



文章栏目：环境生物技术

DOI 10.12030/j.cjee.202104154

中图分类号 X703

文献标识码 A

远艳杰, 李嘉欣, 张志昊, 等. 碳布负载的 Co_3O_4 纳米片阵列阳极对微生物燃料电池产电性能的影响[J]. 环境工程学报, 2022, 16(7): 2447-2456. [YUAN Yanjie, LI Jiaxin, ZHANG Zhihao, et al. Effect of carbon cloth-loaded Co_3O_4 nanosheet array anode on the power generation performance of microbial fuel cell[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2022, 16(7): 2447-2456.]

碳布负载的 Co_3O_4 纳米片阵列阳极对微生物燃料电池产电性能的影响

远艳杰^{1,2}, 李嘉欣^{2,3}, 张志昊^{2,4}, 宋波^{2,4}, 刘峰^{2,4}, 张静^{2,4,✉}

1. 中国科学技术大学生命科学学院, 生命科学与医学部, 合肥 230026; 2. 中国科学院生态环境研究中心, 环境纳米技术与健康效应重点实验室, 北京 100085; 3. 中国科学院大学, 中丹学院, 北京 100049; 4. 中国科学院大学, VOCs 污染控制材料与技术国家工程实验室, 北京 101408

摘要 微生物燃料电池 (MFCs) 是一种在处理废水的同时产生电能的新型装置, 阳极作为产电微生物富集、电子产生和传递的区域对提高 MFCs 的性能具有至关重要的作用。以碳布负载的四氧化三钴多孔纳米片阵列 ($\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CC}$) 作为阳极, 探究了可调控的纳米片孔缺陷对 MFCs 产电性能的影响。结果表明: $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CC}$ 阳极的产电性能显著优于碳布, 且正比于 Co_3O_4 纳米片的孔隙率; 液固界面处的电荷传递电阻 (R_{ct}) 由 729.20 Ω 降至 43.48 Ω , 所获得的最大功率密度由 1275 $\text{mW}\cdot\text{m}^{-2}$ 增加至 1547 $\text{mW}\cdot\text{m}^{-2}$ 。本研究开发了一种孔结构可控的金属氧化物负载碳布策略, 所制备的高性能阳极材料可为 MFCs 的性能提升提供参考。

关键词 微生物燃料电池; 四氧化三钴; 纳米片阵列; 三维多孔结构; 产电性能

微生物燃料电池 (microbial fuel cells, MFCs) 是一种利用产电微生物分解废水中有机物, 将有机物中的化学能转变成电能的新型装置^[1-2]。然而, 由于微生物燃料电池输出功率密度较低、使用寿命短, 极大地限制了其发展及大规模使用。阳极作为微生物载体, 决定了微生物的负载量、微生物燃料电池的运行稳定性, 以及电极/微生物间的电子传递速率, 对 MFCs 的产电性能及使用寿命有重要影响。因此, 开发高性能的阳极材料是解决以上问题的有效途径之一。

碳布、碳纸、碳毡等传统碳基材料的价格便宜、导电性优良, 已被广泛用于微生物燃料电池中^[3]。虽然这些阳极具有较高的电导率, 但其活性表面积低, 在表面形成的生物膜有限, 使得 MFCs 的电压输出较低^[4]。因此, 碳材料的表面改性成为提高 MFCs 产电性能的关键。MFCs 阳极的修饰方法主要包括阳极表面处理、导电聚合物修饰和金属及其氧化物修饰等^[5-6]。如用金、钯等贵金属纳米颗粒修饰碳材料来增加电极表面的亲水性, 进而提高 MFCs 的输出电压。然而, 贵金属产量稀少、价格昂贵, 不利于 MFCs 的应用^[7]。ZHU 等^[8] 将易被腐蚀的铜作为微生物燃料电池的阳极, 发现 MFCs 的输出电流仅稳定在 0.30×10^{-2} mA, 输出最大功率密度仅为 $2\text{ mW}\cdot\text{m}^{-2}$ 。尽管腐蚀的铜电极增大了电极表面积, 但由于其毒性, 铜并不适宜作为微生物燃料电池的阳极。过渡金属氧化物多变和可控的微观形貌有助于形成比表面积大的多孔结构^[9], 有利于微生物附着, 并为微生物

收稿日期: 2021-04-21; 录用日期: 2021-07-05

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2017YFA0207204, 2016YFA0203101); 国家自然科学基金资助项目 (21876190, 21836002); 中央高校基本科研业务费专项 (2020001840); 宁夏重点研发计划项目 (2017BY064)

第一作者: 远艳杰 (1990—), 女, 硕士研究生, yyj2018@mail.ustc.edu.cn; ✉通信作者: 张静 (1979—), 男, 博士, 研究员, jingzhang@ucas.ac.cn

生物膜的生长提供足够的三维空间^[10]。近年来,通过各种结构工程制备的三维过渡金属化合物修饰电极已成为MFCs阳极的热门材料。DUAN等^[11]采用简易电泳沉积法将纳米 SnO_2 修饰在碳纳米管上制备出三维CNTs- SnO_2 复合阳极,产生的最大电流密度为 $2.21 \text{ mA} \cdot \text{m}^{-2}$,显著提高了MFCs产电效率。JIA等^[12]以 TiO_2 纳米线修饰的碳布作为阳极,使得MFCs的最大功率密度为 $392 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-2}$,远高于未修饰碳布作阳极的功率密度。这是由于 TiO_2 纳米线在碳布表面形成了三维互通结构,这为外膜c-型细胞素提供了巨大的接触面积,从而增加了生物电的产生。LV等^[13]将 RuO_2 纳米层涂覆在碳毡上作为微生物燃料电池的阳极,产生的最大功率密度为 $3080 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-2}$,高出无涂层阳极数倍。以上研究虽通过形成三维结构来增大电极的比表面积,促进细菌附着,但自身缺少可有效调控的多孔结构,适当大小的孔径是促进微生物在电极表面附着的关键^[14],因此阻碍了此类材料对MFCs性能的提升。

本课题组采用一步液相合成法在碳布表面生长ZIF-67纳米片前驱体,以高温热解前驱体的方式合成碳布负载的四氧化三钴多孔纳米片阵列电极($\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CC}$)^[15]。 Co_3O_4 是典型的p型半导体,金属空位形成能级提供空穴,且价格相对廉价,化学稳定性好,具有特殊的光电特性等,使其在太阳能转换、传感、光催化、锂离子电池等领域应用广泛^[16]。 Co_3O_4 在常见过渡金属氧化物中表现出优异的电化学性能,这归因于其可调的纳米孔结构,包括可稳定形成的大比表面积、良好的可逆氧化还原性能和长期耐腐蚀稳定性^[17]。本研究利用 Co_3O_4 比表面积高、金属活性位点多及孔隙率高的优点来提高MFCs的产电性能,采用SEM、XRD、FTIR及XPS等方法对 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CC}$ 进行表征,考察 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CC}$ 电极对MFCs产电性能的影响,并探讨其促进产电作用的机制,为多孔过渡金属氧化物修饰阳极在微生物燃料电池中的应用提供参考。

1 实验部分

1.1 主要试剂

$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (分析纯)购自国药集团化学试剂有限公司。2-甲基咪唑(分析纯)购自阿拉丁化学试剂有限公司。实验所用水均为去离子水。

1.2 Co_3O_4 -CC阳极制备

将碳布(碳能科技股份有限公司WOS1009)剪成 $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ 的正方形,依次在丙酮、无水乙醇和去离子水中超声清洗30 min,最后在 50°C 干燥箱中烘干备用。

金属离子与有机配体的浓度比例为1:8,即将 0.05 mol 六水合硝酸钴和 0.40 mol 2-甲基咪唑分别溶于 20 mL 去离子水中,在室温下超声30 min进行混匀。将2-甲基咪唑水溶液迅速倒入恒定搅拌时的 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液中,并立即将清洗后的碳布置于混合溶液中浸泡24 h。碳布表面负载一层紫色物质ZIF-67,用去离子水洗涤3次,并在干燥箱中 50°C 干燥过夜,得到前驱体ZIF-67/CC(图1)。将ZIF-67/CC在管式炉中,以 $2^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的升温速度分别加热至 350°C 和 450°C ,并保持180 min,得到生长在碳布上的多孔 Co_3O_4 纳米片,分别记为 CO_3O_4 -350、 CO_3O_4 -450。

1.3 实验装置与运行

研究采用典型双室结构(各腔室体积均为 50 mL ,图2为双室MFCs实物图)的MFCs。其中, Co_3O_4 -350和 Co_3O_4 -450电极为阳极,碳刷电极为阴极,通过阳离子交换膜(Nafion 117,美国杜邦公司)将阴阳两极腔室隔开。对照组采用相应碳布作为MFCs阳极,其余实验条件不变。向阳极室加入 10 mL 从污水处理厂污泥中提取并驯化的微生物菌悬液,并加入 40 mL 培养液(包含乙酸钠 $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,PBS $50 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$,维生素 $50 \text{ mL} \cdot \text{L}^{-1}$,微量元素 $12.5 \text{ mL} \cdot \text{L}^{-1}$)。阴极液为 $50 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 铁氰化钾溶液。阳极和阴极间连接 1000Ω 的电阻,将MFCs反应器置于 $(37 \pm 0.50)^\circ\text{C}$ 恒温箱中。采用KEITHLEY 2700数据采集器(美国)监测并记录输出电压,采集频率为 10 min^{-1} 。当输出电压低于 0.10 V 时,更换阴极液和阳极液。当电池连续4个周期最大输出电压恒定在固定数值范围内,视为电池启动完成。

1.4 材料组成和结构分析

采用热重分析法 (thermogravimetric analysis, TGA) 优化煅烧条件, 将材料置于一定温度范围的空气中热解, 以 $2^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 加热至 350°C , 保持 180 min, 然后以 $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率升至 500°C , 同时跟踪材料质量保持率的变化^[18]。扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM) 表征材料的形貌, 将材料用导电胶固定铜板表面、真空下对样品表面喷金, 工作电压为 15 kV。采用能谱仪 (energy dispersive spectrometer, EDS) 配合扫描电子显微镜来分析材料微区成分的元素种类与含量。X 射线粉末衍射 (X-ray diffraction, XRD) 通过对材料进行 X 射线衍射测试, 分析其衍射图谱, 获得材料的成分、材料内部原子或分子的结构或形态等信息。使用铜 $\text{K}\alpha$ 辐射 ($\lambda=1.55 \text{ \AA}$) 记录复合材料在 $2\theta(5^\circ\sim 70^\circ)$ 的谱图, 从而确定复合材料的物相及结构信息。表面官能团属性采用傅里叶红外光谱 (Fourier Transform infrared spectroscopy, FTIR) 方法分析。本研究用到的红外光谱仪为美国 PerkinElmer, 测量范围是 $400\sim 4\,000 \text{ cm}^{-1}$, 扫描次数 20 次, 分辨率是 4 cm^{-1} 。采用 Thermo ESCALAB 250Xi X 射线光电子能谱仪 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) 测试并分析材料的元素构成和价态。材料的比表面积、孔径分布则通过 ASAP 2460 型全自动氮气吸附比表面仪测试。样品在 100°C 下脱气 8 h, 用 (Brunauere Emmette Teller, BET) 方法计算比表面积。

1.5 MFCs 电化学性能测试

使用电化学工作站 (CHI660E 上海辰华) 对负载产电菌前后的 Co_3O_4 -350 和 Co_3O_4 -450 进行循环伏安扫描 (cyclic voltammetry, CV), 检测在新鲜阳极液中进行。电化学阻抗测试 (electrochemical impedance spectroscopy, EIS) 得到的抗谱曲线通过等效电路图拟合, 可得出电极材料的溶液电阻 R_s 和电荷传递内阻 R_{ct} 。

电化学测试在三电极体系中开展。其中, Co_3O_4 -350 和 Co_3O_4 -450 为工作电极, 铂丝电极为对电极, 饱和 Ag/AgCl 电极为参比电极。在进行 CV 测试时, 扫描区间为 $-0.80\sim 0.20 \text{ V}$, 扫速为 $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 。在进行 EIS 测试时, 扫描频率为 $0.01\sim 100 \text{ kHz}$ 。

在 MFCs 稳定运行后, 使用电阻箱调节外接电阻 ($2\,000\sim 100 \Omega$), 对其进行功率密度测试。在该过程中, 电池电压和电极电位均由数据采集器进行记录。功率密度计算式为式 (1), 以阳极的有效面积 (2 cm^2) 作为计算基准。

$$P = U^2 / (R \cdot A) \quad (1)$$

式中: U 为电池的输出电压, V; R 为达到输出电压时的外接电阻, Ω ; A 为电极材料的有效面积, m^2 。

1.6 阳极生物膜样品预处理

1) 固定。将运行结束的负载生物膜的阳极用 2.50% 的戊二醛固定 (4°C 过夜), 然后用磷酸缓冲液 (pH 为 7.20) 冲洗 3 次, 每次冲洗 20 min。2) 脱水。将上一步预处理后样品分别在质量分数为 30%、50%、70%、85%、95% 的乙醇溶液中各处理 20 min, 再用 100% 的乙醇溶液处理 2 次, 每次

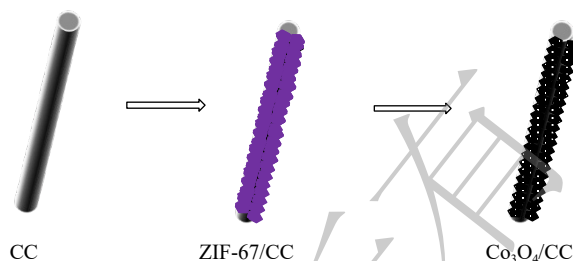


图 1 $\text{CO}_3\text{O}_4/\text{CC}$ 合成工艺示意图

Fig. 1 Schematic illustration of synthetic process of $\text{CO}_3\text{O}_4/\text{CC}$.



图 2 双室微生物燃料电池实物图

Fig. 2 Device of two-chamber microbial fuel cell.

20 min。3) 置换。将上一步中的样品在乙酸异戊酯溶液中浸泡 (4°C) 过夜。4) 干燥。将上一步处理后的样品在临界干燥仪中二氧化碳临界点干燥。5) 将干燥后的样品用导电胶带贴到样品盘上喷金, 最后在 SEM 下观察阳极表面微生物的生长情况。

2 结果与讨论

2.1 材料组成和结构分析

2.1.1 材料形貌及元素表征 (SEM)

将制备的 ZIF-67/CC 前驱体和 Co_3O_4 材料进行 SEM 测试。由图 3(a)~(b) 可见, 碳布纤维表面均匀包覆了一层垂直生长的纳米片, 即 ZIF-67。在未经高温热解前, ZIF-67 纳米片的厚度约为 200 nm。在 2 种不同温度下热解后 ZIF-67 纳米片转化为 Co_3O_4 -350 和 Co_3O_4 -450。图 3(c)~(d) 为 Co_3O_4 -350 不同倍数下的 SEM。碳布纤维表面的二维片层结构较热解前并未坍塌, 依旧垂直包覆在碳纤维表面, 片层厚度约为 70 nm。图 3(e)~(f) 为 Co_3O_4 -450 不同倍数下的 SEM, 其形貌和 Co_3O_4 -350 一致, 但片层厚度约为 40 nm。可见纳米片层表面出现了疏松的孔结构。这表明随着温度升高, ZIF-67 纳米片发生了剧烈氧化, 金属有机框架中的有机配体发生热解, 导致结构坍塌, 转化为由团簇多孔且紧密连接的纳米颗粒组成的 Co_3O_4 ^[19]。纳米片层中的纳米颗粒和孔隙结构对体系电化学性能至关重要^[20], 不仅提供所需的比表面积, 促进电极与电解质接触, 有助于存储更多电荷, 减少离子扩散长度, 还可以在电化学反应中缓冲体积变化^[21], 最终提高电极材料储存电荷的性能。由于在空气中热解消除了氮和碳等元素, 金属元素的相对强度变强。采用 SEM-EDS 面扫 Co_3O_4 -450 表面 (图 3(g)) 得到元素组成图。其中, Co 元素见图 3(h), O 元素见图 3(i), 元素分布总谱图为图 3(j)。Co 和 O 元素的含量较高。Co 元素的含量高达 68.30%, O 元素的含量为 22%。纳米片中的 Co 元素为活性中心, 具有较好电催化活性^[22]。而材料中含量较高的 O 元素可提高材料的亲水性, 更有利于产电微生物的附着^[23]。为确认活性材料中有机框架是否被去除, 除 EDS 元素映射外, 对 ZIF-67 进行了额外热重量分析 (TGA), 结果见图 4。热解温度达到 350°C 前, 质量保持率持续下降; 在 350°C 保持 180 min 后, 质量无明显变化。这表明大多数 ZIF-67 前驱体在 350°C 条件下可稳定存在, 借助 XRD 测试可确定其热解产物的物相和结构信息。

2.1.2 材料物相分析 (XRD)

将煅烧产物进行 XRD 分析以确定所制备材料的物相。图 5 为空气条件下高温热解制得的 Co_3O_4 -350 和 Co_3O_4 -450 和 Co_3O_4 粉末样品的 XRD 谱图。 Co_3O_4 -350 和 Co_3O_4 -450 均显示位于 25°和 43°处的 2 个弱峰, 分别为石墨 (002) 和 (001) 碳的衍射面^[24], 2θ 在 19.10°、31.40°、37.10°、44.70°、59.60°和 65.60°的衍射峰归属于 Co_3O_4 尖晶石的 (111)、(220)、(311)、(400)、(511) 和 (440) 衍射峰^[25]。这表明 ZIF-67 空气氧化后形成的物质为 Co_3O_4 。同时制备的 Co_3O_4 -

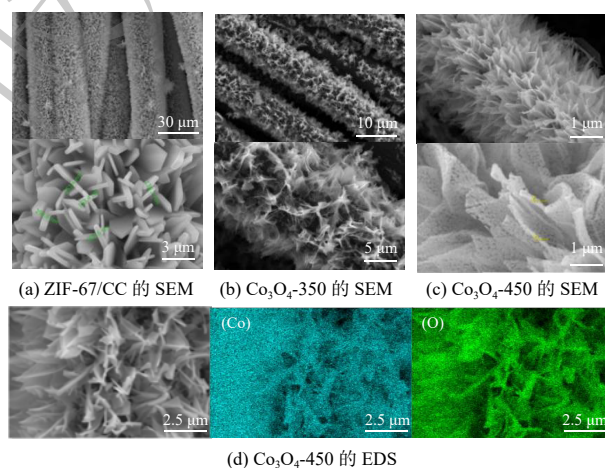


图 3 供试材料的 SEM

Fig. 3 SEM of selected materials

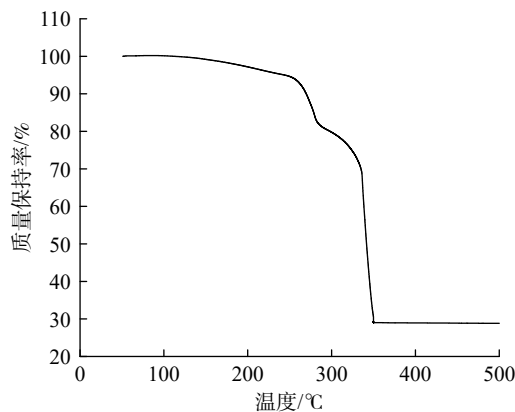


图 4 ZIF-67 的热重曲线

Fig. 4 TGA curves of ZIF-67

350 和 Co_3O_4 -450 与 Co_3O_4 粉末的衍射峰一致。以上结果表明, ZIF-67/CC 在空气中高温热解后, 以 Co^{2+} 为中心的 ZIF-67 纳米片发生坍塌, 有机配体高温分解, 形成 Co 的氧化物 Co_3O_4 。并且, 2 种温度下得到 Co_3O_4 的所有衍射峰都非常尖锐和强, 表明制备的 Co_3O_4 具有良好晶型。

2.1.3 材料表面化学结构分析

XPS 总光谱可反映 Co_3O_4 样品中元素的价态及相对含量。结果表明, 在这 2 个样品中都存在 Co 和 O 元素(图 6(a))。 Co_3O_4 -350 和 Co_3O_4 -450 的 Co2p 谱图(图 6(b)) 表明, 在 795.40 和 780.40 eV 处有一对峰, 分别归属于 Co 的 $2p_{3/2}$ 和 $2p_{1/2}$, 自旋轨道分裂为 15 eV。此外, Co2p 谱的反褶积给出了 2 个自旋轨道拟合峰。结合能为 796.90 和 781.60 eV 的拟合峰归因于 Co^{2+} , 另外 2 个位于 795.30 和 780.20 eV 的拟合峰归属于 Co^{3+} 。789.60 和 804.5 eV 处的 2 个卫星峰, 均由 Co^{2+} 造成^[26-27]。对于 O1s, 图 6(c) 中观察到 2 个峰, 其结合能量分别为 530.20 和 531.60 eV, 分别归属于 Co—O 键和 O—H 键^[28-29]。对比 Co_3O_4 -350 和 Co_3O_4 -450 的 $\text{Co}2p_{1/2}$ 和 $\text{Co}2p_{3/2}$, 发现 Co_3O_4 -350 的 $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ 峰强度比约为 0.63, 略低于 Co_3O_4 -450 的 $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ 峰强度比, 约为 0.73。这主要是由于随着温度的升高, 材料继续氧化, Co_3O_4 纳米片上形成了氧空位, 导致电子在氧空位附近离域, 最初占据了 O1s 轨道, Co^{3+} 的电荷密度和配位发生了变化, 部分 Co^{3+} 被还原为 Co^{2+} 。 Co^{2+} 被认为是 OER 过程中 Co_3O_4 电催化剂的主要活性中心^[30], 故推断 Co_3O_4 -450 具有较高的电催化性能。

采用 FTIR 分析碳布上片状 ZIF-67、 Co_3O_4 -350 和 Co_3O_4 -450 的官能团类别(图 6(d))。黑色曲线

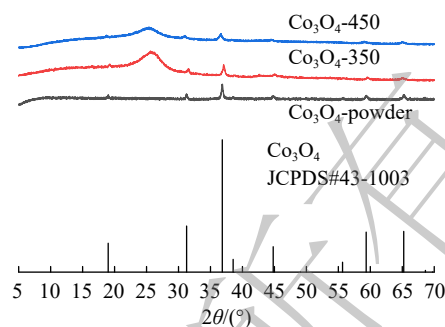


图 5 供试材料的 XRD 对比图

Fig. 5 XRD contrast of selected materials

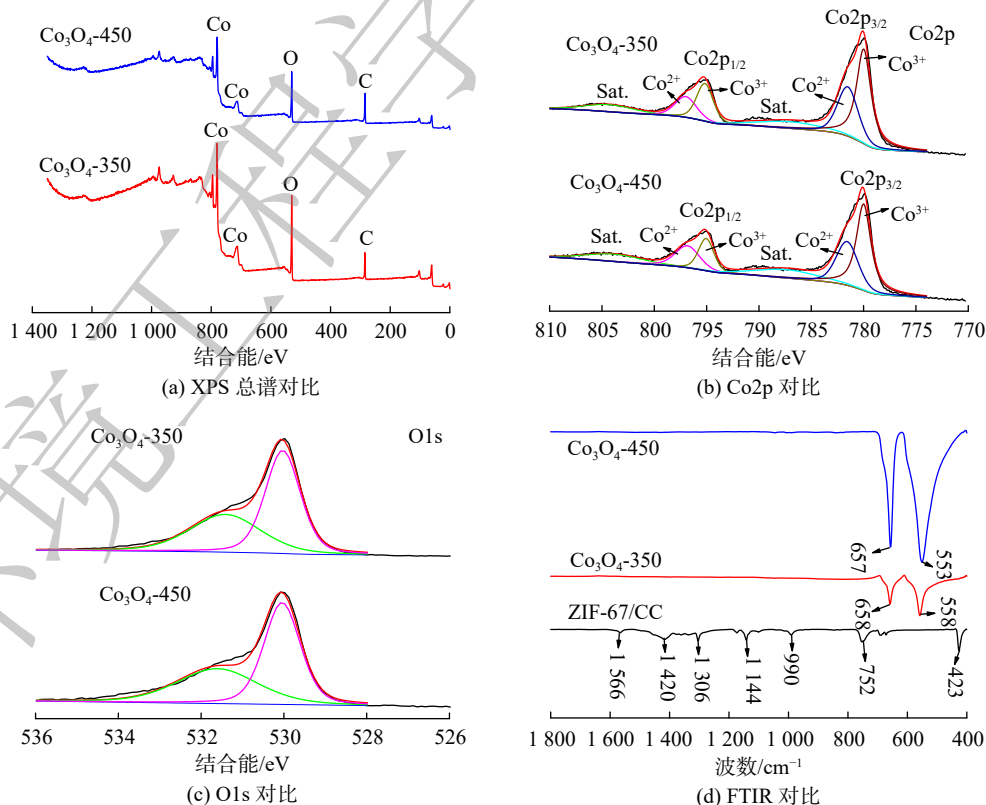


图 6 供试材料的 XPS 和 FTIR 对比

Fig. 6 XPS and FTIR contrast of selected materials

为 ZIF-67/CC 的 FTIR。744 cm^{-1} 处特征吸收峰为咪唑环的面外弯曲,而在 994、1 417 和 1 565 cm^{-1} 处吸收峰分别与 C—N 拉伸、C—C 拉伸和 C=N 拉伸有关^[31]。1 145 和 1 303 cm^{-1} 处的峰值归因于 C—H 振动。以上结果与文献 [32-34] 报道一致,证实了 ZIF-67/CC 复合材料中存在 2-甲基咪唑配体。经过高温热处理后, ZIF-67/CC 的所有峰(如 423 cm^{-1} 的 Co—N 拉伸、1 144 和 1 306 cm^{-1} 处的 C—H 振动、1 420 cm^{-1} 的 C—C 拉伸、1 566 cm^{-1} 的 C=N 拉伸)均消失。而 Co_3O_4 在 550 和 660 cm^{-1} 处的 2 个峰分别共享给 OB_3 (B 表示八面体孔中的 Co^{3+}) 的振动和尖晶石晶格中的 ABO_3 (A 表示四面体孔中的 Co^{2+})^[35]。对比材料热解前后的特征峰,证实 ZIF-67/CC 中的有机配体高温热解, ZIF-67/CC 前驱体完全转化为 Co_3O_4 。

2.1.4 比表面积测试(BET)

高比表面积和大孔隙率的阳极是提高 MFCs 功率密度的前提之一。本研究采用 ASAP 2460 型全自动氮气吸附比表面仪对合成材料的比表面积和孔结构进行分析,得出 Co_3O_4 -450 的比表面积为 $8\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,高于 Co_3O_4 -350 的 $5\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。由氮气脱吸附曲线(图 7(a))可见,相对 CC, Co_3O_4 -350 和 Co_3O_4 -450 曲线尾部均出现明显的回滞环,说明纳米片表面存在介孔结构。与图 7(b)中孔结构信息相吻合,二者均具有 10~20 nm 的介孔。然而, Co_3O_4 -450 具有较高孔容,高比表面积更有助于产电微生物的附着,介孔结构有利于电解液在材料表面的扩散,以及产电菌和材料表面间的电子传递。

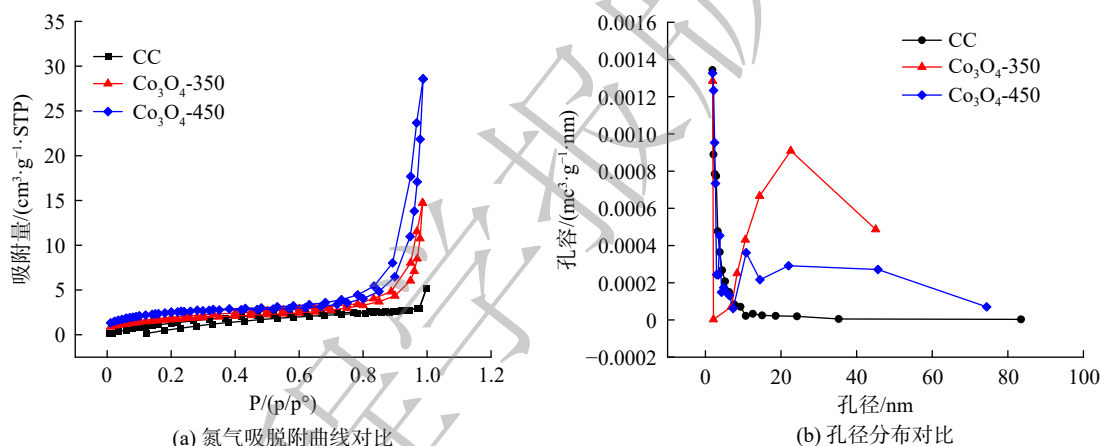


图7 CC, Co_3O_4 -350 和 Co_3O_4 -450 的 BET 对比

Fig. 7 BET contrast of CC, Co_3O_4 -350 and Co_3O_4 -450

2.2 MFCs 电化学性能测试

2.2.1 电化学性能分析

在磷酸盐缓冲液(PBS)中添加维生素和微量元素的乙酸钠 $2\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 制得新鲜阳极电解液。在生物膜形成前, 在阳极液中比较 CC、 Co_3O_4 -350 和 Co_3O_4 -450 的 CV 结果(扫速为 $5\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$)。由图 8(a) 可见, CC、 Co_3O_4 -350 和 Co_3O_4 -450 的 CV 曲线未出现氧化还原峰(典型的 S 型曲线), 这表明在材料表面未形成生物膜时, 材料没有催化氧化乙酸钠的功能。但与 Co_3O_4 -350 相比, Co_3O_4 -450 的 CV 曲线呈矩形, 表明其具有较高比电容。 Co_3O_4 -450 表面的孔隙结构使得溶液中的离子更易进入阳极而达到电中性。图 8(b) 为 CC、 Co_3O_4 -350 和 Co_3O_4 -450 在阳极液中的 EIS(0.01~100 kHz) 对比。相比 CC 的 R_{ct} ($6.50\times 10^7\ \Omega$), Co_3O_4 -350 ($651.50\ \Omega$) 和 Co_3O_4 -450 ($1\ 411\ \Omega$) 具有较低 R_{ct} 值。 R_{ct} 代表电荷传递阻抗, 其值越低, 材料和电解液间的电荷传质阻力越小。 Co_3O_4 -350 的 R_{ct} 值较 CC 和 Co_3O_4 -450 相差不大, 说明二者在阳极液中具有较好的扩散和传质效率。图 8(c) 为在生物膜形成后, 于含乙酸钠的阳极电解液中观察到的 CC、 Co_3O_4 -350 和 Co_3O_4 -450 阳极出现 S 形状的 CV 曲线(扫速为 $5\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$), 表现为 2 个主要的氧化还原峰, 分别位于 -0.2 V 和 -0.4 V (vs Ag/AgCl) 附近。这表明阳极材料负载产电菌后具有催化氧化乙酸钠的功能, 与先前报道的结果相似^[36]。 Co_3O_4 -450 的 CV 曲线氧化还原峰高于 Co_3O_4 -350 和 CC, 且单位面积的电荷强度最高。由于较高的氧化还原峰值电流强

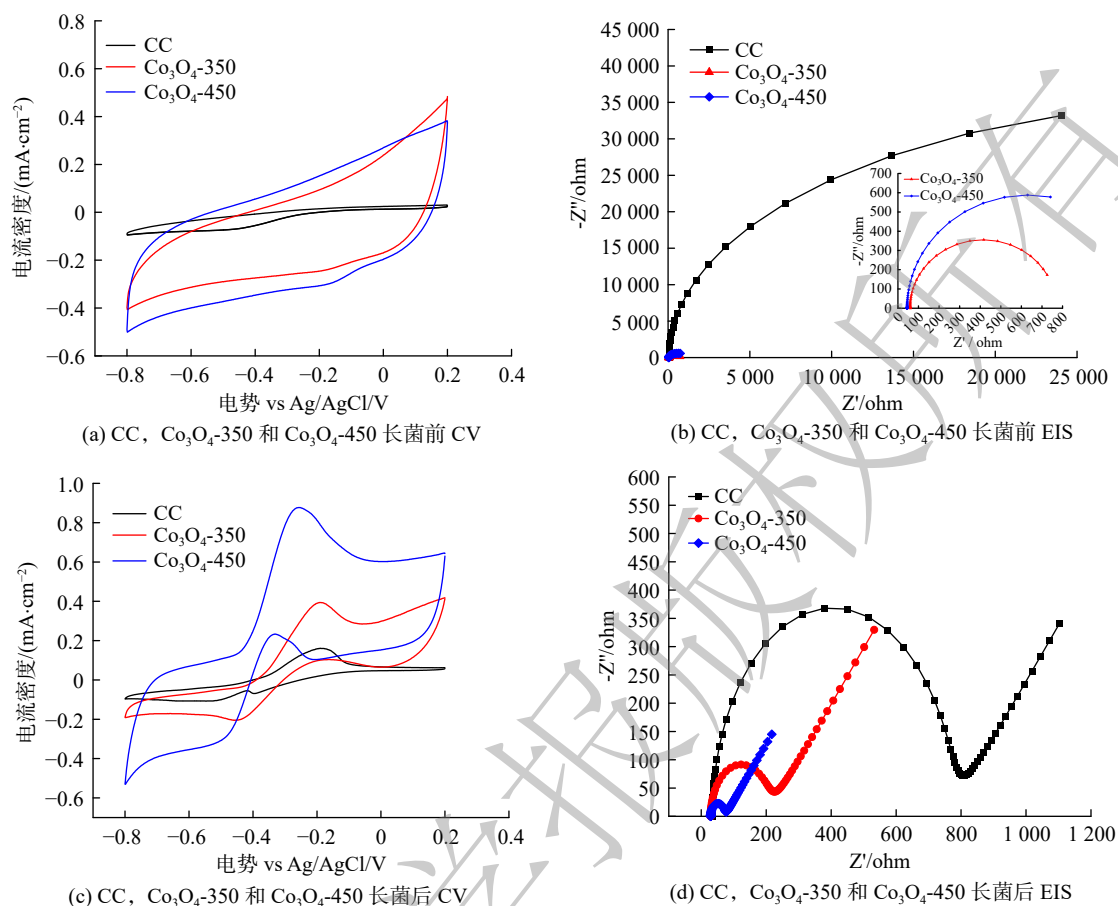


图 8 供试阳极长菌前后的 CV 和 EIS 对比

Fig. 8 CV and EIS contrast of selected anodes before and after the growth of bacteria

度及单位面积较大的电荷意味着在生物膜中有更多氧化还原活性物种^[37]。不同阳极的 CV 曲线也证实了上述结果。用 EIS 技术进一步鉴定了包覆生物膜和电解质的阳极的界面性能。在阳极液中进行 EIS 测试，其结果用等效电路图拟合后的奈奎斯特图显示 Co₃O₄-350 和 Co₃O₄-450 阳极的 R_{ct} 在生物膜形成后分别为 174.80 和 43.40 Ω ，远低于 CC(729.20 Ω)(见 图 8(d) 和 表 1)。结合 CV 表征的结果，修饰层中 Co₃O₄ 的存在增大了阳极比电容，有利于降低阳极的 R_{ct} 。Co₃O₄-450 具有最低 R_{ct} 值，较低电荷传质阻力允许产电菌和电极表面间快速进行电子转移。表 1 中 R_s 代表溶液电阻 (Solution resistance, R_s)，其大小与电解质溶液浓度有关。电化学工作站测得阳极材料在阳极液中的电化学阻抗谱 (EIS)，采用 Zsimpwin 软件选择 图 8(d) 中的等效电路图拟合数据，得到电荷传递电阻 R_{ct} 和溶液电阻 R_s 。

2.2.2 阳极表面生物膜扫描电镜测试 (SEM)

微生物在电极表面的附着状况可直观反映出电极性能优劣，并侧面反映电极内部的物质传输状况。图 9 为不同电极表面的 SEM 图。CC、Co₃O₄-350 和 Co₃O₄-450 电极表面均附着了较厚的生物膜。然而，三者表面的生物膜附着情况存在较大差异。由于 CC 电极的比表面积和孔隙度较小，其外表面的生物量明显分布稀疏，不能形成致密生物膜 (图 9(g))。单根纤维包裹的生物膜直径为 18.80 μm (图 9(d))。Co₃O₄-350 电极表面的生物量较 CC 有所提升 (图 9(b))。相应的，单根纤维包裹生

表 1 运行后阳极材料 EIS 阻抗拟合值

Table 1 Impedance fitting values of EIS anode materials after operation

样品	$R_s(\Omega)$	$R_{ct}(\Omega)$
CC	30.30	729.20
Co ₃ O ₄ -350	29.97	174.80
Co ₃ O ₄ -450	29.80	43.48

物膜的直径(图9(e))为22 μm , 较CC增加了15%。生物膜密集且呈堆叠状(图9(h))。Co₃O₄-450电极表面生物量(图9(c))三者中最高, 基底碳纤维表面包裹生物膜直径为58 μm 。生物膜分布均匀且致密, 堆叠厚度(图9(i))高于Co₃O₄-350电极。由SEM结果发现, CC电极因比表面积较小, 不利于物质向电极表面传输, 从而限制了微生物在电极表面的附着。而高比表面积和孔隙度的Co₃O₄-450表面物质传输状况良好, 有利于微生物向电极表面的生长。因此, 可通过对电极结构进行优化设计, 在保证电极具有较大比表面积的前提下提升电极表面物质传输, 从而提升电极的性能。

2.2.3 输出电压和功率密度

在经典的双室微生物燃料电池体系中,

对Co₃O₄-350和Co₃O₄-450阳极的电池性能进行了评价。图10(a)为Co₃O₄-350、Co₃O₄-450和CC阳极在含有2 g·L⁻¹乙酸钠的阳极培养液和从污泥中驯化的混合厌氧菌中的初始启动电压和时间曲线。在外接1 000 Ω 外阻下, 系统运行130 h后, Co₃O₄-350阳极的启动电压为0.55 V, Co₃O₄-450经过60 h达到电压0.58 V, CC阳极在启动170 h达到电压0.43 V。与CC相比, Co₃O₄-350和Co₃O₄-450阳极达到启动电压的时间分别缩短了23%和64.70%。图10(b)为电池体系连续运行1 400 h的时间电压曲线。3种阳极材料均可在体系中稳定存在且保持稳定输出电压。这是由于阳极生物膜在生长的同时不断产生电子, 直到阳极表面形成完整生物膜体系, 产电性能亦趋于稳定^[38]。细菌内细胞色素类物质具有储存电子的能力, 可在阳极生物膜中充当超级电容器的作用, 使得阳极生物膜具有电化活性^[39]。如在细胞色素c分子结构中, 血红素基团的中心Fe能通过可逆变化, 实现电子存储及其向阳极表面的传递。Co通常也存在Co²⁺和Co³⁺两种价态, 因此, Co₃O₄同样可通过氧化还原过程存储和将电子传递到阳极表面。此外, 修饰层中Co³⁺的存在可加快电子由产电微生物向阳极表面的传递, 从而降低阳极的 R_{ct} , 有利于体系输出电压的提高。经过4次循环稳定后, 测量了Co₃O₄-350、Co₃O₄-450和CC阳极的极化和功率密度曲线。如图10(c)所示, Co₃O₄-350阳极产生的最大功率密度为1 500 $\text{mW}\cdot\text{m}^{-2}$, 比CC(1 275 $\text{mW}\cdot\text{m}^{-2}$)提高15%。Co₃O₄-450最高可达1 547 $\text{mW}\cdot\text{m}^{-2}$, 较裸碳布提高17.60%。综上所述, Co₃O₄-450中Co²⁺和Co³⁺的含量高于Co₃O₄-350, 可促进产电菌和材料表面的电子传递, 这表明Co₃O₄-450表面更适合产电菌的附着, 进而提高电池体系的产电效率。

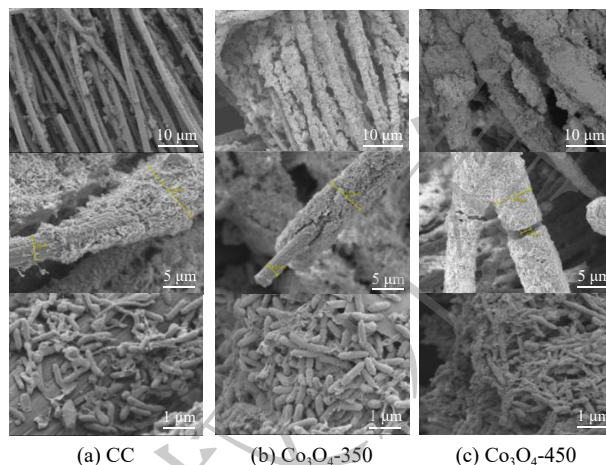


图9 供试阳极表面长菌后的SEM

Fig. 9 SEM after bacteria growth on the selected anodes surface

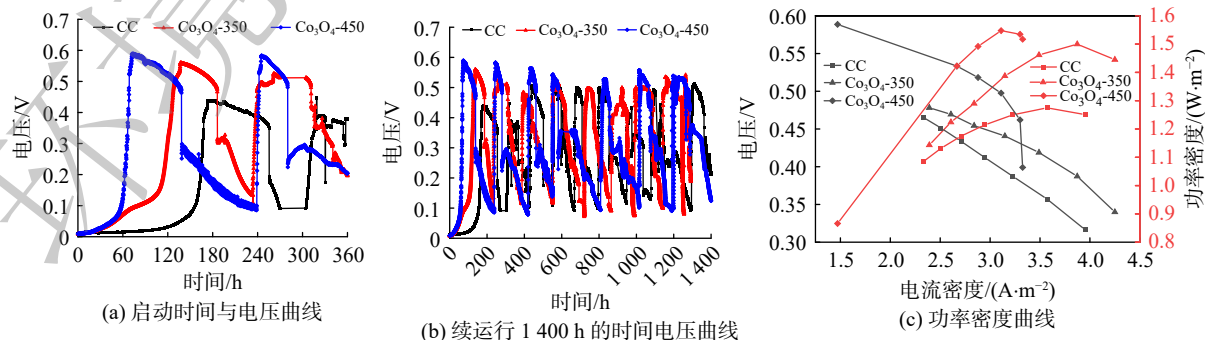


图10 供试阳极的MFC性能

Fig. 10 MFC performance of selected anodes

3 结论

1) 随着 ZIF-67 热解温度的升高, Co_3O_4 -450 纳米片的厚度和孔结构数量优于 Co_3O_4 -350, 并且输出电压与热解温度成正比。MFCs 运行稳定后, Co_3O_4 -450 的电荷转移电阻 R_{ct} 为 43.48Ω , 远低于 Co_3O_4 -350 的 174.80Ω 和 CC 的 729.20Ω , 证明了 Co_3O_4 -450 与电解液间的电子传递速度最高。 Co_3O_4 -450 的输出电压为 0.55 V , 较 CC 的 0.49 V 提高 11%, 最大功率密度由 $1\,275 \text{ mV}\cdot\text{m}^{-2}$ 增至 $1\,547 \text{ mV}\cdot\text{m}^{-2}$, MFCs 的产电效率提高 17.60%。

2) 由于 Co_3O_4 -450 大的表面积和介孔结构促进了微生物富集, 单根材料表面微生物的富集量由裸碳布的 $18.80 \mu\text{m}$ 增至 Co_3O_4 -450 的 $58 \mu\text{m}$ 。由于 Co_3O_4 -450 电极制作方式简单可控, 可通过对 Co_3O_4 -450 纳米片的厚度和孔结构, 促进电极表面微生物生长及电解液扩散, 从而进一步提升电极性能。

参考文献

- [1] LOGAN B E, REGAN J M. Electricity-producing bacterial communities in microbial fuel cells[J]. *Trends in Microbiology*, 2006, 14(12): 512-518.
- [2] RABAEY K, ROZENDAL R A. Microbial electrosynthesis - Revisiting the electrical route for microbial production[J]. *Nature Reviews Microbiology*, 2010, 8(10): 706-716.
- [3] LOGAN B E. Microbial fuel cells: methodology and technology[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(17): 5181-5192.
- [4] LOGAN B E, REGAN J M. Microbial fuel cells-challenges and applications[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(17): 5172-80.
- [5] 周俊, 王秀军. 微生物燃料电池阳极改性修饰最新研究进展[J]. *化学工业与工程技术*, 2014, 35(1): 56-60.
- [6] SCOTT K, RIMBU G A, KATURI K P, et al. Application of Modified Carbon Anodes in Microbial Fuel Cells[J]. *Process Safety & Environmental Protection*, 2007, 85(5): 481-488.
- [7] 钟登杰, 刘雅琦, 廖新荣, 等. 金属及其化合物修饰微生物燃料电池阳极的研究进展[J]. *环境化学*, 2017, 36(7): 208-219.
- [8] ZHU X, LOGAN B E, et al. Copper anode corrosion affects power generation in microbial fuel cells[J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2014, 89(3): 471-474.
- [9] PENG L, PAN X, LU M, et al. Holey two-dimensional transition metal oxide nanosheets for efficient energy storage[J]. *Nature Communications*, 2017, 8: 15139.
- [10] 杨杰男, 付乾, 李俊, 张亮, 等. 3D打印微生物燃料电池阳极及其性能特性[J]. *化工进展*, 2020, 39(10): 3987-3994.
- [11] DUAN T G, CHEN Y, WEN Q, et al. Three-dimensional macroporous CNT-SnO₂ composite monolith for electricity generation and energy storage in microbial fuel cells[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(4): 59610-59618.
- [12] JIA X Q, HE Z H, ZHANG X J, et al. Carbon paper electrode modified with TiO₂ nanowires enhancement bioelectricity generation in microbial fuel cell[J]. *Synthetic Metals*, 2016, 215: 170-175.
- [13] LV Z, XIE D, YUE X, et al. Ruthenium oxide-coated carbon felt electrode: A highly active anode for microbial fuel cell applications[J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 210(Jul.15): 26-31.
- [14] ANITHA V C, LEE J H, LEE J, et al. Biofilm formation on a TiO₂ nanotube with controlled pore diameter and surface wettability[J]. *Nanotechnology*, 2015, 26(6): 065102-065102.
- [15] YUAN L, BD A, YI C, et al. Nanostructured Co_3O_4 for achieving high-performance supercapacitor[J]. *Materials Letters*, 2020: 285.
- [16] 张一江, 倪洁, 张利芳, 等. 多孔过渡金属氧化物材料在能源环境中的应用进展[J]. *中国陶瓷*, 2017(2): 1-12.
- [17] DONDEERS M E, KNOOPS H, KESSELS W, et al. Co_3O_4 as anode material for thin film micro-batteries prepared by remote plasma atomic layer deposition[J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 203(Apr.1): 72-77.
- [18] LIM G, LIU X, GUAN C, et al. Co/Zn bimetallic oxides derived from metal organic frameworks for high performance electrochemical energy storage[J]. *Electrochemical Acta*, 2018, 291: 177-187.
- [19] SINGH D, KUNDU V S, MAAN A S, et al. Structural, morphological and gas sensing study of palladium doped tin oxide nanoparticles synthesized via hydrothermal technique[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2015, 1100: 562-569.
- [20] XU X, CAO R, JEONG S, et al. Spindle-like Mesoporous $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Anode Material Prepared from MOF Template for High-Rate Lithium Batteries[J]. *Nano Letters*, 2012, 12(9): 4988-4991.
- [21] REDDY A, GOWDA S R, SHAIJUMON M M, et al. Hybrid nanostructures for energy storage applications[J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(37): 5045-5064.
- [22] ARTERO V, CHAVAROT-KERLIDOU M, FONTECAVE M. ChemInform Abstract: Splitting Water with Cobalt[J]. *ChemInform*, 2011, 42(51).
- [23] 彭新红, 于宏兵, 王鑫, 等. 碳纤维毡表面改性对微生物燃料电池性能的影响[J]. *环境工程学报*, 2013, 7(10): 4139-4143.
- [24] YANG Z, ZHOU X, NIE H, et al. Facile construction of manganese oxide doped carbon nanotube catalysts with high activity for oxygen reduction reaction and investigations into the origin of their activity enhancement[J]. *Acs Applied Material & Interfaces*, 2011, 3(7): 2601-2606.
- [25] LI B J, HUA Q, et al. Co_3O_4 @graphene Composites as Anode Materials for High-Performance Lithium-Ion Batteries[J]. *Inorganic Chemistry*, 2011, 50(5): 1628-1632.
- [26] XU L, JIANG Q, XIAO Z, LI X, HUO J, WANG S, et al. Plasma Engraved Co_3O_4 nanosheets with oxygen vacancies and high surface area for the oxygen evolution reaction[J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2016, 55(17): 5277-5281.
- [27] WANG Y, ZHOU T, JIANG K, DA P, PENG Z, TANG J, Et al. Reduced mesoporous Co_3O_4 nanowires as efficient water oxidation

- electrocatalysts and supercapacitor electrodes[J]. *Advanced Energy Materials*, 2014, 4(16): 1400696.
- [28] TAO H, CHEN D, JIAO X, ET al. Solubility-controlled synthesis of high-quality Co_3O_4 nanocrystals[J]. *Chemistry of Materials*, 2005, 17(15): 4023-4030.
- [29] XU R, ZENG H C, ET al. Self-generation of tiered surfactant superstructures for one-pot synthesis of Co_3O_4 nano cubes and their close- and non-close-packed organizations[J]. *Langmuir*, 2004, 20(22): 9780-9790.
- [30] ZHANG S, WEI N, YAO Z, ET al. Oxygen vacancy-based ultrathin Co_3O_4 nanosheets as a high-efficiency electrocatalyst for oxygen evolution reaction[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 46(7): 5286-5295.
- [31] GROSS A F, SHERMAN E, VAJO J J, ET al. Aqueous room temperature synthesis of cobalt and zinc sodalite zeolitic imidazolate frameworks[J]. *Dalton Transactions*, 2012, 41(18): 5458-5460.
- [32] FANG G, ZHOU J, LIANG C, ET al. MOFs nanosheets derived porous metal oxide-coated three-dimensional substrates for lithium-ion battery applications[J]. *Nano Energy*, 2016, 26: 57-65.
- [33] XUE H, KAI T, DING W, ET al. Design of a porous cobalt sulfide nanosheet array on Ni foam from zeolitic imidazolate frameworks as an advanced electrode for supercapacitors[J]. *Nanoscale*, 2018, 10(6): 2735-2741.
- [34] WANG D C, HUANG N B, SUN Y, ET al. GO clad Co_3O_4 ($\text{Co}_3\text{O}_4@\text{GO}$) as ORR catalyst of anion exchange membrane fuel cell[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42(31): 20216-20223.
- [35] SURAJA P V, YAAKOB Z, BINITHA N N, ET al. Photocatalytic degradation of dye pollutant over Ti and Co doped SBA-15: Comparison of activities under visible light[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 176: 265-271.
- [36] YUAN Y, ZHOU S, YI L, 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.
- [37] LIU C, LI J, ZHU X, ET al. Effects of brush lengths and fiber loadings on the performance of microbial fuel cells using graphite fiber brush anodes[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, 38(35): 15646-15652.
- [38] BARANITHARAN E, KHAN M R, PRASAD D, ET al. Effect of biofilm formation on the performance of microbial fuel cell for the treatment of palm oil mill effluent[J]. *Bioprocess & Biosystems Engineering*, 2015, 38(1): 15-24.
- [39] BONANNI P S, SCHROTT G D, ROBUSCHI L, ET al. Charge accumulation and electron transfer kinetics in *Geobacter sulfurreducens* biofilms[J]. *Energy & Environmental Science*, 2012, 5(3): 6188-6195.

(责任编辑: 靳炜)

Effect of carbon cloth-loaded Co_3O_4 nanosheet array anode on the power generation performance of microbial fuel cell

YUAN Yanjie^{1,2}, LI Jiaxin^{2,3}, ZHANG Zhihao^{2,4}, SONG Bo^{2,4}, LIU Feng^{2,4}, ZHANG Jing^{2,4,*}

1. Department of Life Science and Medicine, School of Life Sciences, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China; 2. Key Laboratory of Environmental Nanotechnology and Health Effects, Research Center for Eco-Environment, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China; 3. University of Chinese Academy of Sciences, Zhong Dan Institute, Beijing 100049, China; 4. University of Chinese Academy of Sciences, National Engineering Laboratory for VOCs pollution Control Materials and Technology, Beijing 101408, China

*Corresponding author, E-mail: Fengliu@rcees.ac.cn; jingzhang@ucas.ac.cn

Abstract Microbial Fuel cells (MFCs) are new devices that can generate electric energy while treating wastewater. The anode is the area where microbial enrichment, electron generation and transmission happen, which plays a crucial role in improving the performance of MFCs. In this paper, the effects of controllable pore defects on the electrical performance of MFCs were investigated by using carbon cloth loaded porous cobalt tetroxide nanosheet array ($\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CC}$) as the anode. The results showed that the electrical performance of $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CC}$ anode was significantly better than that of carbon cloth, and it was proportional to the porosity of Co_3O_4 nanosheets. The charge transfer resistance (R_{ct}) at the liquid-solid interface decreased from 729.20 Ω to 43.48 Ω , and the maximum power density obtained increased from 1 275 $\text{mW} \cdot \text{m}^{-2}$ to 1 547 $\text{mW} \cdot \text{m}^{-2}$. In this work, a strategy of metal oxide loaded carbon cloth with controllable pore structure was developed, and the prepared high performance anode material provided a new idea for the development of MFCs.

Keywords microbial fuel cell; cobalt tetroxide; nanoscale array; three-dimensional porous structure; production performance