

研究报告

石墨烯-多壁碳纳米管复合材料协同刃天青修饰阳极对微生物燃料电池性能的影响

王彦涛¹ 张燕¹ 田秀蕾² 廉静² 宋圆圆¹ 赵娟² 郭建博^{1*}

(1. 天津城建大学 天津 300384)

(2. 河北科技大学 河北 石家庄 050018)

摘要:【目的】利用石墨烯与多壁碳纳米管复合材料协同刃天青修饰微生物燃料电池(Microbial fuel cell, MFC)阳极,提高MFC的运行性能。【方法】以碳布为基底,采用滴涂法分别制备了刃天青/碳布(R/CC)、刃天青+石墨烯/碳布(R+GNS/CC)、刃天青+多壁碳纳米管/碳布(R+MWCNT/CC)、刃天青+石墨烯+多壁碳纳米管/碳布(R+GNS+MWCNT/CC)四种阳极材料。【结果】在降解高氯酸盐的过程中,与刃天青/碳布(最高输出电压54 mV)相比,刃天青+石墨烯/碳布、刃天青+多壁碳纳米管/碳布和刃天青+石墨烯+多壁碳纳米管/碳布阳极MFC最高输出电压分别为87、145、275 mV,分别提高了61.11%、168.52%、409.26%;高氯酸盐的还原速率也分别提高了59.1%、89.7%、147.3%。4种阳极的电化学交流阻抗(EIS)和塔菲尔(Tafel)测试发现,与刃天青/碳布阳极相比,刃天青+石墨烯/碳布、刃天青+多壁碳纳米管/碳布阳极活化内阻减小,电极反应速率提高,但刃天青+石墨烯+多壁碳纳米管/碳布阳极的活化内阻更小,电极反应速率更快,同时4种阳极附着微生物胞外聚合物(EPS)分析表明,修饰过的阳极附着微生物数量增加,多糖减少,R+GNS+MWCNT/CC阳极变化最大,更有利于微生物传递电子。【结论】石墨烯、多壁碳纳米管复合材料协同刃天青修饰MFC阳极可以减小活化内阻从而加快电子传递,进而提高MFC的性能。

关键词: 微生物燃料电池, 阳极修饰, 刃天青, 石墨烯, 多壁碳纳米管

Foundation item: National Natural Science Foundation of China (No. 51678387); Key Project of Tianjin Natural Science Foundation (No. 17JCZDJC39300)

*Corresponding author: E-mail: jiaobguo@163.com

Received: February 28, 2017; Accepted: May 27, 2017; Published online (www.cnki.net): June 05, 2017

基金项目: 国家自然科学基金项目(No. 51678387); 天津市自然科学基金重点项目(No. 17JCZDJC39300)

*通讯作者: E-mail: jianbguo@163.com

收稿日期: 2017-02-28; 接受日期: 2017-05-27; 优先数字出版日期(www.cnki.net): 2017-06-05

Effect of the modified anode by graphene-multi walled carbon nanotubes composites material with resazurin on the performance of microbial fuel cells

WANG Yan-Tao¹ ZHANG Yan¹ TIAN Xiu-Lei² LIAN Jing² SONG Yuan-Yuan¹
ZHAO Juan² GUO Jian-Bo^{1*}

(1. Tianjin Chengjian University, Tianjin 300384, China)

(2. Hebei University of Science & Technology, Shijiazhuang, Hebei 050018, China)

Abstract: [Objective] The anode modified with graphene-multi walled carbon nanotube composite materials was used to enhance the performance of microbial fuel cell (MFC). [Methods] The composite-material of resazurin (R/CC), resazurin+graphene (R+GNS/CC), resazurin+multi walled carbon nanotube (R+MWCNT/CC) and resazurin+graphene+multi walled carbon nanotube (R+GNS+MWCNT/CC) were dropped on the surface of carbon cloth electrode. [Results] The maximum MFC output voltages of R+GNS/CC (87 mV), R+MWCNT/CC (145 mV), R+GNS+MWCNT/CC (275 mV) were increased by 61.11%, 168.25% and 409.26% and the degradation rate of perchlorate were also increased by 59.1%, 89.7%, 147.3%, respectively. The results of electrochemical impedance (EIS) and Tafel for the four anode materials implied that the anode resistance of R+GNS/CC, R+MWCNT/CC, R+GNS+MWCNT/CC were decreased relative to that of R/CC, and electrode reaction rate were increased, but R+GNS+MWCNT/CC had smaller anode electrode activation resistance and faster reaction rate. At the same time, the extracellular polymeric substances analysis of microorganism on the four anode surface indicated that the amount of microorganism and polysaccharide increased and decreased respectively, R+GNS+MWCNT/CC anode is better for electron transfer. [Conclusion] The modified anode by graphene-multi walled carbon nanotubes composites material with resazurin decreased the resistance of MFC and enhanced the electron transfer rate.

Keywords: Microbial fuel cell, Anode modification, Resazurin, Graphene, Multi walled carbon nano tubes

高氯酸盐是一种新型的持久性无机污染物^[1],其特点是扩散速度快、稳定性高、难降解^[2-3]。高氯酸盐被广泛用于火箭推进剂、烟火制造、军火工业、汽车气袋、高速公路安全闪光板等领域^[4],也作为添加剂较多地被用于润滑油、织物固定剂、电镀液、皮革鞣剂、橡胶制品、燃料涂料、冶炼镁和铝电池等产品的生产中,最后进入水体^[5]。高氯酸盐已广泛存在于地下水、蔬菜、大米、牛奶和桶装水中,直接影响人体甲状腺对碘的吸收,进而影响智力的发育^[6]。传统去除高氯酸盐的方法有物理方法、化学方法、物理化学方法和常规生物法^[3,6],由于这些方法存在处理成本高、效率低的问题,其有效处理方法仍是环境领域关注的焦点,其中微生物燃料电池处理高氯酸盐废水是目前生物法研究的热点^[7]。

微生物燃料电池(Microbial fuel cell, MFC)一种新型的废水处理方式^[8]。MFC在处理废水的同时能产生电能,是一种环境友好型的废水处理方式,因而受到越来越多研究者的关注。但MFC输出功率和电压低^[9]、使用的催化剂价格昂贵^[10]、电子转移速率慢等因素限制了MFC的工业化进展^[11-12]。微生物燃料电池的运行性能取决于MFC装置的设计、电极材料、废水种类、有机负荷、微生物数量与活性、运行条件和质子交换膜等^[13-14]。Sun等^[15]研究表明 Firmicutes 是偶氮染料脱色 MFC 的优势菌,是一种厚壁菌;同时 Firmicutes^[16]是 MFC 中高氯酸盐还原菌。这类产电菌即电化学活性菌,还原高氯酸盐的同时将产生的电子传递到电极,实现化学能转化为电能,为 MFC 处理高氯酸盐废水提供了参考。

传统 MFC 电极材料包括碳布、碳毡、碳纸、

不锈钢网等^[17]。虽然普通的碳材料具有高的导电性且适合微生物生长, 但内阻较大, 产电功率低, 表面的电催化活性也都较差^[18]。纳米碳材料不仅具有碳材料化学稳定性、导电性、生物相容性好的普遍优点以及独特的一维纳米尺度^[19], 同时具有利于产电微生物附着的更大的比表面积, 为电子的直接传递过程提供更多的接触位点^[20], 从而可以加速电子的传递过程, 是一种十分理想的电极材料。然而石墨烯是一种二维的碳材料^[21], 具有很高的比表面积和很好的吸附性, 将其作为纳米材料的增强组分加入复合材料中, 能有效改善纳米聚合物的机械、电、热等性能^[22], 已成为纳米复合材料研究的热点。Mishra 等^[23]利用电沉积法将 MWCNT-MnO₂/PPy 的纳米材料修饰在阳极, MFC 的输出功率提高到 1125.4 mW/m²。梁鹏等^[24]研究了多壁碳纳米管、柔性石墨和活性碳为阳极材料的 3 种 MFC 的产电性能, 其中以碳纳米管为阳极的 MFC 内阻最低, 功率密度最大, 分别是 263 Ω 和 402 mW/m²。Touach 等^[25]制备的 MnO₂/CNT/PTFE 的纳米材料利用物理方法-机械按压法修饰阴极, MFC 的输出功率提高到 511.114 mW/m², COD 和重金属去除率也相对提高。但石墨烯、多壁碳纳米管作为电极修饰材料应用于 MFC 处理高氯酸盐废水未见报道。

同时刃天青(Resazurin)作为一种氧化还原介体可以调控微生物的代谢活动。本课题组 Lian 等^[16]研究结果表明 MFC 外部投加刃天青可以加速高氯酸盐的生物降解、提高 MFC 的输出电压, 与空白相比, 分别增加了 101.6%和 41.7%; 而且外部投加刃天青和空白有相似的微生物组成。另外, 也有其他研究者将可溶性的氧化还原介体投加到 MFC 来提高电子的传递速率, 从而提高 MFC 性能。虽然可溶性的氧化还原介体可以很大程度地提高 MFC 性能, 但是介体会伴随着出水流入水体, 造成二次污染^[26]; 而且持续的添加介体也会带来费用的问题, 造成处理废水成本增加^[27], 通过修饰电极固定介体可以解决这一问题。如能将石墨烯-多壁碳纳米

管复合材料通过物理方法固定介体刃天青对 MFC 电极进行修饰, 将为高效处理高氯酸盐提供一种新的尝试, 但目前未能发现相关研究报道。

本实验以碳布作为基底, 滴涂石墨烯(GNS)和多壁碳纳米管(MWCNT)复合材料掺杂刃天青(Resazurin)于阳极碳布(Carbon cloth)表面, 形成了一层薄膜, 从而达到固定介体和修饰电极的双重目的。

1 材料与amp;方法

1.1 实验材料

刃天青(Resazurin)、石墨烯(GNS)、多壁碳纳米管(MWCNT)、碳布(Carbon cloth)、萘酚溶液(5%)购买于上海 Sigma 公司; 实验所用的水为去离子水。电化学工作站(CHI660E)购于上海辰华仪器有限公司; 采用数据采集卡(阿尔泰公司)实时测量 MFC 的输出电压。

1.2 电极制备

将多壁碳纳米管(MWCNT)和石墨烯(GNS)分别置于混酸(H₂SO₄:HNO₃=3:1, 体积比)中浸泡 3 h, 用去离子水洗涤至中性。真空 60 °C 干燥 24 h 得到带羧基的碳纳米管粉末和石墨烯, 备用。将碳布(2 cm×2 cm)首先在丙酮溶液中浸泡 3 h, 清洗后置于混酸(浓硫酸:浓硝酸=3:1, 体积比)中浸泡 3 h, 用去离子水洗涤, 直到溶液为中性, 置于真空干燥箱 60 °C 干燥 12 h, 备用。

取 25 mg 多壁碳纳米管和 25 mg 石墨烯分别放入 5 mL 的玻璃水, 加入 0.5 mL 的水, 在室温超声 1 h, 随后滴入 0.3 mL (5%)萘酚溶液和 9 μmol 刃天青, 再超声 10 min, 然后用微量注射器将混合溶液分别均匀滴涂到碳布上, 分别得到刃天青/碳布(R/CC)、刃天青+石墨烯/碳布(R+GNS/CC)、刃天青+多壁碳纳米管/碳布(R+WMCNT/CC)和刃天青+石墨烯+多壁碳纳米管/碳布(R+GNS+WMCNT/CC) 4 种阳极, 自然条件下晾干。电极的化合物附着量为 2.5 mg/cm²。

1.3 MFC 构造

单室微生物燃料电池的有效容积 30 mL, 其结

构图见图 1, 采用 1.2 中方法得到的 4 种碳布分别作为 MFC 的阳极, 经过防水处理的碳布作为阴极, 阴极碳布 Pt 催化剂的负载量为 0.5 mg/cm^2 。阴极与阳极的距离为 4 cm, 阴阳极通过钛丝相连, 外接电阻为 500Ω 。

1.4 MFC 接种与启动

MFC 接种 10 mL 取自天津咸阳路污水厂二沉池静置 1 d 的活性污泥, 再加入磷酸盐缓冲溶液 (g/L: Na_2HPO_4 4.58, NaH_2PO_4 2.45, KCl 0.13, NH_4Cl 0.31), 调节进水的 pH 为 7.0。模拟废水组成包括 1.0 g/L 无水乙酸钠、0.212 g/L 高氯酸钠 (150 mg/L ClO_4^-)、12.5 mL/L 维生素 (g/L: 叶酸 2.00, 维生素 B_6 1.00, 维生素 B_2 0.50, 烟酸 0.50, 维生素 B_5 0.50, 维生素 B_{12} 0.05, 硫辛酸 0.50) 和 5 mL/L 微量元素 (mg/L: 氨三乙酸 0.20, MgSO_4 0.30, NaCl 0.10, ZnCl 0.013, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.01, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.01, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.01, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0.001, H_3BO_3 0.001, Na_2MoO_4 0.002 5, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.002 5, $\text{NaWO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.002 5)。实验采用序批式运行方式, 当输出电压低于 20 mV 时更换模拟废水。MFC 运行 20 d 后, 可以输出稳定的电压值。

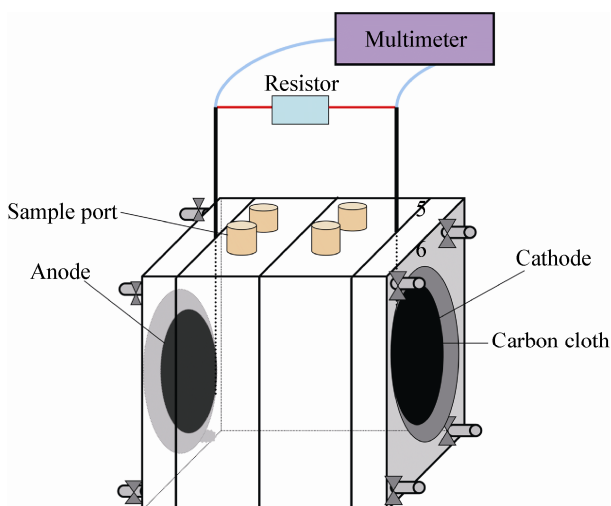


图 1 单室微生物燃料电池结构图

Figure 1 Schematic diagram of the single-chamber microbial fuel cell used in this study

1.5 电化学测试

MFC 的输出电压通过外接采集卡实时测量记录并保存在电脑上。利用电化学工作站测试循环伏安图 (CV)、电化学阻抗图 (EIS) 和塔菲尔曲线 (Tafel)。采用三电极模式, 以修饰的阳极为工作电极, 饱和甘汞电极 (SCE) 为参比电极, Pt 丝电极为对电极, 在 MFC 反应器进行修饰电极的测试。CV 测试扫描范围为 -1.0 – 1.5 V , 扫描速度为 10 mV/s 。EIS 测试起始电压为开路电压, 扫描频率范围为 0.05 – $10\,000 \text{ Hz}$, 振幅为 0.01 V 。Tafel 测试扫描范围为 -0.3 – 0.7 V , 扫描速度为 10 mV/s 。

1.6 高氯酸盐的测定

高氯酸盐用阴离子色谱测定。将取出的样品放入离心管内 $10\,000 \text{ r/min}$ 离心 10 min, 随后取上清液过 $0.22 \mu\text{m}$ 的滤膜后于 $4 \text{ }^\circ\text{C}$ 低温保存, 以待后续的测定。高氯酸盐的浓度采用梯度淋洗的方式通过离子色谱的电导率测定。

1.7 胞外聚合物 (Extracellular polymeric substances, EPS) 的提取

胞外聚合物 (EPS) 包括胞外蛋白、碳水化合物和 DNA, 利用加热方法对 EPS 进行提取^[28]。易挥发悬浮固体 (MLVSS) 利用标准方法测^[29]。胞外蛋白和碳水化合物分别利用考马斯亮蓝和蒽酮比色法确定其浓度。DNA 利用紫外分光光度计在 260 nm 的波长下测定^[29]。

2 结果与讨论

2.1 修饰阳极对高氯酸盐还原的影响

模拟废水高氯酸盐的最初浓度为 150 mg/L , 图 2 表明与 R/CC 修饰阳极 MFC 相比, R+GNS/CC、R+MWCNT/CC、R+GNS+MWCNT/CC 修饰的阳极 MFC 明显加速高氯酸盐的降解。R/CC 单独修饰阳极的 MFC 在 14 h 时高氯酸盐的去除率达 86.9%, 其降解速率为 9.3 mg/h , 而 R+GNS/CC、R+MWCNT/CC、R+GNS+MWCNT/CC 共同作用修饰的阳极 MFC 分别在 12、10、8 h 时已经降解完全, 其降解速率分别为 14.8 、 17.6 、 23.0 mg/h , 与未用多壁碳纳米管和石墨烯修饰的电极相比其降解速

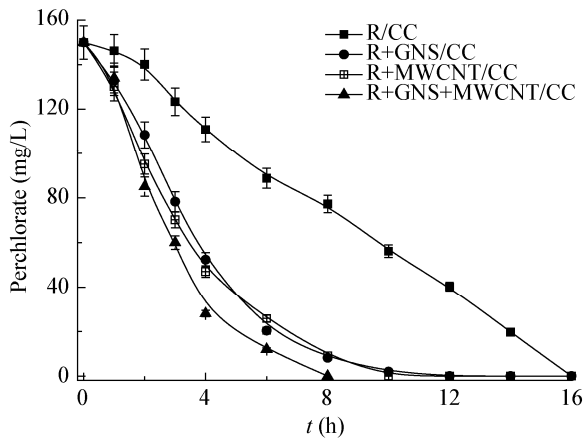


图 2 4 种不同方法修饰阳极 MFC 高氯酸盐降解
Figure 2 The perchlorate decrease of MFC with four different methods of modification anode

率分别增加了 59.1%、89.2%、147.3%。与空白相比, 经过阳极修饰的 MFC 对污染物高氯酸盐的去除速率均有所增加, 其原因是石墨烯、多壁碳纳米管增加了微生物在阳极的附着, 促进了电子传递, 从而加速了高氯酸盐的降解。

2.2 修饰阳极对 MFC 产电性能的影响

本实验 MFC 的产电性能是通过输出的电压衡量的。R/CC、R+GNS/CC、R+MWCNT/CC、R+GNS+MWCNT/CC 修饰过的阳极 MFC 输出电压随时间的变化见图 3, 其电压分别稳定在 54、87、145、275 mV, 与 R/CC 修饰的阳极 MFC 相比, R+GNS/CC、R+MWCNT/CC、R+GNS+MWCNT/CC 修饰的阳极 MFC 输出电压分别增加了 61.11%、168.52%、409.26%。从图 3 中可以看出, 在 0 h 进水后, 电压发生了一个突变, 但并没有达到其稳定水平; 在 2 h 后, 反应器运行达到稳定状态, 输出电压达到一个稳定值即最大输出电压值。MFC 输出电压受到一些因素的影响如: 电子供体、底物转化速率、电化学活性菌的数量、活性和细胞膜对扩散传质的影响^[30]。在 10 h 时, 由于电子供体乙酸钠的浓度下降, MFC 输出电压也下降。实验结果表明多壁碳纳米管和石墨烯掺杂刃天青共同修饰阳极对 MFC 产电促进作用更明显。

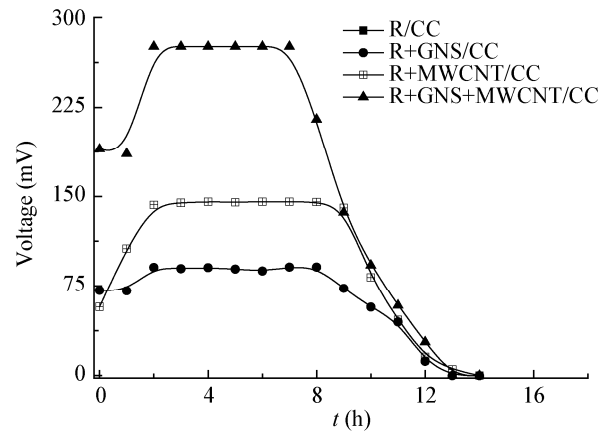


图 3 4 种不同方法修饰阳极 MFC 输出电压
Figure 3 The output voltage of MFC with four different methods of modification anode

2.3 修饰阳极附着微生物 EPS 分析

通过对 4 种不同方法处理的 MFC 阳极碳布附着的微生物 EPS 的提取分析, 结果见图 4: 与 R/CC 相比, 3 种不同处理方法得到的阳极微生物的胞外蛋白和 DAN 都不同程度地增加, 多糖减少。石墨烯、多壁碳纳米管及石墨烯和多壁碳纳米管复合材料协同刃天青修饰 MFC 阳极增加了微生物在阳极的附着量, 从而一定程度上增加了产电菌数量, 进一步提高了 MFC 的产电性能, 其次由图 4 可以看出多糖是 EPS 的主要成分, 也有相关文献报道多糖带负电荷^[31], 当产电菌降解底物产生的电子由微生物传递到电极表面, 同性电荷相排斥, 多糖会阻碍电子的传递, 从而增加了电子传递过程的阻力。

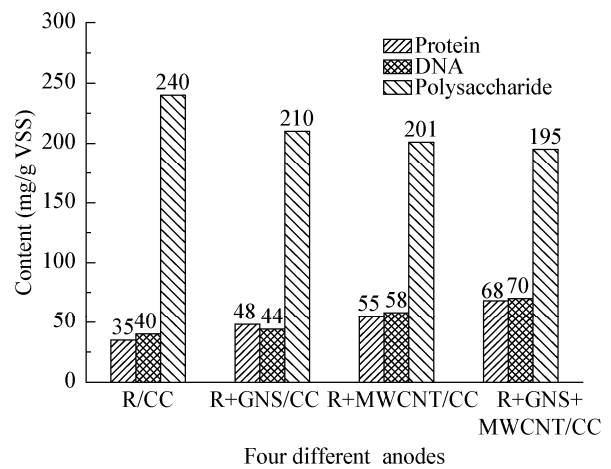


图 4 4 种不同方法修饰阳极附着微生物 EPS 成分分析
Figure 4 The analysis of EPS with four different methods of modification

2.4 修饰阳极的电化学分析对 MFC 性能的影响

2.4.1 修饰阳极 MFC 循环伏安图分析: 图 5 分别为 R/CC、R+GNS/CC、R+MWCNT/CC、R+GNS+MWCNT/CC 修饰过的阳极的循环伏安图。循环伏安图可以反映阳极的生物催化活性。由图 5 可以看出, R/CC 未出现明显的氧化还原峰, 而 R+GNS/CC、R+MWCNT/CC 出现了极微弱的氧化还原峰, 但与 R/CC 单独修饰的阳极相比较并没有显著的差异, 而 R+MWCNT+GNS/CC 阳极出现比较明显的氧化峰和还原峰。4 种阳极循环伏安图相比较, 可以间接反映出刃天青、石墨烯和多壁碳纳米管均修饰在阳极表面, 石墨烯和多壁碳纳米管协同作用增大了阳极比表面积, 为微生物提供更多的附着位点和电催化活性位点。

2.4.2 修饰阳极 MFC 交流阻抗图分析: 电化学阻抗图(EIS)由一条圆弧和一条直线组成, 曲线第一个交点的值为欧姆内阻(R_1)的大小, 圆弧直径即为活化内阻的值。在 MFC 中, 欧姆内阻 R_1 是由电解质中离子及电极中电子的定向移动过程中所受到的阻力引起的。活化内阻是由电化学反应顺利进行需要克服活化能引起的, 其大小为电极表面的电子传递阻抗的拟合值。图 6 中的等效电路图, R_1 代表体系的欧姆内阻, R_2 代表体系的转移阻抗即活化内阻, W_1 代表由于质量扩散对电极的欧姆内阻的影响。由此可得, 4 个不同阳极的欧姆内阻基本相同,

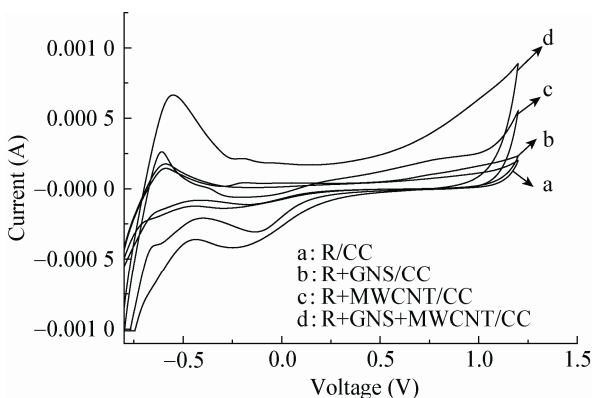


图 5 4 种阳极材料 MFC 的循环伏安图
Figure 5 CV of MFC with four different methods of modification anode

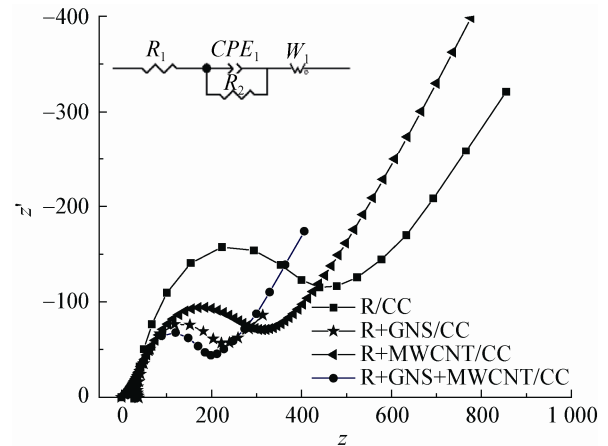


图 6 4 种阳极材料 MFC 的交流阻抗图
Figure 6 IE of MFC with four different methods of modification anode

均在 25Ω 左右, 但活化内阻就有很大的差异, 4 种阳极材料活化内阻由小到大为: R+GNS+MWCNT/CC < R+GNS/CC < R+MWCNT/CC < R/CC, 其活化内阻的值依次为 150.6 、 210.6 、 235.9 、 420.8Ω , 与 R/CC 阳极内阻 420.8Ω 相比, 电阻分别减少了 64.2% 、 49.5% 、 44.0% 。实验结果表明: 石墨烯、多壁碳纳米管复合材料协同刃天青可以减少电子传递过程的阻抗, 从而可以提高 MFC 的产电性能。

2.4.3 修饰阳极 MFC 塔菲尔曲线分析: 塔菲尔 (Tafel) 曲线是一种研究电极电化性能最为常用的测试手段, 在整个测试过程中电极电位作为函数的自身变量以一定的线性变化关系进行变化, 测量流经电极的电流对电极电位变化的跟踪情况。塔菲尔曲线(图 7)可以得到电极反应的交换电流密度 i , i 越高说明反应越快, 电极反应的活化能越小。在相同的电压下, 4 种阳极活化能大小为: R+GNS+MWCNT/CC < R+GNS/CC < R+MWCNT/CC < R/CC。R+GNS/CC、R+MWCNT/CC 修饰的阳极反应活化能减小, 反应相对容易发生, 但 R+GNS+MWCNT/CC 修饰的阳极反应活化能减小更多, 反应更容易发生。石墨烯和多壁碳纳米管协同作用修饰 MFC 阳极, 可以更大程度地降低反应的活化能, 从而提高 MFC 产电性能。

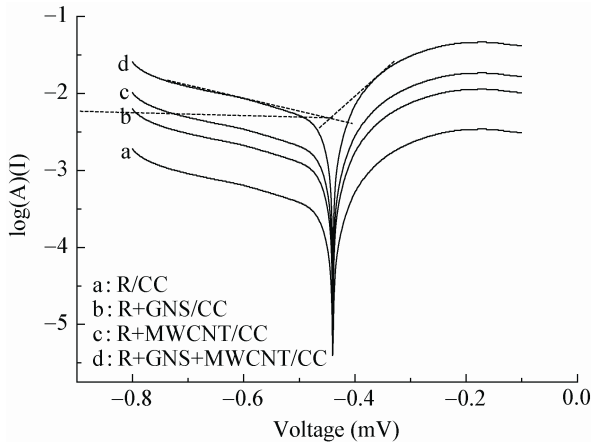


图 7 4种阳极材料 MFC 的塔菲尔曲线

Figure 7 Tafel of MFC with four different methods of modification anode

3 结论

本实验研究了以碳布作为基底, 石墨烯和多壁碳纳米管分别单独和协同掺杂刃天青修饰阳极对 MFC 性能的影响。实验结果表明: 石墨烯和多壁碳纳米管单独掺杂刃天青修饰阳极可以相对提高 MFC 的性能, 但石墨烯和多壁碳纳米管协同掺杂刃天青修饰阳极 MFC 性能最好。石墨烯与多壁碳纳米管协同作用, 增加了电极的比表面积, 为产电菌提供更多的附着位点和电催化活性位点, 减小了 MFC 的活化内阻和电极反应活化能; 同时固定在阳极表面的氧化还原介质刃天青在电子传递过程中作为一种电子载体加速电子的传递。本实验为提高 MFC 性能提供了更多的理论基础。

参考文献

- [1] Jiang S, Li YS, Ma HM, et al. Source, pollution status and analytical methods of perchlorate in the environment[J]. *Advances Earth Science*, 2010, 25(6): 617-624 (in Chinese)
姜生, 李院生, 马红梅, 等. 环境中高氯酸盐的来源、污染现状及其分析方法[J]. *地球科学进展*, 2010, 25(6): 617-624
- [2] Qian HJ, Xi SL, He P, et al. Biological reduction of perchlorate and optimization[J]. *Environmental Science*, 2009, 30(5): 1402-1407 (in Chinese)
钱慧静, 奚胜兰, 何平, 等. 生物法降解高氯酸盐及其优化研究[J]. *环境科学*, 2009, 30(5): 1402-1407
- [3] Wang R, Liu F, Qin LH, et al. Anaerobic biological reduction of perchlorate in the presence of nitrate[J]. *Earth science-Journal of*

China university of Geosciences, 2012, 37(2): 307-312 (in Chinese)

- 王蕊, 刘菲, 秦莉红, 等. 高氯酸盐在硝酸盐还原条件下的厌氧生物降解[J]. *地球科学-中国地质大学学报*, 2012, 37(2): 307-312
- [4] Jiang C, Yang Q, Wang DB, et al. Simultaneous perchlorate and nitrate removal coupled with electricity generation in autotrophic denitrifying biocathode microbial fuel cell[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 308: 783-790
- [5] Yang Q, Yao FB, Zhong Y, et al. Catalytic and electrocatalytic reduction of perchlorate in water — a review[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 306: 1081-1091
- [6] Cai XL, Xie YF, Liu WL, et al. An overview of researches on environmental contamination by perchlorate and its remediation[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2008, 28(11): 5592-5600 (in Chinese)
蔡贤雷, 谢寅峰, 刘伟龙, 等. 高氯酸盐污染及修复的研究进展[J]. *生态学报*, 2008, 28(11): 5592-5600
- [7] Xie DH, Yu H, Li CC, et al. Competitive microbial reduction of perchlorate and nitrate with acathode directly serving as the electron donor[J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 133: 217-223
- [8] Rasmussen M, Abdellaoui S, Minteer SD. Enzymatic biofuel cells: 30 years of critical advancements[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2015, 76: 91-102
- [9] Ishii S, Logan BE, Sekiguchi Y, et al. Enhanced electrode-reducing rate during the enrichment process in an air-cathode microbial fuel cell[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2012, 94(4): 1087-1094
- [10] Yang SQ, Jia BY, Liu H. Effects of the Pt loading side and cathode-biofilm on the performance of a membrane-less and single-chamber microbial fuel cell[J]. *Bioresource Technology*, 2009, 100(3): 1197-1202
- [11] Zhao F, Slade RCT, Varcoe JR. Techniques for the study and development of microbial fuel cells: an electrochemical perspective[J]. *Chemical Society Reviews*, 2009, 38(7): 1926-1939
- [12] Liu LH, Tsyganova O, Lee DJ, et al. Anodic biofilm in single-chamber microbial fuel cells cultivated under different temperatures[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37(20): 15792-15800
- [13] Liu R, Gao CY, Zhao YG, et al. Biological treatment of steroidal drug industrial effluent and electricity generation in the microbial fuel cells[J]. *Bioresource Technology*, 2012, 123: 86-91
- [14] Yang Q, Wang X, Feng YJ, et al. Electricity generation using eight amino acids by air-cathode microbial fuel cells[J]. *Fuel*, 2012, 102: 478-482
- [15] Sun J, Li WJ, Li YM, et al. Redox mediator enhanced simultaneous decolorization of azo dye and bioelectricity generation in air-cathode microbial fuel cell[J]. *Bioresource Technology*, 2013, 142: 407-414
- [16] Lian J, Tian XL, Guo JB, et al. Effects of resazurin on perchlorate reduction and bioelectricity generation in microbial fuel cells and its catalysing mechanism[J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2016, 114: 164-172
- [17] Zhao DM, Li ZW, Liu LD, et al. Progress of preparation and

- application of Graphene/Carbon nanotube composite materials[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2014, 72(2): 120-185 (in Chinese)
赵冬梅, 李振伟, 刘领弟, 等. 石墨烯/碳纳米管复合材料的制备及应用进展[J]. *化学学报*, 2014, 72(2): 120-185
- [18] Zhang YQ, Liang YM, Zhou JX. Recent progress of graphene doping[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2014, 72(3): 367-377 (in Chinese)
张芸秋, 梁勇明, 周建新. 石墨烯掺杂的研究进展[J]. *化学学报*, 2014, 72(3): 367-377
- [19] Niu H, Wu WG. Progress in nanomaterials modified anodes of microbial fuel cell[J]. *Chinese Journal of Biotechnology*, 2016, 32(3): 271-283 (in Chinese)
牛浩, 吴文果. 纳米材料修饰微生物燃料电池阳极的研究进展[J]. *生物工程学报*, 2016, 32(3): 271-283
- [20] Zhang L, Wu JT, Jiang L. Graphene and its polymer nanocomposites[J]. *Progress in Chemistry*, 2014, 26(4): 560-571 (in Chinese)
张力, 吴俊涛, 江雷. 石墨烯及其聚合物纳米复合材料[J]. *化学进展*, 2014, 26(4): 560-571
- [21] Kuang D, Hu WB. Research progress of graphene composites[J]. *Journal of Inorganic Material*, 2013, 28(3): 235-246 (in Chinese)
匡达, 胡文彬. 石墨烯复合材料的研究进展[J]. *无机材料学报*, 2013, 28(3): 235-246
- [22] Hou JX, Liu ZL, Zhang PY. The experimental study of graphene modified microbial fuel cell anode[J]. *Journal of Engineering Thermophysics*, 2013, 34(7): 1319-1322 (in Chinese)
侯俊先, 刘中良, 张培远. 石墨烯修饰微生物燃料电池阳极的研究[J]. *工程热物理学报*, 2013, 34(7): 1319-1322
- [23] Mishra P, Jain R. Electrochemical deposition of MWCNT-MnO₂/PPy nano-composite application for microbial fuel cell[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, 41(47): 22394-22405
- [24] Liang P, Fan ZM, Cao XX, et al. Electricity generation by the microbial fuel cells using carbon nanotube as the anode[J]. *Environmental Science*, 2008, 29(8): 2356-2360 (in Chinese)
梁鹏, 范志明, 曹效鑫, 等. 碳纳米管阳极微生物燃料电池产电特性的研究[J]. *环境科学*, 2008, 29(8): 2356-2360
- [25] Touach N, Ortiz-Martínez VM, Salar-García MJ, et al. Influence of the preparation method of MnO₂-based cathodes on the performance of single-chamber MFCs using wastewater[J]. *Separation and Purification Technology*, 2016, 171: 174-181
- [26] Wang KP, Liu YW, Chen SL. Improved microbial electrocatalysis with neutral red immobilized electrode[J]. *Journal of Power Source*, 2011, 196(1): 164-168
- [27] Tang XH, Du ZW, Li HR. Anodicelectron shuttle mechanism based on 1-hydroxy-4-aminoanthraquinone in microbial fuel cells[J]. *Electrochemistry Communications*, 2010, 12(8): 1140-1143
- [28] Zhu R, Wu M, Yang J, et al. Influences of Extracellular Polymeric Substances (EPS) on dewaterability of thickened sludge[J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis*, 2010, 46(3): 385-388 (in Chinese)
朱睿, 吴敏, 杨健, 等. 浓缩污泥中胞外聚合物组分与脱水性的关系[J]. *北京大学学报*, 2010, 46(3): 385-388
- [29] Xue YQ, Guo JB, Lian J, et al. Effects of a higher hydraulic shear force on denitrification granulation in upflow anoxic sludge blanket reactors[J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2016, 105: 136-143
- [30] Velasquez-Orta SB, Head IM, Curtis TP, et al. The effect of flavin electron shuttles in microbial fuel cells current production[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2010, 85(5): 1373-1381
- [31] Tay JH, Liu QS, Liu Y. The role of cellular polysaccharides in the formation and stability of aerobic granules[J]. *Letters in Applied Microbiology*, 2001, 33(3): 222-226