

基于石墨的锂离子浆料 电池负极浆料的研究

陈 申, 杨昆鹏, 袁 磊, 杨忠凯, 李 涛*, 任保增

(郑州大学化工学院, 河南 郑州 450001)

摘要:氧化还原液流电池(Redox flow batteries, RFBs)广泛应用于大规模储能领域。但因RFBs存在导电性差、稳定性弱等问题而使其应用受到了限制。设计并制备了基于石墨的负极浆料用于氧化还原液流电池,对石墨浆料的制备方法进行了筛选,并考察了导电剂科琴黑(KB)在浆料中的质量分数对浆料性能的影响;对优化条件下制备的浆料的电化学性能进行了研究。结果表明,使用球磨法,添加KB的质量分数为1.4%~1.6%时制备的石墨浆料具有较好的性能,在电流密度为74.4 mA/g时,石墨的充电比容量可达294 mA·h/g。

关键词:氧化还原液流电池;石墨浆料;流变性;导电性;电化学性能

中图分类号:TM912.9

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2021)06-0123-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2021.06.026

Study on graphite-based anode slurry for lithium-ion slurry batteries

CHEN Shen, YANG Kun-peng, YUAN Lei, YANG Zhong-kai, LI Tao*, REN Bao-zeng

(School of Chemical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: Redox flow batteries (RFBs) have received extensive attention due to their promising potential in large-scale energy storage applications. However, RFBs still suffer limits in applications due to their weak stability, low conductivity and some other problems. Therefore, graphite-based anode slurry is designed and prepared for lithium-ion redox flow batteries. Preparation method for graphite slurry is screened out and the influences of KB content in the slurry are investigated. Electrochemical performances of slurries prepared under optimized conditions are studied. The results demonstrate that ball milling method is a better method and the most suitable content of KB in graphite-based slurry is in the range of 1.4%–1.6%. By using the slurry prepared under the optimal conditions, the specific capacity of graphite can reach 294 mA·h·g⁻¹ at a current density of 37.2 mA·g⁻¹.

Key words: redox flow batteries; graphite slurry; rheology; conductivity; electrochemical performance

由于化石能源的大量使用造成能源枯竭和环境污染^[1-3],而太阳能和风能等可再生能源因受时间段和天气等因素影响,具有不稳定性和不连续性^[4],因此,需要将这些富余的可再生能源储存起来,在用电需求高峰期输出利用。目前,最为广泛的储能方式是抽水储能,占据了98%以上的可再生能源储存量^[5]。但抽水储能受到地理因素的制约而不能广泛使用^[6],因此,需要开发更为灵活的储能技术。

氧化还原液流电池(RFBs)是一种电化学储能技术,其能量和功率密度可以单独设计,具有稳定和可灵活设计等优势^[7],适用于大规模储能、分散式储能以及智能电网应用等。

自Thaller^[8]提出这一概念以来,基于新材料和新技术的RFBs不断涌现。其中,全钒液流电池

(VFBs)具有最主流且最成熟的技术^[9-11],较接近商业化。但全钒液流电池体系使用的离子交换膜成本高,且目前的能量密度仅为25~60 Wh/L^[12-14],有待提高。而其他类型的液流电池尽管各有其优点,但是研究还不够成熟,仍存在许多问题。如基于TEMPO的液流电池容易产生枝晶并且导电性不够强^[15];全有机类的液流电池循环性能不佳且能量密度有待提高^[16];碱性醌类液流电池的隔膜成本较高并且容易被活性溶液所破坏^[17];另外,使用聚联苯胺的聚合物液流电池有毒性且比较昂贵^[18]。

近年来,锂离子浆料电池(Lithium ion slurry flow cell, LSFC)由于其超高的能量密度和低廉成本受到越来越多的关注。LSFC兼具全钒液流电池的结构特点和锂离子电池的高能量密度,由于打破了活性物质溶解度的限制,能量密度远高于全钒液流

收稿日期:2020-07-13;修回日期:2021-04-16

基金项目:国家自然科学基金项目(21646011);河南省科技攻关项目(182102210002)

作者简介:陈申(1994-),男,硕士研究生,主要从事液流电池方面的研究,243279259@qq.com;李涛(1982-),男,博士,副教授,硕士生导师,主要从事储能电池及化工热力学相关的研究,通讯联系人,litao_0912@126.com。

电池,可达到约 300~500 Wh/L,综合成本仅 40~80 美元/kWh。由于 LFSC 的诸多优点,许多学者对此开展研究,如蒋等^[19-21]找到了一种提高稳定性的添加剂以及用模型对浆料的流动状态进行模拟;Tarascon 等^[22-23]考察了基于磷酸铁锂的浆料电池中各种参数影响,如反应器设计、浆料配方和浆料流动速度等,结果表明该电池能量密度可达到 50 Wh/kg;Mohamed Youssry 等^[24-26]证明了 KB 更容易形成连续导电网络以及添加 TX-100 可以增加基于钛酸锂的浆料的稳定性。

石墨是用于锂离子电池中常用的活性物质,具有较低的嵌锂电压和平坦的充放电平台(0~0.2 V vs Li^+/Li),因而可以在匹配正极材料后获得更高的操作电压,此外,石墨环境友好且成本低^[27-28]。因此,笔者以石墨为负极活性物质制备适用于 LSFC 的浆料,并对石墨料浆的制备方法进行了筛选,考察了导电剂 KB 质量分数对石墨料浆性能的影响,在较优的条件下制备石墨浆料,并对所制备料浆的电化学性能进行了研究。

1 实验部分

1.1 实验材料

制备浆料的材料:石墨(G, BET 比表面积 = 1.49 m^2/g),上海杉杉科技有限公司生产;科琴黑 EC600J(KB, BET 比表面积 1 127.02 m^2/g),日本狮王精细化工有限公司生产;碳酸乙烯酯(EC)、碳酸二甲酯(DMC),山东石大胜华化工集团有限公司生产;双三氟甲烷磺酰亚胺锂(LiTFSI),比利时索尔维集团有限公司生产;石墨和 KB 在使用前放在烘箱中 80℃ 干燥 24 h 以上,碳酸酯类溶剂经过脱水处理备用。

1.2 石墨浆料的制备

碳酸酯溶剂中 EC 和 DMC 质量比为 3:7,浆料中添加 2 g 石墨、15 g 碳酸酯溶剂、3.713 g LiTFSI 和质量分数为 X% 的 KB(X 为 0、0.2、0.4、0.6、0.8、1.0、1.2、1.4、1.6),球磨使用的是 50 mL 钽稳定氧化锆材质的球磨罐和同材质的小球。

1.3 电池的组装

测试电池使用的是 CR2025 扣式电池,浆料渗透到泡沫镍中,组装顺序如下:正极外壳、锂片、Celgard 2325 隔膜、泡沫镍、石墨浆料、负极外壳。组装过程在手套箱中进行,其中的水的体积分数低于 0.1 $\mu\text{L}/\text{L}$,氧气的体积分数低于 1 $\mu\text{L}/\text{L}$ 。

1.4 材料物性表征

利用瑞士 Mettler-Toledo 的 FE38-S 型电导率仪测试电导率;利用 TA 仪器公司生产的 DISCOVER HR-2 旋转流变仪测试流变性;利用 OLYMPUS 公司生产的 BX51TRF 偏光显微镜测试偏光性;分别利用 HITACHI 生产的 SU8020 和日本电子株式会社生产的 JEM-2100F 扫描电镜进行 SEM 和 TEM 测试。

1.5 电化学测试

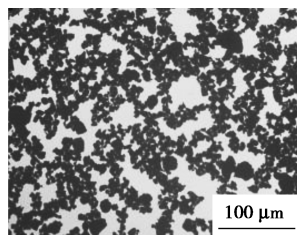
交流阻抗测试和循环伏安曲线测试使用的是上海辰华仪器有限公司生产的 CHI660e 电化学工作站;充放电循环测试采用武汉市蓝电电子股份有限公司生产的 CT2001A 测试系统。

2 结果与分析

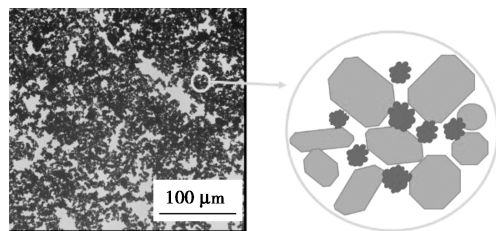
2.1 浆料的制备方法

相较于单分散体系的液流电池,浆料电池对分散方法的要求更高。因此,第 1 步是找到制备均一分散悬浮液的方法。分别用磁力搅拌法和球磨法制备浆料,静置 1 d 后,磁力搅拌法制备的浆料中固体颗粒沉降,而球磨法制备的浆料则保持着稳定均匀的状态。这是由于微米级的石墨颗粒在停止搅拌后因为重力作用而快速下沉所致。

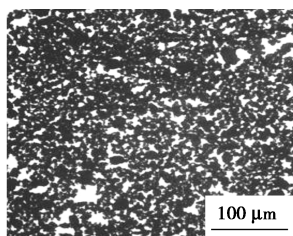
利用偏光显微镜分别对磁力搅拌法和球磨法制备的石墨料浆进行了分析,结果如图 1 所示。由图 1 可以看出,球磨后 KB 在浆料内可以形成连续的三维导电网络,该网络不仅使得浆料更为稳定,还为料浆提供了高效的电子传输通道。从图 1(a)和图 1(b)中可看到大量团簇,这是因为磁力搅拌法不能克服 KB 支链间分子间作用力;从图 1(c)和图 1(d)



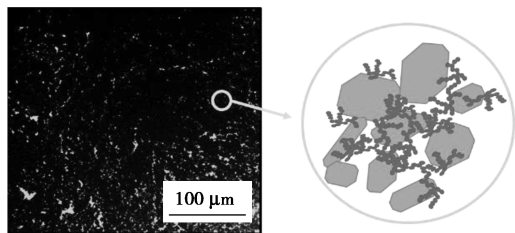
(a) 磁力搅拌法(KB 质量分数为 0.8%)



(b) 磁力搅拌法(KB 质量分数为 1.4%)



(c) 球磨法 (KB 质量分数为 0.8%)

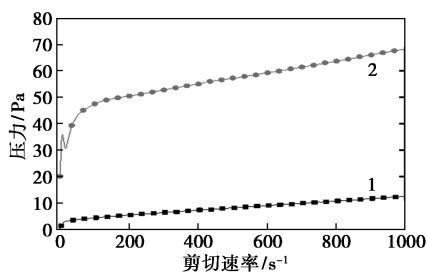


(d) 球磨法 (KB 质量分数为 1.4%)

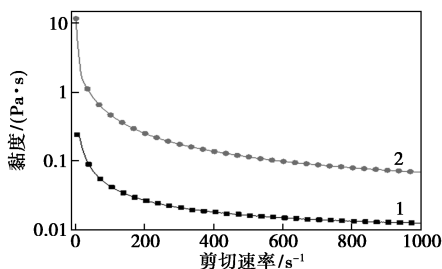
图1 磁力搅拌法和球磨法制备的石墨料浆偏光显微镜照片

中可以看出,球磨法制备的料浆中则未见团簇的存在,有效地解决这一问题,球磨后 KB 支链展开相互交错、分布细密,形成的纳米级三维网络稳定了石墨的悬浮颗粒,提高了浆料的稳定性^[21]。

KB 支链展开也会引起石墨浆料流变性质的改变,添加 KB 的浆料会具有类似非牛顿流体的特征^[21,25]。为了证明所制备石墨料浆中导电网络的形成,测试了 KB 质量分数为 1.4% 时浆料的流变性质,结果如图 2 所示。由图 2 可以看出,使用球磨法



(a) 应力变化情况



(b) 黏度变化情况

1—搅拌法;2—球磨法

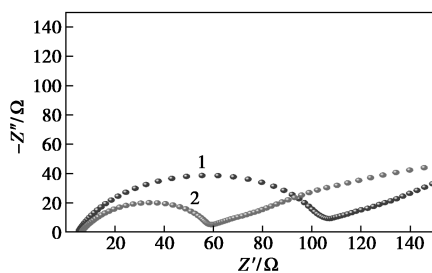
图2 球磨法和磁力搅拌法制备的浆料在 25℃ 时的应力和黏度变化情况

制备的浆料流变性类似于牛顿假塑性流体且黏度远高于磁力搅拌法制备的浆料。原因是屈服应力是抵抗颗粒在浆液中沉降的力,KB 分支的展开会增强颗粒内部的力^[29]。因此,球磨后 KB 支链展开,形成了更复杂的交错网络,有助于浆料的稳定。

同时,浆料更好的分散有助于提高石墨浆料的导电性。分别测定了使用磁力搅拌法和球磨法制备的石墨料浆的电导率和电化学阻抗谱,分别如表 1、图 3 所示。由表 1 中可以看出,KB 质量分数为 0.8% 和 1.4% 时,磁力搅拌法制备的石墨浆料的电导率分别为 9.87 mS/cm 和 10.81 mS/cm,而球磨法制备的石墨浆料电导率分别为 14.95 mS/cm 和 17.10 mS/cm,表明球磨法制备的浆料导电性明显强于磁力搅拌法制备的浆料;从图 3 中可以看出,球磨法制备的浆料阻抗更低。说明球磨能使得 KB 展开超支化导电支链,形成连续导电网络,提供了有效且稳定的电子传输网。因此,球磨法是制备石墨浆料的适宜方法。

表1 球磨法和磁力搅拌法制备的石墨浆料在 25℃ 时的电导率

	KB 质量分数/%	
	0.8	1.4
搅拌法	9.87	10.81
球磨法	14.95	17.10



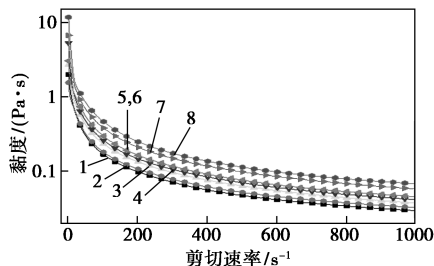
1—搅拌法;2—球磨法

图3 浆料电池电化学阻抗谱

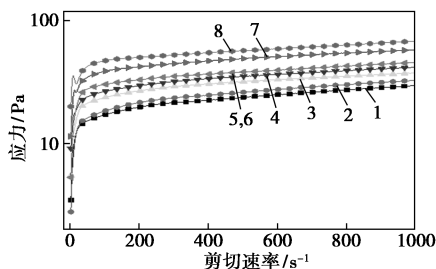
2.2 导电剂质量分数的影响

浆料电池是利用导电剂形成的流动式导电网络来传输电子。使用 KB 构造浆料的导电网络,KB 的在料浆中的质量分数对料浆的性能有一定影响。因此,考察了 KB 质量分数对浆料性能的影响,结果表明,不含 KB 和仅含 0.2% KB 的浆料出现分层现象,固体颗粒下沉;KB 质量分数不低于 0.4%,浆料才保持稳定状态,因此,在使用球磨法制备石墨浆料时,导电剂 KB 的质量分数应不低于 0.4%。

浆料的流变性质是浆料能否良好流动以及浆料输送能量损耗的关键。少量的 KB 对浆料的性质有着显著的影响。不同 KB 质量分数下,球磨法制备的石墨浆料在剪切速率从 0~1 000 s⁻¹时的黏度和应力如图 4 所示。由图 4 中可以看出,石墨浆料的黏度和应力都随着 KB 质量分数的增加而逐渐升高,说明 KB 支链展开后,浆料内部作用更加复杂。



(a) 应力随剪切速率的变化情况



(b) 黏度随剪切速率的变化情况

1—0%; 2—0.2%; 3—0.4%; 4—0.6%; 5—0.8%;
6—1.0%; 7—1.2%; 8—1.4%

图 4 25℃ 时电极浆料的应力和黏度随剪切速率的变化情况

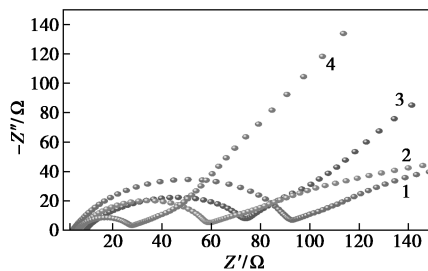
根据黏度变化的规律,KB 质量分数到达一定值时,浆料的黏度较大,导致其流动性不佳。为了进一步考察所制备浆料的流动性,分别将 KB 质量分数为 1.6% 和 1.8% 的料浆倒置,观察其流动性,结果表明,含有 KB 质量分数为 1.6% 的石墨浆料会向下流动,而 KB 质量分数为 1.8% 的石墨浆料则基本未发生变化,流动性较差,不适用于需要流动运行的锂浆料电池。

对不同 KB 质量分数对浆料的导电性影响进行考察评估,测试了所制备浆料的电导率和电池的交流阻抗谱,结果如表 2 和图 5 所示。从表 2 中可以看出,未添加 KB 时,浆料的电导率仅为 11.62 mS/cm,随着浆料中 KB 质量分数的升高,其电导率不断升高,表明 KB 为浆料提供电子导电网络,KB 质量分数在 0~0.4% 时,浆料的电导率升高速度较快,说明 KB 有效衔接了石墨,使浆料的电子导电性增强;KB 质

量分数为 0.4%~1.0% 时,浆料的电导率升高缓慢;而 KB 质量分数达到 1.0%~1.8% 时,电导率升高速度加快,说明 KB 质量分数在 1.0% 时,连续的导电网络初步形成并随着 KB 质量分数的增加而更加丰富。由于 KB 质量分数超过 1.6% 会导致浆料流动性性质较差,因此,选用 KB 质量分数为 1%~1.6% 区间的 4 种浆料组装电池进行交流阻抗测试,结果如图 5 所示。由图 5 中可以看出,KB 质量分数从 1% 增加至 1.4% 时,在高频区到中频区间内的电池阻抗显著下降;KB 质量分数达 1.6% 时,有小幅度的阻抗降低。总之,KB 质量分数在 1.4%~1.6% 时,其具有较好的稳定性、流动性和导电性,适用于石墨半固态锂浆料电池。

表 2 含有不同 KB 的电极悬浮液的电导率

KB 质量分数/%	0	0.2	0.4	0.6	0.8
电导率/(mS·cm ⁻¹)	11.621	12.94	14.07	14.5	14.95
KB 质量分数/%	1.0	1.2	1.4	1.6	1.8
电导率/(mS·cm ⁻¹)	15.12	16.27	17.1	17.97	19.06



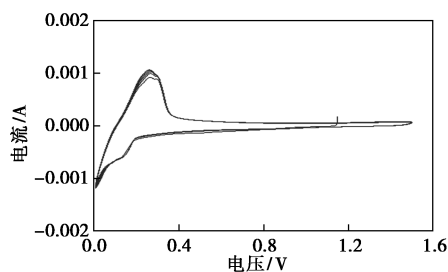
1—1.0%; 2—1.2%; 3—1.4%; 4—1.6%

图 5 电化学阻抗谱

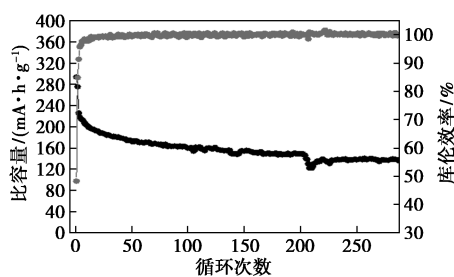
2.3 石墨浆料的电化学性能研究

采用球磨法,在 KB 质量分数为 1.4% 的条件下制备石墨浆料,对该浆料的电化学性能进行了测试,结果如图 6 所示。由图 6(a) 中可以看出,在 0~0.2 V 处存在 1 组还原峰,对应锂离子嵌入石墨的过程;在 0.2~0.3 V 处存在 1 组氧化峰,对应锂离子从石墨层间脱出的过程,CV 曲线的形状与传统的锂离子电池很接近,说明浆料中的石墨能正常发挥电化学活性。由图 6(b) 中可以看出,样品的初始充电容量可达 294 mA·h/g,随着循环次数的增加,充电容量缓慢衰减,到 285 圈时,充电容量能保持在 138.4 mA·h/g。由图 6(c) 中可以看出,循环第 2、10、50、100、250 圈的充放电的电压-容量曲线对应的充电比容量分别约为 280、200、175、150 mA·h/g

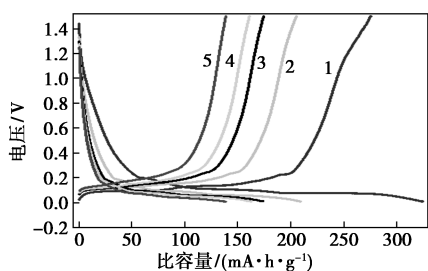
和 $140 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$,石墨比容量的衰减速度先快后慢,最终趋于稳定。由图6(d)中可以看出,在 0.1 C ($1 \text{ C}=372 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$)下,石墨的比容量在 $250\sim 300 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$; 0.2 C 下为 $220\sim 240 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$; 0.5 C 下为 $190\sim 210 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$; 1 C 下为 $170\sim 180 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$; 2 C 下为 $90\sim 120 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 。可见,当倍率小于 1 C 时石墨能发挥较高的比容量, 2 C 时比容量显著降低。这是由于石墨自身导电性弱,且颗粒粒径大,电子传输路径长且慢,因此,电极浆料的倍率性能有待进一步提高。



(a) 0.5 mA/s 时石墨浆料的CV曲线

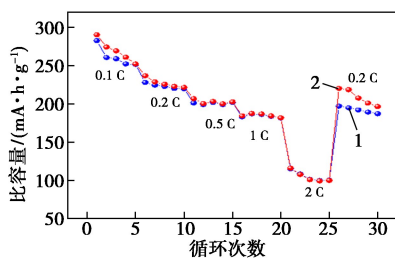


(b) 0.2 C 时的循环性能



1—2ed; 2—10th; 3—50th; 4—100th; 5—250th

(c) 0.2 C 时的放电曲线



1—充电; 2—放电

(d) 倍率性能

3 结论

选择石墨作为活性物质进行锂离子浆料电池负极浆料的制备,对制备方法和导电剂KB的添加量进行了研究。结果表明,制备方法对浆料的性能有较大的影响,通过对浆料状态的观察和黏度测试,证实球磨法较磁力搅拌法能更好的分散浆料,使得石墨和KB接触良好,形成了稳定连续的导电网络;浆料的交流阻抗测试表明,KB的适宜质量分数为 $1.4\%\sim 1.6\%$;在优化的条件下进行石墨的电化学性能研究表明,浆料在 0.2 C 的倍率下充放电,首圈库伦效率达 48.3% ,几圈循环后库伦效率能达 99.9% ,石墨浆料充电比容量为 $294 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 285 圈的充放电循环后仍保持有 $138.4 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 的比容量。所制备的石墨浆料具有活性电位低、比容量高、稳定性较好等优势,有望应用于锂离子浆料电池中。

参考文献

- [1] Fan X, Sun W, Meng F, *et al.* Advanced chemical strategies for lithium-sulfur batteries: A review [J]. *Green Energy & Environment*, 2018, 3: 8-25.
- [2] Yang Z, Zhang J, Kintner-Meyer M C W, *et al.* Electrochemical energy storage for green grid [J]. *Chemical Reviews*, 2011, 111 (5): 3577-3613.
- [3] 梁栋, 贾瑞龙, 简选, 等. 钙钛矿太阳能电池的研究进展 [J]. *现代化工*, 2015, 35 (9): 16-20.
- [4] Barnhart C J, Dale M, Brandt A R, *et al.* The energetic implications of curtailing versus storing solar- and wind-generated electricity [J]. *Energy Environ Sci*, 2013, 6: 2804-2810.
- [5] Bruce, Dunn, Tarascon J M, *et al.* Electrical energy storage for the grid: A battery of choices [J]. *Science*, 2011, 334: 928-935.
- [6] Leadbetter J, Swan L G. Selection of battery technology to support grid-integrated renewable electricity [J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 216: 376-386.
- [7] Zhao Y, Ding Y, Li Y, *et al.* A chemistry and material perspective on lithium redox flow batteries towards high-density electrical energy storage [J]. *Chemical Society Review*, 2015, 44 (22): 7968-7996.
- [8] 徐松. 锂硫液流电池流体正极设计制备及性能研究 [D]. 北京: 中国科学院大学, 2018.
- [9] Wu X, Xu H, Xu P, *et al.* Microwave-treated graphite felt as the positive electrode for all-vanadium redox flow battery [J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 263: 104-109.
- [10] Gonzalez Z, Flox C, Blanco C, *et al.* Outstanding electrochemical performance of a graphene-modified graphite felt for vanadium redox flow battery application [J]. *Journal of Power Sources*, 2017,

图6 石墨浆料的电化学性能测试结果

- 338;155–162.
- [11] Ding C, Zhang H, Li X, *et al.* Vanadium flow battery for energy storage: Prospects and challenges [J]. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2013, 4(8):1281–1294.
- [12] Wei X, Cosimbescu L, Xu W, *et al.* Towards high-performance non-aqueous redox flow electrolyte via ionic modification of active species [J]. *Advanced Energy Materials*, 2015, 5:1–7.
- [13] Li L, Kim S, Wang W, *et al.* A Stable vanadium redox-flow battery with high energy density for large-scale energy storage [J]. *Advanced Energy Materials*, 2011, 1(3):1–7.
- [14] Roe S, Menictas C, Skyllas-Kazacos M. A high energy density vanadium redox flow battery with 3M vanadium electrolyte [J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2016, 163(1):5023–5028.
- [15] Wei X, Xu W, Vijayakumar M, *et al.* TEMPO-based catholyte for high-energy density nonaqueous redox flow batteries [J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(45):7649–7653.
- [16] Wei X, Xu W, Huang J, *et al.* Radical compatibility with nonaqueous electrolytes and its impact on an all-organic redox flow battery [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 54(30):8684–8687.
- [17] Lin K, Chen Q, Gerhardt M R, *et al.* Alkaline quinone flow battery [J]. *Science*, 2015, 349:1529–1532.
- [18] Janoschka T, Martin N, Martin U, *et al.* An aqueous, polymer-based redox-flow battery using non-corrosive, safe, and low-cost materials [J]. *Nature*, 2015, 527:78–81.
- [19] Wei T S, Fan F Y, Helal A, *et al.* Biphasic electrode suspensions for Li-ion semi-solid flow cells with high energy density, fast charge transport, and low-dissipation flow [J]. *Advanced Energy Materials*, 2015, 5:1500535–1500541.
- [20] Brunini V E, Chiang Y M, Carter W C. Modeling the hydrodynamic and electrochemical efficiency of semi-solid flow batteries [J]. *Electrochim Acta*, 2012, 69:301–307.
- [21] Duduta M, Ho B, Wood V C, *et al.* Semi-solid lithium rechargeable flow battery [J]. *Advanced Energy Materials*, 2011, 1(4):511–516.
- [22] Hamelet S, Larcher D, Dupont L, *et al.* Silicon-based non aqueous anolyte for Li redox-flow batteries [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2013, 160(3):516–520.
- [23] Hamelet S, Tzedakis T, Leriche J B, *et al.* Non-aqueous Li-based redox flow batteries [J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2012, 159(8):1360–1367.
- [24] Youssry M, Madec L, Soudan P, *et al.* Non-aqueous carbon black suspensions for lithium-based redox flow batteries: Rheology and simultaneous rheo-electrical behavior [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013, 15(34):14476–14486.
- [25] Youssry M, Madec L, Soudan P, *et al.* Formulation of flowable anolyte for redox flow batteries: Rheo-electrical study [J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 274:424–431.
- [26] Madec L, Youssry M, Cerbelaud M, *et al.* Surfactant for enhanced rheological, electrical, and electrochemical performance of suspensions for semi-solid redox flow batteries and Supercapacitors [J]. *Chem Plus Chem*, 2015, 80:396–401.
- [27] Xu J, Dou Y, Wei Z, *et al.* Recent progress in graphite intercalation compounds for rechargeable metal (Li, Na, K, Al)-ion batteries [J]. *Advanced Science*, 2017, 4(10):1700146–1700159.
- [28] Moradi B, Botte G G. Recycling of graphite anodes for the next generation of lithium ion batteries [J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2016, 46(2):123–148.
- [29] Bonn D, Denn M M. Yield stress fluids slowly yield to analysis [J]. *Science*, 2009, 324(5933):1401–1402. ■

(上接第 122 页)

- [12] 代晓静, 张毓梅, 郑长春, 等. HPLC 法测定苯甲醇注射液中的苯甲醛含量 [J]. *化学分析计量*, 2007, 16(1):70–71.
- [13] Todini O, Pol L H. Anaerobic degradation of benzaldehyde in methanogenic granular sludge: The influence of additional substrates [J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 1992, 38(3):417–420.
- [14] Lin'kova Y V, Gladchenko M A, Kalyuzhnyi S V, *et al.* Methanogenic degradation of (amino)aromatic compounds by anaerobic microbial communities [J]. *Applied Biochemistry and Microbiology*, 2011, 47(5):507–514.
- [15] Johnson C W, Beckham G T. Aromatic catabolic pathway selection for optimal production of pyruvate and lactate from lignin [J]. *Metabolic Engineering*, 2015, 28:240–247.
- [16] Xi Y, Chang Z, Ye X, *et al.* Methane production from wheat straw with anaerobic sludge by heme supplementation [J]. *Bioresource Technology*, 2014, 172:91–96.
- [17] 王爱宽, 秦勇. 褐煤本源菌在煤层生物气生成中的微生物学特征 [J]. *中国矿业大学学报*, 2011, 40(6):888–893.
- [18] Farno E, Baudez J C, Parthasarathy R, *et al.* Impact of thermal treatment on the rheological properties and composition of waste activated sludge: COD solubilisation as a footprint of rheological changes [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 295:39–48.
- [19] 柴阳, 田永兰, 郝和, 等. 磷酸预处理对芦苇秸秆与牛粪混合厌氧发酵的影响 [J]. *现代化工*, 2016, 36(11):86–89.
- [20] Feizi M, Jalali M, Renella G. Available alkalinity and N mineralization are key factors regulating soil pH value of an organically amended Iranian agricultural soil [J]. *Arid Soil Research and Rehabilitation*, 2017, 31(2):140–158.
- [21] Amaral J A, Knowles R. Methane metabolism in a temperate swamp [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1994, 60(11):3945–3955.
- [22] Bridgman S D, Richardson C J. Mechanisms controlling soil respiration (CO₂ and CH₄) in southern peatlands [J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 1992, 24(11):1089–1099. ■