

分类号：
学号：20212107028

密级：请注明密级及保密期限
单位代码：10759

石河子大学

硕士学位论文



构建双金属骨架 MFC 阳极同步产电及四环素降解的效能研究

学位申请人	李凌
指导教师	徐小琳 教授 牛彦红 工程师
申请学位类别	材料与化工硕士
专业名称	材料与化工
研究领域	生物化工
所在学院	化学化工学院

中国·新疆·石河子

2024年6月

分类号：
学号：20212107028

密级：请注明密级及保密期限
单位代码：10759

石河子大学

硕士学位论文



构建双金属骨架 MFC 阳极同步产电及四环素降解的效能研究

学位申请人	李凌
指导教师	徐小琳 教授 牛彦红 工程师
申请学位类别	材料与化工硕士
专业名称	材料与化工
研究领域	生物化工
所在学院	化学化工学院

中国·新疆·石河子

2024年6月

**Efficacy study of constructing bimetallic skeleton MFC anodes for
simultaneous power production and tetracycline degradation**

A Dissertation Submitted to

Shihezi University

In Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Master of Engineering

By

Li ling

(Materials and Engineering Industry)

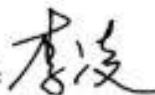
Dissertation Supervisor: Prof. Xu Xiaolin

June, 2024

石河子大学学位论文独创性声明及使用授权声明

学位论文独创性声明

本人所呈交的学位论文是在我导师的指导下进行的研究工作及取得的研究成果。据我所知，除文中已经注明引用的内容外，本论文不包含其他个人已经发表或撰写过的研究成果。对本文的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在文中作了明确的说明并表示谢意。

研究生签名：

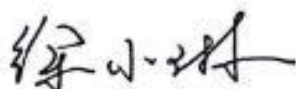
时间： 2024 年 5 月 16 日

使用授权声明

本人完全了解石河子大学有关保留、使用学位论文的规定，学校有权保留学位论文并向国家主管部门或指定机构送交论文的电子版和纸质版。有权将学位论文在学校图书馆保存并允许被查阅。有权自行或许可他人将学位论文编入有关数据库提供检索服务。有权将学位论文的标题和摘要汇编出版。保密的学位论文在解密后适用本规定。

研究生签名：

时间： 2024 年 5 月 16 日

导师签名：

时间： 2024 年 5 月 16 日

摘要

医疗条件和畜牧业的快速发展，人们对于抗生素的用量与日俱增。四环素（TC）是一种常见的抗生素类药物，具有结构复杂、高毒性和持久性，普遍存在于河流、废水、土壤之中。因此如何有效处理 TC 是迫在眉睫的一个问题。微生物燃料电池（Microbial fuel cells, MFC）是一种将微生物和电化学结合起来的装置，具有温和的操作环境，可以通过微生物的氧化代谢可以将复杂有机物降解而且持续产生生物电。阳极材料作为产电微生物附着、生长、降解有机污染物和电子传递的载体，其性能会直接影响电活性位生物（EAMs）和电子转移效率（EET）。传统阳极材料由于自身较小的比表面积、较差的生物相容性使得阳极表面不利于微生物得黏附定殖，反应器启动缓慢。针对阳极材料，本文利用具有大比表面积、孔结构有序可调、杂原子掺杂等特性的沸石咪唑酯骨架结构（ZIF）以及具有更丰富的活性位点、生物相容性以及更好的化学物理性能的硫掺杂石墨烯量子点（S-GQDs），构筑 ZIF 1-3 和 ZIF 1-3S-GQDs 作为 MFC 的阳极材料。研究结果如下：

（1）双金属骨架阳极的制备及性能研究。首先利用原位生长法和碳化制备了 ZIF 1-3 阳极，ZIF 1-3 的面积比电容为 704.1 F/m^2 ；电荷转移电阻为 6.15Ω ；并且在 68 h 实现快速启动，缩短了 MFC 的启动时间。接种活性污泥，待阳极表面的生物膜成型之后，ZIF 1-3 输出电压稳定在 750 mV，输出功率达到 2.31 W/m^2 是 CF 的 2.93 倍；微生物群落分析 ZIF 1-3 阳极表面 *Geobacter* 的含量为 46.6%，有利于电子的直接转移。

（2）双金属骨架 S-GQDs 阳极的制备及性能优化。基于 ZIF 1-3 材料进行优化，通过水热法引入硫掺杂石墨烯量子点（S-GQDs）合成 ZIF 1-3@S-GQDs 阳极材料。SEM 显示 S-GQDs 的引入增加了碳纤维的直径，而且球状的材料增加了阳极的比表面积和粗糙程度。以 ZIF 1-3@S-GQDs 为阳极材料的 MFC 阳极表面形成生物膜之后电荷转移电阻仅为 2.64Ω ；启动时间为 20 h；功率密度为 2.64 W/m^2 ，与 ZIF 1-3 相比提升了 14.3%；运行过程中输出电压稳定在 770 mV。通过 SEM、CLSM 发现 ZIF 1-3@S-GQDs 阳极界面形成了一个巨大的导电网络，能负载更多的微生物，有利于电子的直接传递；ZIF 1-3@S-GQDs 表面产电菌门的丰度为 94%，有利于产电微生物的富集。

（3）MFC 用于 TC 的降解和同步产电。研究不同阳极材料对 TC 的降解能力以及 TC 的降解路径。结果显示所有 MFC 在第一天 TC 的降解效果是最好的。ZIF 1-3@S-GQDs 在 40 mg/L、60 mg/L、120mg/L 浓度的降解效率分别为 93%、95%、94%。反应器加入 TC 后，ZIF 1-3@S-GQDs 的电荷转移电阻增大（ $2.64\sim 5.36 \Omega$ ），随着 TC 浓度增大不同阳极材料的 MFC 输出明显受到抑制。MFC 可以将复杂的 TC 降解为结构简单的有机物。

关键词：微生物燃料电池；金属有机骨架；阳极材料；四环素降解

Abstracts

The rapid development of medical conditions and animal husbandry has increased the use of antibiotics day by day. Tetracycline (TC) is a common antibiotic class of drugs that is structurally complex, highly toxic, and persistent and is commonly found in rivers, wastewater, and soil. So how to deal with TCs effectively is a pressing issue. Microbial fuel cells (MFC) combine microorganisms and electrochemistry, have a mild operating environment, can degrade complex organic matter through the oxidative metabolism of microorganisms, and continuously generate bioelectricity. The performance of anode materials as carriers for the attachment, growth, degradation of organic pollutants, and electron transfer of electroproducing microorganisms can directly affect the electroactive microorganisms (EAMs) and electron transfer efficiency (EET). Conventional anode materials are unfavorable for microbial colonization on the anode surface due to their small specific surface area and poor biocompatibility, resulting in the slow start-up of the reactor. For the anode materials, this thesis constructs ZIF 1-3 and ZIF 1-3S-GQDs as anode materials for MFCs using zeolite imidazolium ester skeleton structure (ZIF), which has the characteristics of large specific surface area, ordered and tunable pore structure, and heteroatom doping, and sulfur-doped graphene quantum dots (S-GQDs), which has richer active sites, biocompatibility, and better chemical-physical properties. The results of the study are as follows:

(1) Preparation and performance study of bimetallic skeleton anodes. The ZIF 1-3 anode was firstly prepared using the in-situ growth method and carbonization, and the area-specific capacitance of ZIF 1-3 was 704.1 F/m²; the charge transfer resistance was 6.15 Ω; and a fast start-up was achieved at 68 h, which shortened the start-up time of the MFC. Inoculated with activated sludge, after the biofilm on the anode surface was formed, the output voltage of ZIF 1-3 was stabilized at 750 mV, and the output power reached 2.31 W/m² which was 2.93 times higher than that of the CF; the microbial community analysis of *Geobacter* on the anode surface of ZIF 1-3 was 46.6%, which was conducive to the direct transfer of electrons.

(2) Preparation and performance optimization of bimetallic skeleton S-GQDs anodes. Optimization was carried out based on ZIF 1-3 materials, and sulfur-doped graphene quantum dots (S-GQDs) were introduced by hydrothermal method to synthesize ZIF 1-3@S-GQDs anode materials. With ZIF 1-3@S-GQDs After the formation of a biofilm on the MFC anode surface of the anode material, the charge transfer resistance is only 2.64 Ω; The startup time is 20 hours; The power density is 2.64 W/m², which is 14.3% higher than ZIF 1-3; During operation, the output voltage remains stable at 770 mV. SEM and CLSM found that the anode interface of ZIF 1-3@S-GQDs formed a huge conductive network, which could load more microorganisms

and favoured the direct transfer of electrons; and the abundance of electroproducing bacterial gates on the surface of ZIF 1-3@S-GQDs was 94%, which was conducive to the enrichment of electroproducing microorganisms.

(3) MFC is used for TC degradation and synchronized power production. The degradation ability of different anode materials for TC and the degradation path of TC were investigated. The results show that all MFCs have the best degradation of TC on the first day. The degradation efficiencies of ZIF 1-3@S-GQDs at concentrations of 40 mg/L, 60 mg/L, and 120 mg/L were 93%, 95%, 94%. The charge transfer resistance of ZIF 1-3@S-GQDs increased after the addition of TC to the reactor (2.64~5.36 Ω), and the MFC output of different anode materials was suppressed with the increase of TC concentration. The MFC could degrade the complex TC into organic matter with a simple structure.

Key words: Microbial Fuel Cell; Metal-Organic Skeleton; Anode Material; Tetracycline degradation

目录

摘要.....	I
Abstracts	II
第 1 章 绪论.....	1
1.1 引言.....	1
1.2 MFC 简介.....	1
1.2.1 MFC 的发展历程.....	2
1.2.2 MFC 的工作原理.....	2
1.2.3 电子转移机制.....	3
1.3 阳极材料的分类.....	4
1.3.1 碳基纳米材料.....	5
1.3.2 导电高分子材料.....	6
1.3.3 过渡金属基纳米材料.....	7
1.4 水体中残留抗生素去除方法.....	8
1.4.1 环境中四环素残留现状.....	8
1.4.2 水体中四环素的去除方法.....	8
1.5 研究目的和研究内容.....	10
1.5.1 研究目的及意义.....	10
1.5.2 研究内容及技术路线.....	10
第 2 章 实验材料与方法.....	12
2.1 实验试剂及仪器.....	12
2.1.1 实验试剂.....	12
2.1.2 电极液组成.....	13
2.1.3 实验仪器.....	15
2.2 微生物燃料电池的构建.....	15
2.2.1 菌种的来源.....	15
2.2.2 材料的预处理.....	15
2.2.3 MFC 反应器的组装.....	16
2.2.4 MFC 反应器的启动与运行.....	17
2.3 材料表征方法.....	17

2.3.1	扫描电子显微镜 (SEM)	17
2.3.2	透射/高分辨率电子显微镜	18
2.3.3	X 射线粉末衍射仪 (XRD)	18
2.3.4	拉曼光谱分析	18
2.3.5	全自动比表面及孔隙度分析仪 (BET)	18
2.3.6	X 射线光电子能谱 (XPS)	18
2.4	MFC 性能测试	19
2.4.1	循环伏安分析法 (CV)	19
2.4.2	交流阻抗分析法 (EIS)	19
2.4.3	输出电压	20
2.4.4	功率密度曲线和极化曲线	20
2.4.5	电极电势	21
2.4.6	计时电流测试 (CA)	21
2.4.7	差分脉冲伏安法 (DPV)	22
2.5	阳极表面微生物群落分析	22
2.5.1	扫描电子显微镜 (SEM)	22
2.5.2	激光共聚焦显微镜 (CLSM)	22
2.5.3	微生物群落分析	23
2.6	四环素的测定	23
2.6.1	四环素浓度的测定方法	23
2.6.2	四环素及其转化产物的测定方法	24
第 3 章	双金属骨架 MFC 阳极材料的制备以及产电性能研究	25
3.1	引言	25
3.2	实验方法	25
3.3	结果与讨论	26
3.3.1	阳极材料制备条件的优化	26
3.3.2	形貌结构表征	28
3.3.3	阳极生物膜的电化学分析	33
3.3.4	MFC 的性能测试	36
3.3.5	阳极表面微生物群落结构分析	39
3.4	本章小结	42
第 4 章	双金属骨架@S-GQDs 阳极制备及产电性能的优化	43
4.1	引言	43

4.2 实验方法.....	43
4.3 结果与讨论.....	43
4.3.1 阳极材料的电化学性能测试.....	43
4.3.2 材料形貌及结构表征.....	45
4.3.3 阳极生物膜的电化学分析.....	49
4.3.4 MFC 的性能测试.....	51
4.3.5 阳极表面微生物群落结构分析.....	54
4.4 本章小节.....	57
第 5 章 双金属骨架作为 MFC 阳极对四环素的降解及同步产电研究.....	59
5.1 引言.....	59
5.2 结果与讨论.....	59
5.2.1 MFC 对四环素降解能力研究.....	59
5.2.2 阳极生物膜电化学分析.....	60
5.2.3 MFC 产电测试.....	62
5.2.4 四环素的降解路径分析.....	64
5.3 本章小结.....	67
第 6 章 结论与展望.....	68
6.1 结论.....	68
6.2 展望.....	68
参考文献.....	70
致谢.....	79
作者简介.....	80

第1章 绪论

1.1 引言

化石能源一直以来都是人们赖以生存的能源基础，但化石能源在使用的过程中排放出的碳氧化物、氮氧化物、硫氧化物等会造成温室效应、酸雨、臭氧空洞等环境问题^[1]，严重威胁着人类的健康。除此之外，人们生活水平的不断提高，对于化石能源的需求量也与日俱增，可化石能源的储量是一定的，这就严重制约了人类社会的进步，所以寻求一种绿色、可持续的能源来代替化石能源成为当前迫在眉睫的一个问题。使用可再生能源来发展经济并且保护环境，是全世界所达成的一个共识，但是可再生能源的成本太过高昂，而且转换效率并不理想，因此在商业化方面受到阻拦。我国人口众多，虽然有着丰富的能源储备，但是人均占有量较少，所以寻求其它能源替代这些化石能源是成为了我国解决能源问题的必然途径。

有问题就有机遇，面对这些形势，微生物燃料电池技术(Microbial fuel cells, MFCs)应运而生。因为MFC的副产物只有水和二氧化碳，并没有其它污染物的产生，所以其被公认为一种更为环保、友好的装置。在缓解能源短缺问题和水环境污染等方面有着很好的发展前景，MFC是通过厌氧微生物自身的氧化代谢可以将复杂有机底物转换为小分子的底物，在这个过程中将化学能转化为电能的一种能量装置，是一项很有发展潜力的技术，在未来很有希望同步解决能源问题与环境问题。

1.2 MFC 简介

微生物燃料电池是能同时实现有机物的降解和产生电能的绿色能源技术^[2]。MFC可以有效的利用废水中所含有的能量，通过其中微生物的自身代谢，在解决水体污染问题的同时有电能的输出，这种技术可以降低污水处理的成本，变废为宝，实现废弃物的资源化利用。MFC技术利用广泛，运行要求条件低，无需曝气且无臭味产生，清洁高效，有机物去除率高，污泥产量少，产生的电能可以直接利用^[3]。但是到目前为止MFC因为其昂贵的成本以及较低的功率输出，极大的限制了其规模化应用，所以，制备成本低而且具有良好性能的MFC具有重要意义。

1.2.1 MFC 的发展历程

MFC 是一种典型的生物电化学装置，其最早出现在 18 世纪 90 年代。1791 年，意大利医生兼生物学家 Galvani 发现了生物产电现象。随后在 1893 年物理化学的创始人之一 Friedrich Wilhelm Ostwald 确定了燃料电池的组成部分：电极、电解质、氧化剂和还原剂、阴离子和阳离子。由于那时人们对于能源的需求并不像现在这么强烈，因此这项技术并没有得到很好的研究发展。20 世纪时，各个国家的发展都需要能源的支撑，此时人们已经意识到能源才是一个国家发展的动力。1910 年英国植物学教授 Michael Cresse Potter，研究生物降解有机化合物的过程中，证明了生物可以传递电流并产生电压。1911 年 Michael Cresse Potter 又有了新的发现，使用铂电极从两种菌的细胞培养中发现了电能。20 世纪 60 年代，美国航天局对在长途飞行中将有机物转化为电能表现出兴趣。1966 年，Williams 发现稻壳是木质纤维素的潜在来源，因为它可以在发酵过程中产生许多有用的酶和生物燃料，使用生物燃料电池在 6 V 下产生 40 mA 的电流。1976 年，微生物燃料电池被日本科学家 Suzuki 设计制造^[4]。1999 年，Byung Hong Kim 小组首次发现了某些不使用介质分子的电化学活性细菌物种，它们可以将电子传输到电极上。2005 年，美国宾夕法尼亚州立大学环境工程系 Logan 教授提出污水处理厂能成为发电厂的设想。Logan 对 MFC 的研究使得 MFC 再一次重新出现人们的视野当中，进一步完善了 MFC 的研究方法和框架体系，引发了研究的狂潮。至此 MFC 的框架体系已经成型，越来越多的研究人员进军这个领域，使其高速发展。

近些年来，研究者们对于 MFC 的各个方面都有研究，例如阳极材料、质子交换膜阴极材料、电极间距、电池构型、运行方式、接种菌属等方面有了长足的进步。MFC 的产电性能和污水处理能力不断提升。这些都为 MFCs 的大规模商业化应用开辟了道路。

1.2.2 MFC 的工作原理

MFC 是将电化学和微生物完美结合在一起的装置。常见的双室 MFC 由阳极室、阴极室、质子交换膜（PEM）组成。阳极室内微生物代谢将有机底物（如乙酸钠、葡萄糖等）分解成 CO_2 、质子及自由电子，自由电子从微生物传递到阳极表面，再通过外电路传至阴极，最终与电子受体相结合；产生的质子从阳极室穿过质子交换膜迁移到阴极，在这个过程中能有效处理污水而且同步产生连续的电流^[5]。穿过 PEM 扩散到阴极室中质子和阴极液当中的溶解氧发生反应，生成水。PEM 除对电极两端的 pH 进行维持外，还有效抑制了氧气向阳极的扩散。

随着氧化还原过程的进行，电子与质子不断生成不断消耗，微生物在持续的代谢过程中电子与质子不断产生、传递、消耗形成闭合的电流回路。需要注意的是，由于产电

微生物大都数都属于厌氧菌，所以在微生物的代谢过程中 MFC 阳极室需要严格保持厌氧环境。其一是阳极室内微生物在有氧的环境下阳极表面的菌群结构会发生改变，产电微生物的数量减少；其二是阳极液中的溶解氧会代替阳极成为电子受体与电子直接发生反应生成水，减少电流的生成以及 MFC 的输出。

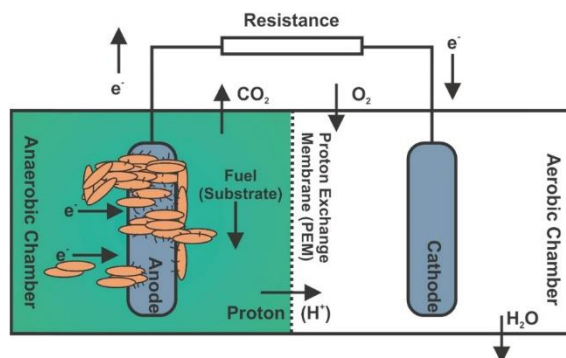
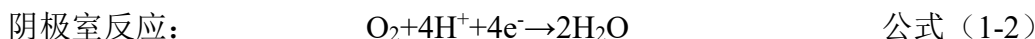
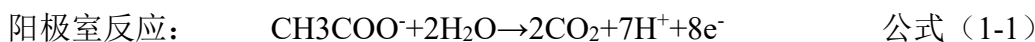


图 1-1 典型微生物燃料电池结构和工作原理示意图^[3]

Figure 1-1 Schematic diagram of structure and working principle of traditional microbial fuel cell

以下是双室 MFC 各个电极的反应式：



1.2.3 电子转移机制

对于 MFC 来说微生物在阳极上的生物量就会决定 MFC 本身的输出，所以分析阳极上产电微生物的电子转移方式就具有及其重要的意义。阳极收集来自电子介质或者直接来自微生物细胞的电子。电子从微生物转移到阳极表面根据是否与电极直接进行物理接触可以分为两种转移方式，即直接电子转移和间接电子转移。在直接电子转移的过程中，自由电子会直接从微生物转移到阳极上，而不需要氧化还原物质的参与；在间接电子转移的过程中，氧化还原中间体帮助自由电子向阳极转移，这些介质暂时接受电子并在电极和微生物细胞之间进行穿梭。

(1) 直接电子转移：

其中直接电子转移需要产电微生物和电极材料有物理接触，可以凭借膜氧化还原蛋白和细胞膜上的“纳米导线”进行电子传递^[6]。研究表明地杆菌科、红玉菌属和希瓦氏菌属都是属于常见的产电菌，产电菌通过细胞膜上的转运蛋白，将电子从细胞内部传递到外膜上的电子受体上^[7, 8]。C 型细胞色素和多血红蛋白就是通过直接电子传递的方式进行电子转移的，但是该过程中细菌必须黏附在阳极材料表面，才能进行电子传递^[9]。革兰氏阳性菌可通过磷壁酸进行直接电子传递，磷壁酸能黏附细菌并将细菌固定到阳极表面，可以使膜蛋白和电极表面之间直接接触^[10]。

直接电子传递同样还可以通过从微生物表面延伸到细胞外基质的纳米导线传输电子,通常鞭毛和菌毛可作为纳米导线来进行电子传递^[11]。菌毛是存在于细胞壁上非常细的细胞外细丝。在地杆菌和希瓦氏菌的活性细菌中,存在菌毛,它们只有几微米长,导电性很强,被称为纳米线或导电毛^[12]。在电子传递的过程中,菌毛的一端连接细胞膜,另一端与阳极表面直接接触,起到了电子导管的作用,辅助产电微生物将电子传递到阳极上^[13]。IV型菌毛对生物膜的形成、多肽和代谢物的分泌起着至关重要的作用^[14],同时起到了连接细菌和电极的作用。菌毛有助于微生物附着在电极表面,并允许电子的远距离转移。

直接电子传递因为必须与阳极材料进行物理接触,所以只有在阳极表面附着的第一层产电微生物才可以直接将电子传递给阳极,因而MFC的整体输出受到阳极材料所负载的生物量限制^[15]。

(2) 间接电子转移:

间接电子传递是指微生物和电极材料并没有直接接触,而是通过氧化还原中间体进行电子传输的一种机制,如:绿脓素、核黄素^[16]。由于大部分微生物的细胞外层由脂质膜、肽聚糖以及脂多糖组成,使得很大一部分生物膜是绝缘的并不具备导电的特性,这些绝缘物质就会成为电子传递过程的阻力,阻碍EET过程^[17]。为了更有效的将自由电子传递到电极表面,在MFC中添加一些介质也是一种行之有效的方式,这些介质会直接促进电子转移。当产电微生物分解有机底物产生自由电子时,氧化还原中介体携带电子,穿过细胞膜,将电子释放到阳极表面,加速电子转移的过程^[18]。

1.3 阳极材料的分类

阳极材料作为产电微生物附着、生长、降解有机污染物和电子传递的载体,其性能会直接影响EAMs和EET^[19]传统的阳极材料包括碳纸(CP)、碳毡(CF)、碳布(CC)、石墨板(GS)、石墨棒(GR)、碳刷(CB)^[20]这些材料普遍都具有良好的稳定性、较高的机械强度等优势。一方面碳基材料较高的表面能态,使其容易失去电子表现出还原性,从而使产电微生物分解有机底物过程中产生的自由电子传递到这些碳基电极上则需要消耗较高的能量,使得阳极活化过电势较高^[21]。另一方面是由于它们较小的比表面积、光滑的表面以及固有的疏水性,导致阳极材料表面的生物量较少,这些情况都极大的制约了电子的转移从而导致MFC的输出不尽人意。

研究者们通过一些手段来改变电极基底固有的性质。如①氨表面处理,通过增加阳极的正表面电荷来改善细菌在阳极表面的黏附^[22];②加热处理,碳基材料在加热过程中会增加阳极材料的比表面积,改善阳极的界面性能,此外加热还可以降低O/C比,加速

电荷转移速率^[23]；③酸处理，Erable 等发现将石墨颗粒浸泡在硝酸中，可以提高其电催化活性和比表面积，这是由于硝酸处理过后增加了材料表面的 N 元素含量^[24]。

理想的阳极材料应当具备以下特性：（1）较高的比表面积，能为产电微生物提供更多的有效附着面积，增加阳极比电容；（2）良好的生物相容性，能使微生物更快的在阳极表面定殖，实现反应器的快速启动；（3）高导电性，能有效的降低电荷转移电阻，促进电子转移的过程；（4）良好的化学稳定性和耐腐蚀性，提高阳极材料的使用寿命；（5）价格低廉、易于制备，减少成本。因此在设计阳极材料的时候需要考虑这些方面。

截止到目前为止阳极材料的修饰包括：碳基纳米材料、导电高分子材料、过渡金属基纳米材料等几个方面。

1.3.1 碳基纳米材料

碳纳米材料具有特殊的导电性和化学稳定性。不同的碳基材料会导致电活性微生物不同的电子固定形式或电子传导距离，进而影响 EET 效率^[25]。像石墨烯、碳纳米管和生物质材料这些材料也早已应用于 MFC 阳极材料的改性当中。

（1）石墨烯

石墨烯是由 sp^2 杂化碳组成的一种呈六边形的二维材料，具有较大的比表面积、导电性、较强的机械强度和化学稳定性等优势^[26]。石墨烯被誉为“最导电的材料”。石墨烯修饰的阳极材料，可以降低电子传输过程中所受到的阻力，而且其较大的比表面积为产电微生物提供丰富的电子运输网络，能有效提高阳极的 EET 效率^[27, 28]。

Zhang 等^[28]首次使用化学氧化还原法制备了石墨烯作为大肠杆菌接种 MFC 阳极改性材料，MFC 的功率密度达到了 2668 mW/m^2 ，是不锈钢阳极的 18 倍。Ren 等^[29]通过静电纺丝、碳化和冷冻干燥等方法制备了 $rGO/NCNFs@Fe/Fe_3C$ 阳极材料，所制备的阳极材料具有优异的电催化性、生物相容性、比表面积大等优势，最大功率密度达到了 2318 mW/m^2 ，最大输出电压为 0.64 V 。Li 等^[30]等使用聚多巴胺（PDA）和还原型氧化石墨烯（rGO）通过溶剂浸没方法附着在碳布（CC）表面，合成了生物相容性和高导电性的 CC-PDA-rGO 阳极，功率输出达到了 2047 mW/m^2 ，是 CC 输出的 6.1 倍，而且 CC-PDA-rGO 阳极构筑的 MFC 电荷转移电阻比 CC 低 10 倍，这是由于 PDA 优异的亲水性和 rGO 表面丰富的电催化活性位点的协同作用所造成的。虽然石墨烯修饰阳极材料可以有效提升 MFC 的输出，但是石墨烯在合成过程中容易发生团聚，而且其制备的流程比较复杂繁琐，并不适合大规模的合成。

（2）碳纳米管

碳纳米管（CNTs）有着优异的理化性质，如高导电性、良好的机械强度、大的比表面积和合适的生物相容性^[31]。CNTs 中的碳原子像石墨一样呈六边形排列，可以看作是

由一层或者多层石墨烯卷曲而成。根据石墨烯片的层数可以分为单壁碳纳米管(SWCNT)和多壁碳纳米管(MWCNT),其在MFC当中被广泛应用。

Jin 等合成了三维氮掺杂多壁碳纳米管石墨烯(N-MWCNT/GA)复合气凝胶作为MFC的阳极材料,其平均孔径为4.24 μm 的大孔和材料的亲水性可以高密度负荷微生物,峰值功率密度和输出电压为2977.8 mW/m^2 和0.654 V^[32]。由于阳极界面电活性细菌(EAB)黏附不良和细胞外EET缓慢Liu等利用简单的水热法和冷冻干燥法制备了二硫化铁碳纳米管($\text{FeS}_2@\text{CNT}$)阳极催化剂,峰值功率密度达到了1914 mW/m^2 是碳布(CC)的4.5倍^[33]。Feng等^[34]报道了一种聚苯胺碳纳米管($\text{PANI}@\text{CNT}$)阳极最大功率密度为7549.4 mW/m^2 要高于具有质子交换膜的MFC,而库伦效率也达到了91.7%。综上所述CNTs能有效的提升MFC的输出,然而据报道,CNTs有细胞毒性,会抑制细胞增殖,甚至导致细胞死亡。因此,使用CNTs对阳极材料进行改性时应当注意CNTs的用量以免产生副作用。

(3) 生物质材料

近年来,从自然界获得的生物质材料也被应用在MFC阳极改性材料之中。这些生物质材料只需要经过简单的高温碳化过程,就能作为阳极材料。生物质碳材料本身具有特殊孔状结构、较高的比表面积和孔隙率、杂原子掺杂,并且具有环保性、易得性和生物相容性。为廉价的阳极碳基材料提供了一种新思路,更为废弃物的资源化利用向前迈进了一大步。

Tang等^[35]等利用冬瓜进行冷冻干燥随后进行热解并将 $\beta\text{-FeOOH}$ 涂覆在表面,合成的阳极材料具有三维的孔状结构、有丰富的含氮和含氧官能团,有效地增加了阳极表面的生物量,增强了阳极材料的电化学活性并降低了转移电阻。棕榈纤维(PF)是从棕榈叶鞘中剥离出来的纤维材料,Song等^[36]使用 H_3PO_4 先将PF活化然后碳化,实现了718.15 mW/m^2 的最高功率密度,是碳布阳极的3.89倍。Wang等^[37]使用丰富的含氮玉米芯制备了高效的三维氮掺杂大孔泡沫碳阳极,实现了4990 mW/m^2 的功率输出,这是由于三维N掺杂大孔泡沫碳有良好的生物相容性而且有利于*Geobacter*的富集,有效促进电子转移。综上所述,一些天然的生物质材料碳化后是可以作为MFC的阳极材料的,其较大的比表面积、大孔结构、良好的生物相容性以及天然的杂原子掺杂都是理想阳极的固有属性。但是生物质碳材料的循环稳定性较差,不利于长时间的运行和电荷储存^[23]。所以还需要对其不断地进行探索改性。

1.3.2 导电高分子材料

导电聚合物是一种导电的高分子材料,因其良好的导电性和生物相容性成为MFC阳极改性材料的一员。常用的导电聚合物例如聚苯胺(PANI)、聚吡咯(PPy)、聚噻吩