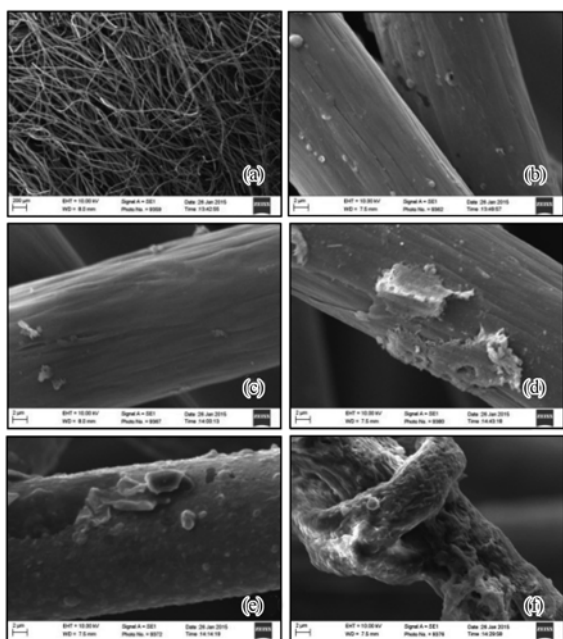


CFs: 空白; CFs-A: 酸处理; CFs-A-0.04: 酸处理 + 沉积 $0.04 \text{ C} \cdot \text{m}^{-2}$; CFs-A-0.08: 酸处理 + 沉积 $0.08 \text{ C} \cdot \text{m}^{-2}$; CFs-A-0.12: 酸处理 + 沉积 $0.12 \text{ C} \cdot \text{m}^{-2}$

图 2 不同处理碳毡阳极的电化学阻抗谱曲线

Fig. 2 EIS curves of different carbon felt anodes

0.08、CFs-A-0.12 的单根碳纤维表面则相对粗糙,有许多明显的凸起和鼓胀[图 3(d)~3(f)];该结果不仅进一步验证了 PPy/AQDS 的成功电沉积,而且还表明了 PPy/AQDS 是均匀地将碳毡的丝状碳纤维包裹其中的,该结果也与已报道的文献结果吻合^[28, 35].



(a) 碳毡阳极放大 100 倍; (b) 和 (c) 碳毡阳极放大 10 000 倍; (d) 酸处理后的阳极沉积量为 $0.04 \text{ C} \cdot \text{m}^{-2}$, 放大 10 000 倍; (e) 酸处理后的阳极沉积量为 $0.08 \text{ C} \cdot \text{m}^{-2}$, 放大 10 000 倍; (f) 酸处理后的阳极沉积量为 $0.12 \text{ C} \cdot \text{m}^{-2}$, 放大 10 000 倍

图 3 未接种阳极扫描电镜图

Fig. 3 SEM images of each anode before inoculation

2.2 生物亲合性、导电性以及电子传递能力

2.2.1 阳极生物亲合性

接种后不同阳极表面附着的生物量如图 4(a) 所示,可以看出 CFs-A、CFs-A-0.04、CFs-A-0.08 和 CFs-A-0.12 阳极表面的生物量分别为 (0.21 ± 0.0021) 、 (0.24 ± 0.0073) 、 (0.30 ± 0.0081) 和 $(0.44 \pm 0.0149) \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2}$,而未处理的碳毡阳极 CFs 表面的生物量则只有 $(0.18 \pm 0.0069) \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2}$.

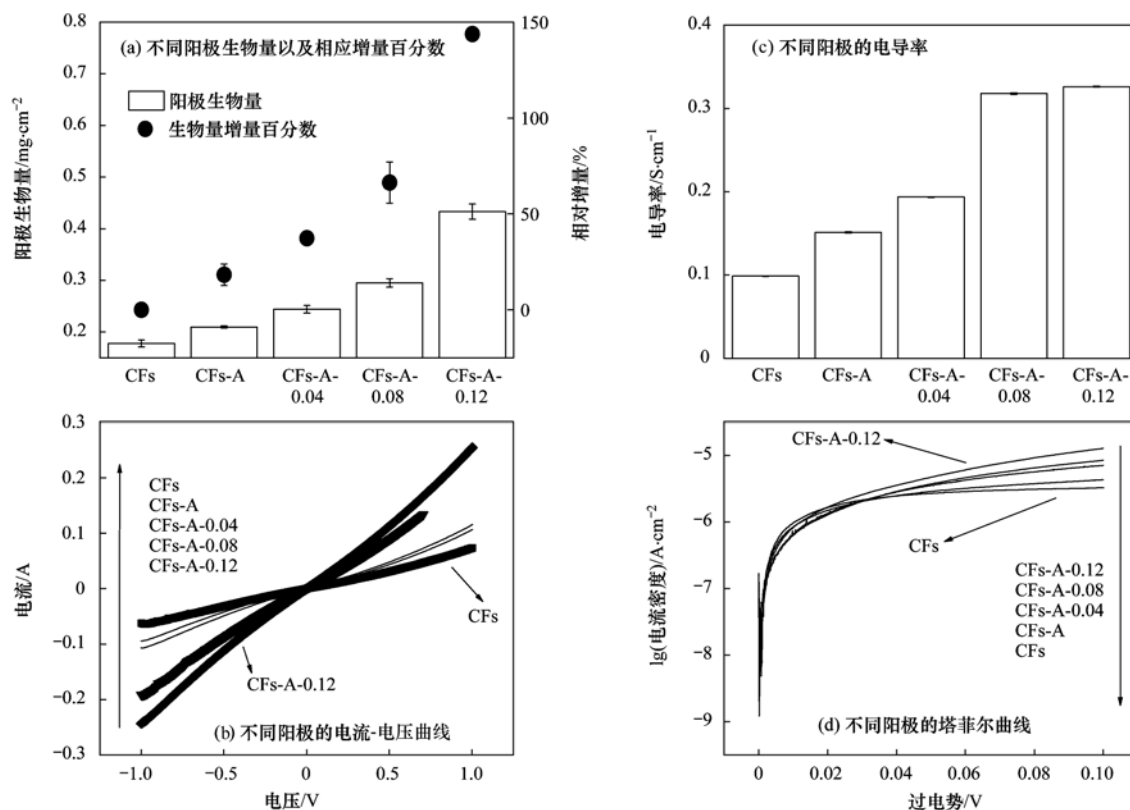
可以算出,CFs-A 的阳极生物量是对照组 CFs 的 1.17 倍,两者之间存在显著性差异 ($P < 0.05$); CFs-A-0.04、CFs-A-0.08 和 CFs-A-0.12 阳极表面的生物量分别是酸处理组 (CFs-A) 的 1.14、1.43 和 2.10 倍. CFs-A-0.04 与 CFs-A 之间存在显著性差异 ($P < 0.05$), CFs-A-0.08 和 CFs-A-0.12 与 CFs-A 之间存在极显著性差异 ($P < 0.01$). 由于阳极生物

量的高低预示着电极生物亲合性好坏^[42],所以性能整合的阳极显然更适合微生物的附着以及繁殖. 此外,应注意到引进的 PPy/AQDS 复合膜可大幅提升阳极生物量的附着并且库仑密度的增加与阳极生物量的增加呈极显著正相关关系 ($P < 0.01$). 通过 $0.12 \text{ C} \cdot \text{m}^{-2}$ 整合的阳极 CFs-A-0.12 有着最大的阳极生物量即最优越的生物亲合性,与对照以及其他处理相比,其阳极生物量有极显著提高 ($P < 0.01$). 微生物在整合阳极表面良好的生长繁殖趋势的其中一个可能的原因是对应阳极具备较大的比表面积^[17, 35]. 上述结果与事实表明可以通过硝酸与 PPy/AQDS 联合处理来提升碳毡阳极的生物亲合性^[15, 43].

2.2.2 阳极导电性

导电性是判断阳极性能优劣的一个关键性参数,本研究通过线性伏安扫描 (LSV) 来评估电极的导电性. 不同处理阳极的 $I-U$ 曲线以及电导率如图 4(b) 和 4(c) 所示. 由图 4(b) 可以看出,不同阳极对应的 LSV 曲线斜率按照 CFs、CFs-A、CFs-A-0.04、CFs-A-0.08 和 CFs-A-0.12 的顺序由 0.137 逐渐提高到 0.184. LSV 曲线斜率的增大意味着对应阳极电阻的减小,值得注意的是,当库仑密度增大到 $0.08 \text{ C} \cdot \text{m}^{-2}$ 以上时 (CFs-A-0.08 和 CFs-A-0.12), LSV 曲线斜率增大不再像之前那么明显. 这可能是由于过厚的复合膜会增大电子传递到电极表面过程中所经过的路程,从而降低电子传导的效率^[44]. 图 4(c) 是利用 LSV 曲线斜率值以及电极的三维尺寸计算出的不同阳极的电导率. 阳极 CFs 的电导率仅为 $(0.10 \pm 0.00027) \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,碳毡电极经过硝酸处理后电导率提升 50% 达 $(0.15 \pm 0.00068) \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,导电性的极显著提升 ($P < 0.01$) 可能与电极表面新形成的吡咯氮或嘧啶氮类的官能团密切相关^[15, 43, 45].

基于 PPy/AQDS 复合薄膜的强电导率,将该薄膜沉积至酸处理的碳毡阳极表面进一步提升了阳极导电性. 当对酸处理阳极施以 $0.04 \sim 0.12 \text{ C} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的库仑密度时,相应电极的导电性从 $(0.19 \pm 0.00031) \text{ S} \cdot \text{cm}^{-2}$ 逐步提高至 $(0.33 \pm 0.00055) \text{ S} \cdot \text{cm}^{-2}$. 可以发现 CFs-A-0.04 和 CFs-A-0.08 及 CFs-A-0.12 与 CFs-A 之间存在极显著性差异 ($P < 0.01$). 同样可以发现,当库仑密度增大到 $0.08 \text{ C} \cdot \text{cm}^{-2}$ 以上时阳极电导率的增大趋势不再像之前那么明显. 显著性分析结果表明 CFs-A-0.08 与 CFs-A-0.12 两者之间没有显著性相关关系 ($P >$



CFs:空白; CFs-A:酸处理; CFs-A-0.04:酸处理+沉积 $0.04\text{ C}\cdot\text{m}^{-2}$; CFs-A-0.08:酸处理+沉积 $0.08\text{ C}\cdot\text{m}^{-2}$; CFs-A-0.12:酸处理+沉积 $0.12\text{ C}\cdot\text{m}^{-2}$; 塔菲尔曲线的扫描速率为 $1\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$,从 $\eta=0\sim100\text{ mV}$,其中表示阳极开路电势;误差线来源是技术重复

图4 不同阳极的生物量、电导率、 I/V 曲线以及塔菲尔曲线

Fig. 4 Biomass, electrical conductivity, I/V curves and Tafel plots of the different anodes

0.05) 这可能是因为过厚的 PPy/AQDS 复合薄膜也会对电子从电极向外回路的传输过程产生一定的阻碍作用^[38]。

2.2.3 阳极电子传递能力

为探究阳极性能整合对电子传递效率的影响,通过塔菲尔曲线获取交换电流密度以表征阳极电子传递动力学过程。由图 4(d)可知,阳极交换电流密度(I_0 , $10^{-7}\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$)按如下顺序依次变化:CFs-A-0.12(3.65 ± 0.26) > CFs-A-0.08(2.51 ± 0.18) > CFs-A-0.04(1.74 ± 0.11) > CFs-A(1.60 ± 0.09) > CFs(1.49 ± 0.02)。显著性分析结果表明,任意两个不同阳极的交换电流密度之间均存在极显著相关关系($P < 0.01$)。由于较大的交换电流密度意味着对应阳极具备较高的电子传递能力,所以可以推断性能整合阳极相对于未整合阳极有着更高效的电子传递过程。可以看出,对照组 CFs 阳极的电子传递过程最为缓慢,经过硝酸处理后该过程有小幅提升,进一步在电极表面电沉积 PPy/AQDS 复合薄膜后,电子传递能力有着大幅的提升,这可能是由于阳极整合提高了电极的活性表面积、电荷载体的机动性

及迁移率和电荷载体的数量^[1],增大了电极与溶液接触的可能性^[1, 2]。

此外,可以看出随着库仑密度的增大,整合强度的加强,更厚的 PPy/AQDS 复合薄膜在丝状碳纤维上沉积可进一步降低固液两相之间的传质阻力,从而表现出更高的电子传递能力^[8, 46]。由于电子传递速率不高是阻碍 MFCs 商业化应用的关键要素之一,故通过硝酸和 PPy/AQDS 联合对阳极进行整合处理为克服该潜在的难题提供了一种全新的思路。

2.3 不同阳极装配的 MFCs 启动、产电特性以及电镜分析

2.3.1 启动、产电特性

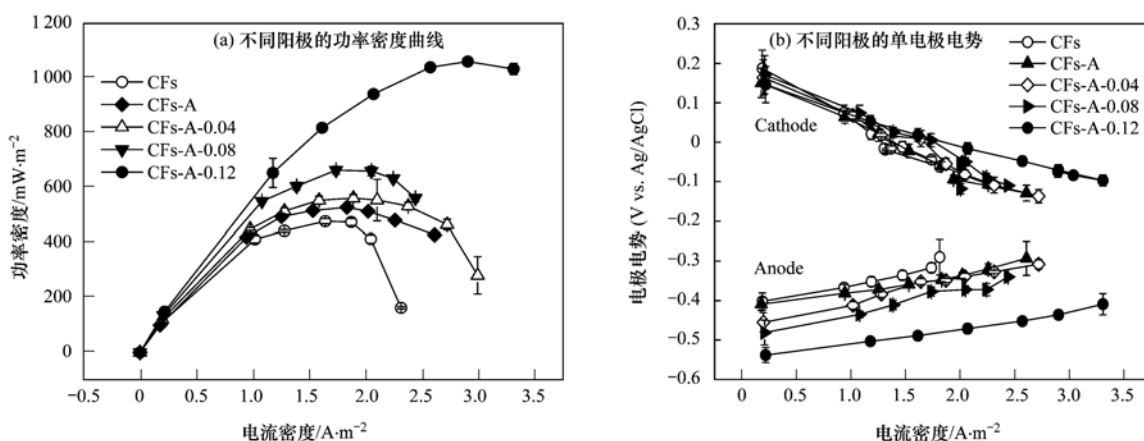
将不同阳极装配至相同的 MFCs 系统中进一步验证整合阳极的优越性能。就启动时间和最大输出电压而言,整合阳极,尤其是 CFs-A-0.12 远远优于 CFs-A 和 CFs 阳极。MFCs-0.12 达到最大输出电压 0.48 V 仅需 172 h, MFC-A 达到最大输出电压 0.41 V 却需要 202 h,而与之相对, MFC-CFs 的最大输出电压最低(0.35 V),所需时间最长(350 h)。随着阳极性能整合强度的加强,对应 MFCs 的启动时间逐步缩短

且最大输出电压逐步增大,整合系统更为高效. 整合阳极表面更易于微生物的附着和生长繁殖,这导致了启动过程的加快和最大输出电压的提升^[12].

图 5(a) 显示了在不同外阻条件下,不同电池的功率密度随着电流密度变化的曲线,经过处理的阳极所产生的最大功率密度都高于 CFs 对照组, $(477.6 \pm 8.9) \text{ mW} \cdot \text{m}^{-2}$. 具体而言, MFC- CFs-A 的最大功率密度较 MFC-CFs 提高了 48% 达到 $(561.8 \pm 13.3) \text{ mW} \cdot \text{m}^{-2}$. 当电池装配上整合阳极 CFs-A-0.12 后,其最大功率密度达 $(1060.7 \pm 12.2) \text{ mW} \cdot \text{m}^{-2}$, 是对照组的 2.2 倍. 同时可以看出装配 CFs-A-0.04 和 CFs-A-0.08 阳极的电池产生的最大功率密度分别为 $(636.9 \pm 14.2) \text{ mW} \cdot \text{m}^{-2}$ 和 $(663.9 \pm 17.3) \text{ mW} \cdot \text{m}^{-2}$, 该功率密度也明显高于对照组. 显著性分析结果表明,仅 MFC-CFs-0.04 与 MFC-CFs-0.08 的最大功率密度之间存在显著性差异 ($P < 0.05$); 其余阳极装配的 MFCs 对应功率密度两两之间均存在极显著相关关系 ($P < 0.01$). CV 以

及 EIS 的结果也从侧面印证了最大功率密度随着阳极性能整合强度增强而逐步提升的趋势及原因. 实际上,由图 4 及对应分析可知,阳极的性能可以通过硝酸与 PPy/AQDS 复合薄膜联合处理来优化,达到缩短启动时间以及提升功率密度的目的. 阳极电化学性能的提升可能是源于沉积于碳毡阳极的 PPy/AQDS 复合薄膜与新形成的吡咯氮类官能团之间的协同作用^[43, 47].

不同 MFCs 的单电极电势随电流密度变化如图 5(b) 所示. 从中可知,电池性能的差异是源于阳极电势之间的差异,阴极电势差别不大. 具体而言,随着阳极整合强度的加强,对应阳极的电势呈现越来越负是趋势,这也表明阳极电势的变化与阳极性能的变化密切相关^[48]. 这表明硝酸与 PPy/AQDS 复合薄膜联用可以降低阳极的电势,同时也可以推断通过整合阳极的生物亲和性、导电性以及电子传递能力来降低阳极电势从而提升 MFCs 整体性能是一种行之有效的方法.



误差线来源是技术重复

图 5 不同阳极装配的 MFCs 的电池性能

Fig. 5 Performance of the MFCs equipped with various anodes

2.3.2 接种阳极扫描电镜

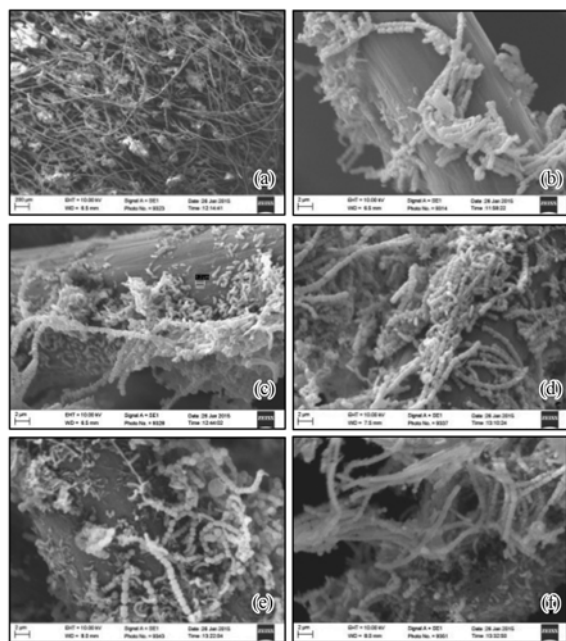
为进一步验证不同处理的阳极接种之后在表面形貌以及微生物的差异,从运行稳定后的 MFCs 中取出阳极样品做扫描电镜分析,结果如图 6 所示. 整体而言,链球菌在阳极表面占主导地位. 由图[6(b)]和[6(c)]可以看出在 CFs 和 CFs-A 阳极表面的生物膜相对稀疏,与之相对,从图 6(d)~6(f)可见,整合阳极表面的生物膜则相对厚实,该结果与图 4(a)中阳极生物量的大小相一致. 之前有报道显示将导电聚合物 PPy 负载至碳纳米管表面有利于阳极生物膜的形成和生长^[49],这与本文结果相似. 同时也可以看出对阳极施以不同的库仑密度,会形成不

同厚度的复合膜,进而影响阳极微生物的附着于生长繁殖.

3 讨论

本研究以阳极生物量、电导率以及交换电流密度为直接证据来考察阳极性能整合的可行性与效果,结果表明生物亲和性、导电性以及电子传递能力可以通过硝酸、PPy 以及 AQDS 来分别改善,并且这 3 种性质可以同步整合到碳毡阳极上面.

从 CV、EIS、扫描电镜的表征结果来看,整合阳极 CFs-A-0.12 有着最大的峰值电流、最低的传质阻力以及最粗糙的阳极表面. 由于 CV 曲线的氧化



(a) 碳毡阳极放大 100 倍; (b) 和 (c) 碳毡阳极放大 10 000 倍; (d) 酸处理后的阳极沉积量为 $0.04 \text{ C} \cdot \text{m}^{-2}$, 放大 10 000 倍; (e) 酸处理后的阳极沉积量为 $0.08 \text{ C} \cdot \text{m}^{-2}$, 放大 10 000 倍; (f) 酸处理后的阳极沉积量为 $0.12 \text{ C} \cdot \text{m}^{-2}$, 放大 10 000 倍

图 6 接种阳极扫描电镜图

Fig. 6 SEM images of each anode after inoculation

还原峰的峰值电流大小与电极氧化还原活性物质的量以及界面传质效率密切相关^[2], 因此整合阳极 CFs-A-0.12 具有最高的电化学活性表面以及最快的固-液相界面传质效率。同时就 EIS 曲线结果而言, 随着阳极整合强度的加强, 传质阻力相应地大幅减小, 这表明阳极整合提升了固液相之间的电子传输以及电化学反应的动力学过程^[2]。结合已有研究可知, 拥有更粗糙表面的整合阳极, 尤其是 CFs-A-0.12 可以为阳极微生物的附着提供更大的比表面积以及电化学活性位点^[28, 35]。

从整合阳极的电极生物量、电导率以及阳极交换电流密度来看, 整合阳极 CFs-A-0.12 也在不同程度上优于其他阳极。有研究表明, 整合过程中形成的诸如吡咯氮、嘧啶氮类的官能团可能有助于微生物的聚集生长, 从而促进更多的阳极微生物富集^[15, 43]。这表明可以通过硝酸与 PPy/AQDS 联合处理来提升碳毡阳极的生物亲合性。同时可以推测电导率更强的 PPy/AQDS 复合薄膜在阳极碳纤维之间的联接、架桥作用使得不同纤维丝之间更均匀地接触, 减小了电子通过电极材料向外回路传输过程受到的阻力, 进而提高了阳极的导电性^[38]。导电性的改善更有利于电子在电极材料中的转移和传输过

程。对于电子传递能力, 硝酸处理以及 PPy/AQDS 复合薄膜的包裹降低了微生物、溶液以及电极材料三相界面之间的电子传递阻力以及传质阻力, 增加了电极与溶液接触的几率^[1, 2]。这使得电子在微生物与阳极材料之间传递过程中受到的阻力变小, 电子从阳极生物膜传递到电极表面的过程更容易发生。

虽然本实验已论证通过硝酸处理和电聚合吡咯掺杂 AQDS 在碳毡电极表面负载 PPy/AQDS 薄膜可提升阳极的电化学活性。然而, 应注意到无论是硝酸、聚吡咯还是 AQDS 都不是提升阳极生物亲合性、导电性以及电子传递能力的唯一途径。事实上, 除了生物亲合性、导电性以及电子传递能力之外, 阳极也还有其他的许多特性(亲水性、比表面积等)需要整合和提升。因此, 利用诸如高温氮气^[12](热处理^[14])等手段与碳纳米管^[26](3,4-乙烯二氧噻吩^[25]、苯胺)的电聚合沉积来联合处理其他种类的阳极材料(传统的三维碳基阳极材料^[8], 如: 碳布、碳纸、网状玻璃碳、石墨纤维刷以及开放式三维大孔径结构阳极材料^[8, 9, 50]); 或者把电极材料的生物亲合性、导电性以及电子传递能力与其他特性(亲水性^[46]、粗糙度^[51]、多孔性以及比表面积等)整合起来可能会产生性能更加优越的多重性能整合阳极材料。

此外, 本研究虽然证实了生物亲合性、导电性以及电子传递能力整合阳极的可行性与效果, 但是, MFCs 系统是受产电微生物、电极性能、催化剂活性以及整合电池的装配等诸多因素的共同制约的^[8, 33, 46, 50], 因此, 将制约 MFCs 商业化应用的这些要素进行整体的协调与优化仍然需要更多的尝试、探索以及努力, 且必然会对该方向的发展产生深远的影响。

4 结论

(1) 硝酸处理、聚吡咯以及 AQDS 掺杂可分别提升碳毡阳极的生物亲合性、导电性以及电子传递能力, 且这 3 种特性可同步整合得到高效阳极, CV、EIS、扫描电镜以及阳极生物量、电导率和交换电流密度均证实了阳极整合的可行性与有效性。

(2) 整合阳极 CFs-A-0.12 装配的 MFC 可产生最大功率密度为 $1\,060.7 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-2}$, 高于对照组 2.2 倍。

(3) PPy/AQDS 复合薄膜在阳极碳纤维之间的联接、架桥作用, 使得不同纤维丝之间更均匀地接

触,减小了电子从微生物传递到阳极表面的阻力以及电子在阳极材料中向外回路传递的阻力。同时,沉积于碳毡阳极的 PPy/AQDS 复合薄膜与硝酸处理后形成的吡咯氮类官能团之间的协同作用可共同提升整合阳极的性能。

(4) 该方法具有启动时间短和可操作性强等优势,其整合思路为阳极性能提升以及 MFCs 的实际应用提供了新思路。

参考文献:

- [1] Gnana Kumar G, Kirubakaran C J, Udhayakumar S, *et al.* Synthesis, structural, and morphological characterizations of reduced graphene oxide-supported polypyrrole anode catalysts for improved microbial fuel cell performances[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2014, **2**(10): 2283-2290.
- [2] Yuan Y, Zhou S G, Liu Y, *et al.* Nanostructured macroporous bioanode based on polyaniline-modified natural loofah sponge for high-performance microbial fuel cells[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, **47**(24): 14525-14532.
- [3] He W H, Zhang X Y, Liu J, *et al.* Microbial fuel cells with an integrated spacer and separate anode and cathode modules[J]. *Environmental Science: Water Research & Technology*, 2016, **2**(1): 186-195.
- [4] Fan Y Z, Sharbrough E, Liu H. Quantification of the internal resistance distribution of microbial fuel cells[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, **42**(21): 8101-8107.
- [5] Wu S J, Liang P, Zhang C Y, *et al.* Enhanced performance of microbial fuel cell at low substrate concentrations by adsorptive anode[J]. *Electrochimica Acta*, 2015, **161**: 245-251.
- [6] Liao Q, Zhang J, Li J, *et al.* Increased performance of a tubular microbial fuel cell with a rotating carbon-brush anode [J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2015, **63**: 558-561.
- [7] Qiao Y, Bao S J, Li C M. Electrocatalysis in microbial fuel cells-from electrode material to direct electrochemistry[J]. *Energy & Environmental Science*, 2010, **3**(5): 544-553.
- [8] Xie X, Hu L B, Pasta M, *et al.* Three-dimensional carbon nanotube-textile anode for high-performance microbial fuel cells [J]. *Nano Letters*, 2010, **11**(1): 291-296.
- [9] 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.
- [10] Li Y L, Zhang B G, Cheng M, *et al.* Spontaneous arsenic (Ⅲ) oxidation with bioelectricity generation in single-chamber microbial fuel cells[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, **306**: 8-12.
- [11] 牟姝君, 李秀芬, 任月萍, 等. 铜离子对双室微生物燃料电池电能输出的影响研究[J]. *环境科学*, 2014, **35**(7): 2791-2797.
- [12] 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.
- [13] Logan B, Cheng S A, 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.
- [14] 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.
- [15] Zhu N W, Chen X, Zhang T, *et al.* Improved performance of membrane free single-chamber air-cathode microbial fuel cells with nitric acid and ethylenediamine surface modified activated carbon fiber felt anodes[J]. *Bioresource Technology*, 2011, **102**(1): 422-426.
- [16] Liu W F, Cheng S A, Guo J. Anode modification with formic acid: a simple and effective method to improve the power generation of microbial fuel cells[J]. *Applied Surface Science*, 2014, **320**: 281-286.
- [17] Qiao Y, Wu X S, Li C M. Interfacial electron transfer of *Shewanella putrefaciens* enhanced by nanoflakey nickel oxide array in microbial fuel cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2014, **266**: 226-231.
- [18] Zeng L Z, Zhao S F, Li W S. Ni₃Mo₃C as anode catalyst for high-performance microbial fuel cells[J]. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 2015, **175**(5): 2637-2646.
- [19] Taskan E, Hasar H. Comprehensive comparison of a new tin-coated copper mesh and a graphite plate electrode as an anode material in microbial fuel cell [J]. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 2015, **175**(4): 2300-2308.
- [20] Zheng S Q, Yang F F, Chen S L, *et al.* Binder-free carbon black/stainless steel mesh composite electrode for high-performance anode in microbial fuel cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2015, **284**: 252-257.
- [21] Wu X Y, Tong F, Song T S, *et al.* Effect of zeolite-coated anode on the performance of microbial fuel cells [J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2015, **90**(1): 87-92.
- [22] Fan Y Z, Xu S T, Schaller R, *et al.* Nanoparticle decorated anodes for enhanced current generation in microbial electrochemical cells[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2011, **26**(5): 1908-1912.
- [23] Liang P, Wang H Y, Xia X, *et al.* Carbon nanotube powders as electrode modifier to enhance the activity of anodic biofilm in microbial fuel cells[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2011, **26**(6): 3000-3004.
- [24] Yuan H Y, He Z. Graphene-modified electrodes for enhancing the performance of microbial fuel cells[J]. *Nanoscale*, 2015, **7**(16): 7022-7029.
- [25] Liu X, Wu W G, Gu Z Z. Poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) promotes direct electron transfer at the interface between *Shewanella loihica* and the anode in a microbial fuel cell [J]. *Journal of Power Sources*, 2015, **277**: 110-115.
- [26] Cui H F, Du L, Guo P B, *et al.* Controlled modification of carbon nanotubes and polyaniline on macroporous graphite felt for high-performance microbial fuel cell anode[J]. *Journal of Power Sources*, 2015, **283**: 46-53.
- [27] Tang J H, Yuan Y, Liu T, *et al.* High-capacity carbon-coated titanium dioxide core-shell nanoparticles modified three dimensional anodes for improved energy output in microbial fuel cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2015, **274**: 170-176.
- [28] Feng C H, Ma L, Li F B, *et al.* A polypyrrole/anthraquinone-2, 6-disulphonic disodium salt (PPy/AQDS)-modified anode to

- improve performance of microbial fuel cells[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2010, **25**(6): 1516-1520.
- [29] Qiao Y, Bao S J, Li C M, *et al.* Nanostructured polyaniline/titanium dioxide composite anode for microbial fuel cells[J]. *ACS Nano*, 2008, **2**(1): 113-119.
- [30] Mink J E, Rojas J P, Logan B E, *et al.* Vertically grown multiwalled carbon nanotube anode and nickel silicide integrated high performance micro-sized (1.25 μ L) microbial fuel cell[J]. *Nano Letters*, 2012, **12**(2): 791-795.
- [31] Jiang X C, Hu J S, Lieber A M, *et al.* Nanoparticle facilitated extracellular electron transfer in microbial fuel cells[J]. *Nano Letters*, 2014, **14**(11): 6737-6742.
- [32] Zhang P, Li K X, Liu X H. Carnation-like MnO_2 modified activated carbon air cathode improve power generation in microbial fuel cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2014, **264**: 248-253.
- [33] 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.
- [34] 涂丽杏, 朱能武, 吴平霄, 等. 羧基化碳纳米管载铂催化剂对微生物燃料电池阴极氧还原性能的影响[J]. *环境科学*, 2013, **34**(4): 1617-1622.
- [35] Zhang J, Li J, Ye D D, *et al.* Tubular bamboo charcoal for anode in microbial fuel cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2014, **272**: 277-282.
- [36] Park D, Zeikus J. Impact of electrode composition on electricity generation in a single-compartment fuel cell using *Shewanella putrefaciens*[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2002, **59**(1): 58-61.
- [37] Wu D, Xing D F, Lu L, *et al.* Ferric iron enhances electricity generation by *Shewanella oneidensis* MR-1 in MFCs[J]. *Bioresource Technology*, 2013, **135**: 630-634.
- [38] Wang K, Chizari K, Liu Y, *et al.* Catalytic synthesis of a high aspect ratio carbon nanotubes bridging carbon felt composite with improved electrical conductivity and effective surface area[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2011, **392**(1-2): 238-247.
- [39] Wu X Y, Tong F, Yong X Y, *et al.* Effect of NaX zeolite-modified graphite felts on hexavalent chromium removal in biocathode microbial fuel cells[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, **308**: 303-311.
- [40] Zhang X Y, He W H, Yang W L, *et al.* Diffusion layer characteristics for increasing the performance of activated carbon air cathodes in microbial fuel cells[J]. *Environmental Science: Water Research & Technology*, 2016, **2**(2): 266-273.
- [41] 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.
- [42] He C S, Mu Z X, Yang H Y, *et al.* Electron acceptors for energy generation in microbial fuel cells fed with wastewaters: a mini-review[J]. *Chemosphere*, 2015, **140**: 12-17.
- [43] Wu Q, Li W, Tan J, *et al.* Hydrothermal carbonization of carboxymethylcellulose: one-pot preparation of conductive carbon microspheres and water-soluble fluorescent carbon nanodots[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, **266**: 112-120.
- [44] Yuan Y, Jeon Y, Ahmed J, *et al.* Use of carbon nanoparticles for bacteria immobilization in microbial fuel cells for high power output[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2009, **156**(10): B1238-B1241.
- [45] Zhong S, Padeste C, Kazacos M, *et al.* Comparison of the physical, chemical and electrochemical properties of rayon-and polyacrylonitrile-based graphite felt electrodes[J]. *Journal of Power Sources*, 1993, **45**(1): 29-41.
- [46] Saito T, Roberts T H, Long T E, *et al.* Neutral hydrophilic cathode catalyst binders for microbial fuel cells[J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, **4**(3): 928-934.
- [47] Zou L, Qiao Y, Wu X S, *et al.* Synergistic effect of titanium dioxide nanocrystal/reduced graphene oxide hybrid on enhancement of microbial electrocatalysis[J]. *Journal of Power Sources*, 2015, **276**: 208-214.
- [48] 孟瑶, 付玉彬, 梁生康, 等. 石油污染物对海底微生物燃料电池性能的影响及加速降解效应[J]. *环境科学*, 2015, **36**(8): 3080-3085.
- [49] Zou Y J, Xiang C L, Yang L N, *et al.* A mediatorless microbial fuel cell using polypyrrole coated carbon nanotubes composite as anode material[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2008, **33**(18): 4856-4862.
- [50] 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.
- [51] He Y R, Xiao X, Li W W, *et al.* Enhanced electricity production from microbial fuel cells with plasma-modified carbon paper anode[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2012, **14**(28): 9966-9971.

CONTENTS

Temporal and Spatial Variation of Haze Pollution over China from 1960 to 2013	FU Chuan-bo, TANG Jia-xiang, DAN Li, <i>et al.</i> (3237)
Concentrations and Size Distributions of Water-soluble Inorganic Ions in Aerosol Particles in Taiyuan, Shanxi	WANG Lu, WEN Tian-xue, MIAO Hong-yan, <i>et al.</i> (3249)
Characteristics of the Size Distribution of Water Soluble Inorganic Ions During a Typical Haze Pollution in the Autumn in Shijiazhuang	LIU Jing-yun, LIU Zi-rui, WEN Tian-xue, <i>et al.</i> (3258)
Variation of Size Distribution and the Influencing Factors of Aerosol in Northern Suburbs of Nanjing	WU Dan, CAO Shuang, TANG Li-li, <i>et al.</i> (3268)
Characteristics of Black Carbon Aerosol and Influencing Factors in Northern Suburbs of Nanjing	XIAO Si-han, YU Xing-na, ZHU Bin, <i>et al.</i> (3280)
Characteristics of Speciated Atmospheric Mercury in Chongming Island, Shanghai	LI Shu, GAO Wei, WANG Shu-xiao, <i>et al.</i> (3290)
Total Gaseous Mercury and Mercury Emission from Natural Surface at One Typical Agricultural Region in Three Gorges Reservoir	WANG Yong-min, ZHAO Zheng, SUN Tao, <i>et al.</i> (3300)
Variation Characteristics and Sources Analysis of Atmospheric Volatile Organic Compounds in Changbai Mountain Station	WU Fang-kun, SUN Jie, YU Ye, <i>et al.</i> (3308)
Characterization of Particle Size Distributions of the No-organized Lead Emission for a Lead and Zinc Smelter	LIU Da-jun, WANG Jia-quan (3315)
Hydrochemical Characteristics and Sources of Ions in Precipitation at the East Qilian Mountains	JIA Wen-xiong, LI Zong-xing (3322)
Pollution Characteristics and Ecological Risk Assessment of Vanadium in Sediments of the Three Gorges Reservoir (Chongqing-Yichang Section)	GUO Wei, YIN Shu-hua, XU Jian-xin, <i>et al.</i> (3333)
Distributions of Arsenic Species in Different Eutrophic Waters of Lake Taihu and Their Relations to Environmental Factors	CHE Fei-fei, WANG Da-peng, ZHEN Zhuo, <i>et al.</i> (3340)
Spatial, Temporal Distribution Characteristics and Potential Risk of PPCPs in Surface Sediments from Taihu Lake	ZHANG Pan-wei, ZHOU Huai-dong, ZHAO Gao-feng, <i>et al.</i> (3348)
Distribution Characteristics and Source Identification of Organochlorine Pesticides in the Karst Groundwater System	ZHANG Mei, SUN Yu-chuan, XIE Zheng-lan, <i>et al.</i> (3356)
Comparison on the Hydrogeochemical Characteristics of Typical Karst Groundwater System in Southwest China, a Case of Qingmuguan and Laolongdong in Chongqing	ZHAN Zhao-jun, CHEN Feng, YANG Ping-heng, <i>et al.</i> (3365)
Fractions and Release Risk of Phosphorus in Surface Sediments of Three Headwater Streams with Different Styles of Water Supply	LI Ru-zhong, QIN Ru-bin, HUANG Qing-fei, <i>et al.</i> (3375)
Vertical Variation of Phosphorus Forms in Lake Dianchi and Contribution to Release	LI Le, WANG Sheng-rui, JIAO Li-xin, <i>et al.</i> (3384)
Analysis of Distribution Characteristics and Source of Dissolved Organic Matter from Zhoucun Reservoir in Summer Based on Fluorescence Spectroscopy and PARAFAC	HUANG Ting-lin, FANG Kai-kai, ZHANG Chun-hua, <i>et al.</i> (3394)
Absorption and Reflection Characteristics of Black Water Blooms in the Eutrophic Water	ZHANG Si-min, LI Yun-mei, WANG Qiao, <i>et al.</i> (3402)
Assessment of Ecosystem Health of Baogang Tailings Groundwater Based on Microbiome Index of Biotic Integrity (M-IBI)	AN Xin-li, CHEN Ting-ting, ZHAO Han, <i>et al.</i> (3413)
Relationship Between Landscape Pattern and Spatial Variation of Heavy Metals in Aquatic Sediments in Headwaters Area of Yuqiao Reservoir	WANG Zu-wei, WANG Yi-wei, HOU Ying-ying, <i>et al.</i> (3423)
Effect of Constructed Wetland Configuration on the Removal of Nitrogen Pollutants and Antibiotics in Aquaculture Wastewater	LIU Jia, YI Nai-kang, XIONG Yong-jiao, <i>et al.</i> (3430)
Effects of a Symbiotic Bacterium on the Accumulation and Transformation of Arsenate by <i>Chlorella salina</i>	XU Ping-ping, LIU Cong, WANG Ya, <i>et al.</i> (3438)
Effects of Nitrate in Water on the Growth of <i>Iris pseudacorus</i> L. and Its Adsorption Capacity of Nitrogen in a Simulated Experiment	WANG Bing, WEN Fen-xiang, XIAO Bo (3447)
Adsorption Behavior of <i>p</i> -hydroxy Biphenyl onto Sediment of the Yellow River in Lanzhou	ZHOU Qi, JIANG Yu-feng, SUN Hang, <i>et al.</i> (3453)
Enhanced Pollutants Removal in a Municipal Wastewater Treatment Plant with Multistage A/O Process	YIN Zi-hua, SHENG Xiao-lin, LIU Rui, <i>et al.</i> (3460)
Performance of Nanofiltration for Improving the Drinking Water Quality in a Water Supply Plant with Micropolluted Water Resource	WU Yu-chao, CHEN Li-jun, LAN Ya-qiong, <i>et al.</i> (3466)
Reaction Kinetics and Impacting Mechanism of Cr(VI) Removal in Fe ⁰ -PRB Systems	LU Xin, LI Miao, TANG Cui-mei, <i>et al.</i> (3473)
Adsorption Cd ²⁺ from Solution by EDTA-modified Silicate Nanoparticles	JIANG Shun-cheng, QIN Rui, LI Man-lin, <i>et al.</i> (3480)
Analysis and Characterization of Multi-modified Anodes via Nitric Acid and PPY/AQDS in Microbial Fuel Cells	SHEN Wei-hang, ZHU Neng-wu, YIN Fu-hua, <i>et al.</i> (3488)
Adsorption Characteristics of Phosphorus Wastewater on the Synthetic Ferrihydrite	CUI Meng-meng, WANG Dian-sheng, HUANG Tian-yan, <i>et al.</i> (3498)
Performance of Bio-zeolite Constructed Wetland in Dispersed Swine Wastewater Treatment	MOU Rui, SHEN Zhi-qiang, ZHOU Yue-xi, <i>et al.</i> (3508)
Polyhydroxyalkanoate (PHA) Synthesis by Glycerol-based Mixed Culture and Its Relation with Oxygen Uptake Rate (OUR)	LIU Dong, ZHANG Xiao-ting, ZHANG Dai-jun, <i>et al.</i> (3518)
Kinetics and Mechanistic Investigation of the Photocatalytic Degradation of Clothianidin	HU Qian, YANG Hai, SHI Ni, <i>et al.</i> (3524)
Impacts of Industrial Zone in Arid Area in Ningxia Province on the Accumulation of Heavy Metals in Agricultural Soils	WANG Mei-e, PENG Chi, CHEN Wei-ping (3532)
Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Surface Soils of a Large Steel enterprise in the North of China	DONG Jie, HUANG Ying, LI Yong-xia, <i>et al.</i> (3540)
Vertical Distribution of Heavy Metals and Its Response to Organic Carbon in Red Soil Profile	JIA Guang-mei, MA Ling-ling, XU Dian-dou, <i>et al.</i> (3547)
Provoking Effects of Exogenous Zn on Cadmium Accumulation in Rice	GU Jiao-feng, YANG Wen-tao, ZHOU Hang, <i>et al.</i> (3554)
Effect of Modified Biochars on Soil Cadmium Stabilization in Paddy Soil Suffered from Original or Exogenous Contamination	YANG Lan, LI Bing, WANG Chang-quan, <i>et al.</i> (3562)
Performance of Bioleaching Combined with Fenton-like Reaction in Heavy Metals Removal from Contaminated Soil	ZHOU Pu-xiong, YAN Xie, YU Zhen, <i>et al.</i> (3575)
Effect of Long-term Oil Contamination on the Microbial Molecular Ecological Networks in Saline-alkali soils	ZHAO Hui-hui, XIAO Xian, PEI Meng, <i>et al.</i> (3582)
Effect of Nitrogen Deposition on Soil Microbial Community Structure Determined with the PLFA Method Under the Masson Pine Forest from Mt. Jinyun, Chongqing	ZENG Qing-ping, HE Bing-hui (3590)
Fungal Community Structure of Different Degeneration <i>Deyeuxia angustifolia</i> Wetlands in Sanjiang Plain	SUI Xin, ZHANG Rong-tao, XU Nan, <i>et al.</i> (3598)
Short-term Effects of Nitrogen and Sulfate Addition on CH ₄ and CO ₂ Emissions in the Tidal Marsh of Min River Estuary	HU Min-jie, REN Peng, HUANG Jia-fang, <i>et al.</i> (3606)
Variation of Soil CO ₂ Flux and Environmental Factors Across Erosion-Deposition Sites Under Simulation Experiment	DU Lan-lan, WANG Zhi-qi, WANG Rui, <i>et al.</i> (3616)
Interannual Variations of Soil Respiration and Its Temperature Sensitivity in an Orchard in Jinci Region of Taiyuan City	YAN Jun-xia, HAO Zhong, JING Xue-kai, <i>et al.</i> (3625)
Influence of Biochar on Greenhouse Gases Emissions and Physico-chemical Properties of Loess Soil	WANG Yue-ling, GENG Zeng-chao, WANG Qiang, <i>et al.</i> (3634)
Effects of Elevated Ozone and Nitrogen Deposition on Photosynthetic Characteristics and biomass of <i>Populus cathayana</i>	XIN Yue, SHANG Bo, CHEN Xing-ling, <i>et al.</i> (3642)
Effects of Canopy Temperature on Carbon Dioxide Exchange of Winter Wheat in Taiyuan Basin	LI Hong-jian, YANG Yan, YAN Jun-xia (3650)
Composition and Evolution Characteristics of Dissolved Organic Matter During Composting Process	LI Dan, HE Xiao-song, XI Bei-dou, <i>et al.</i> (3660)
Effects of Acidic and Basic Modification on Activated Carbon for Adsorption of Toluene	LIU Han-bing, YANG Bing, XUE Nan-dong (3670)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 赵进才

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 刘 毅 汤鸿霄 孟 伟 周宗灿 林金明
赵进才 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2016年9月15日 第37卷 第9期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 37 No. 9 Sep. 15, 2016

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	赵进才	Editor-in -Chief		ZHAO Jin-cai
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市2871信箱(海淀区双清路 18号, 邮政编码:100085) 电话:010-62941102, 010-62849343 传真:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel:010-62941102, 010-62849343; Fax:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街16号 邮政编码:100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印 刷 装 订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科 学 出 版 社 电话:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com	Distributed	by	Science Press Tel:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易集团有限公司 (北京399信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 120.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行