

聚吡咯基改性碳刷电极在微生物燃料电池中的应用研究

赵 婷, 邱峰辉, 郑纪勇, 蔺存国*

(中国船舶重工集团公司第七二五研究所, 海洋腐蚀与防护重点实验室, 山东 青岛 266237)

摘要:针对微生物燃料电池输出功率低的问题,以碳纤维刷为改性对象,采用原位化学聚合的方法在碳纤维表面生长聚吡咯薄膜,增强电极的生物相容性,有利于产电微生物在电极表面的附着和繁殖;进一步在碳纤维表面引入石墨烯,可提高电极的比表面积和导电性能。结果表明,在聚吡咯和石墨烯的协同作用下,微生物燃料电池的产电性能得到极大提升,最大输出电压和最大输出功率密度分别能达到 0.62 V 和 900 mW/m²,与未改性碳刷相比分别提高了近 24% 和 133%。

关键词:微生物燃料电池;碳纤维刷;聚吡咯;石墨烯;产电

中图分类号:TM911.45

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2021)10-0186-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2021.10.038

Application of polypyrrole modified carbon brush electrode in microbial fuel cells

ZHAO Ting, QIU Zheng-hui, ZHENG Ji-yong, LIN Cun-guo*

(State Key Laboratory for Marine Corrosion and Protection, Luoyang Ship Material Research Institute, Qingdao 266237, China)

Abstract: Carbon fiber brush is taken as the modification object to improve its power generation performance to solve the low output power problem of microbial fuel cells. Polypyrrole film grows on the surface of carbon fiber by employing in-situ chemical polymerization method, which enhances significantly the biocompatibility of the electrode, and it is conducive to the attachment and reproduction of electricity producing microorganisms on the electrode surface. Furthermore, the addition of graphene on the surface of carbon fiber improves the specific surface area and conductivity of the electrode. Under the synergistic effect of polypyrrole and graphene, the power generation performance of microbial fuel cells is greatly improved. The maximum output voltage and maximum output power density can reach 0.62 V and 900 mW·m⁻², respectively, which are nearly 24% and 133% higher than that of unmodified carbon brush.

Key words: microbial fuel cells; carbon fiber brush; polypyrrole; graphene; electricity generation

微生物燃料电池(Microbial fuel cells, MFCs)是利用产电微生物的胞外电子传递机制,将有机物中的化学能直接转化为电能的生物电化学装置。由于具有操作条件温和、能量转化效率高、对环境无污染等优点,MFCs在产电、污水处理等领域具有广泛应用^[1]。目前,MFCs的输出功率密度比较低。阳极材料是制约MFCs输出功率的重要因素,阳极材料作为产电微生物的载体,不仅影响附着在阳极表面的产电微生物的代谢活性,而且也影响产电微生物与阳极材料之间的电子传递效率。因此,开发性能优异的阳极材料是提高MFCs性能的重要途径之一。

碳刷具有优异的导电性能、三维开孔结构和大比表面积,是一种非常理想的MFC阳极材料。Logan^[2]首次将碳纤维刷应用于MFCs中,极大地提

高了电池的产电性能。但是碳纤维仍存在表面光滑、不利于产电微生物附着等缺点。目前,已经有一些研究通过改性碳纤维刷来提高MFCs的产电性能。Feng等^[3]利用热处理、酸处理以及2种方式相结合的方法分别对碳纤维刷进行处理,使MFC的输出功率得到显著提升。结果表明,碳纤维表面氮含量的增加是改善电极性能的关键。Zhao等^[4]利用化学原位聚合的方法在碳纤维上沉积聚苯胺和还原氧化石墨烯的复合材料以改善MFC的产电性能。Xie等^[5]研究了聚丙烯腈基和沥青基碳纤维对MFC产电性能的影响。2种碳纤维刷的表面元素和官能团近乎一致,但是沥青基碳纤维刷的欧姆内阻更小。因此,沥青基碳纤维刷的产电性能更佳。Zhao等^[6]利用化学气相沉积的方法在碳纤维刷上垂直生长碳纳米管,然后采用化学原位聚合的方法在电极表面

收稿日期:2020-11-23;修回日期:2021-08-21

作者简介:赵婷(1995-),女,硕士研究生,研究方向为微生物腐蚀,zhaoting@mail.nwpu.edu.cn;蔺存国(1973-),男,博士,研究员,主要从事生物材料研究,通讯联系人,lingc@sunrui.net。

原位生长聚吡咯,发现其作为阳极后显著提高 MFC 的产电性能。因此,利用传统的物理处理方式或是导电聚合物改性能够改善碳纤维的生物相容性,进一步通过引入石墨烯或碳纳米管等纳米碳材料能够提高碳纤维的比表面积和导电性能。

笔者利用水热和原位聚合的方法制备了聚吡咯碳刷和掺杂石墨烯的聚吡咯碳刷,并将其用于微生物燃料电池,最大输出电压和最大输出功率密度分别能达到 0.62 V 和 900 mW/m²,与未改性碳刷相比分别提高了近 24% 和 133%。

1 实验材料和方法

1.1 实验试剂

浓硫酸、浓硝酸、硝酸铁、硫酸钠、盐酸、吡咯、铁氰化钾、乙醇、磷酸二氢钠、磷酸氢二钠。

1.2 电极的制备

将碳纤维刷浸泡在体积比为 3:1 的浓硫酸和浓硝酸的混合酸中,80℃ 下恒温水浴处理 2 h,然后浸泡于 50 mL 含有 1.767 6 g Fe(NO₃)₃·H₂O 和 0.621 4 g Na₂SO₄ 的混合溶液中,置于恒温反应釜中 120℃ 反应 4 h。将经过水热反应后的碳纤维刷记为 Fe₂O₃-CB。

将制备所得的 Fe₂O₃-CB 浸没在含有 2 mL 吡咯单体的 30 mL 乙醇溶液中静置 2 h,加入 50 mL 去离子水,持续搅拌 2 h。然后加入 10 mL 6 mol/L 的盐酸超声处理 2 h。取出电极用 1 mol/L 的盐酸浸泡过夜,将制备得到的碳刷记为 PPy-CB。将上述 50 mL 去离子水中分散 100 mg 的氧化石墨烯,持续搅拌 2 h。然后加入 10 mL 6 mol/L 的盐酸超声处理 2 h。取出电极后,在抗坏血酸溶液中 60℃ 恒温水浴处理 12 h,然后用 1 mol/L 的盐酸浸泡过夜,将制备得到的碳刷记为 rGO-PPy-CB。

1.3 材料的表征分析

利用扫描电子显微镜(SEM)表征改性前后碳纤维表面的微观形貌;利用拉曼光谱分析不同制备阶段碳纤维刷(CB、Fe₂O₃-CB、PPy-CB)的组成成分;利用 X 射线光电能谱(XPS)分析不同制备阶段碳纤维表面的元素组成。

1.4 微生物燃料电池的构建及电化学性能测试

利用双室型 MFC 装置对碳刷电极的性能进行评价。双室型 MFC 反应器材质为硼硅玻璃,整体呈 H 型,阴阳极电极材料均为碳纤维刷。阳极室和阴极室内分别装入 100 mL 的阳极基础培养液和

50 mmol/L 铁氰化钾的磷酸盐缓冲溶液,用质子交换膜隔开两室。接种前,将塑料垫片等材料在紫外灯下灭菌 1 h。其余部分均置于灭菌锅 121℃ 下灭菌 30 min。

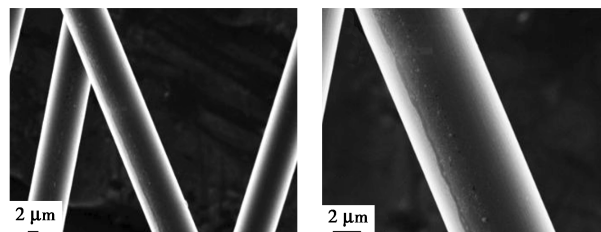
双室型 MFC 以间歇式运行,运行期间需要定期更换阳极液。以 *Shewanella putrefaciens* (ATCC BAA-1097) 为接种源启动 MFC。将菌液离心清洗后用无菌注射器注入 MFC 阳极室。每次接种后,阳极都持续通入高纯氮气 30 min,以保持阳极室内的厌氧环境。启动期间,需定期加入接种液。启动成功后,只需定期更换阳极基础液,不再注入新的菌液。阴阳极之间用 1 000 Ω 的电阻连接,用多通道数据采集系统记录电池输出电压。

利用 2273 电化学工作站测试电极的电化学性能,所有的电化学测试均使用三电极体系,其中 MFC 阳极为工作电极、Pt/Nb 丝为辅助电极、Ag/AgCl 电极为参比电极。电化学阻抗谱(EIS)测量频率范围为 10⁵ ~ 10⁻² Hz,施加的扰动为 10 mV。在 -0.8 ~ 0.2 V(vs. Ag/AgCl) 之间以 5 mV/s 的扫描速率进行循环伏安(CV)测试。

2 实验结果与讨论

2.1 改性碳刷的表征

利用 FESEM 对碳纤维刷改性前后的表面微观形貌进行观察,结果如图 1 所示。从图 1(a) 和图 1(b) 中可以看出,原始碳纤维丝的表面非常光滑,其直径在 5 μm 左右。从图 1(c) 和图 1(d) 中可以看出,经过水热反应后,碳纤维表面覆盖了一层致密的纺锤状 Fe₂O₃ 纳米颗粒。随后,将浓盐酸加入到含有吡咯单体的混合溶液中,碳纤维表面的氧化铁被盐酸溶解后生成大量的 Fe³⁺。Fe³⁺ 诱导碳纤维附近的吡咯单体聚合形成聚吡咯。从图 1(e) 和图 1(f) 中可以清楚地看到,碳纤维表面的 Fe₂O₃ 沉积物消失并生成了一层平整的聚吡咯薄膜。聚吡咯具有优异的生物相容性,有利于产电微生物在电极表面的附着和繁殖。



(a) CB(×2 K)

(b) CB(×5 K)

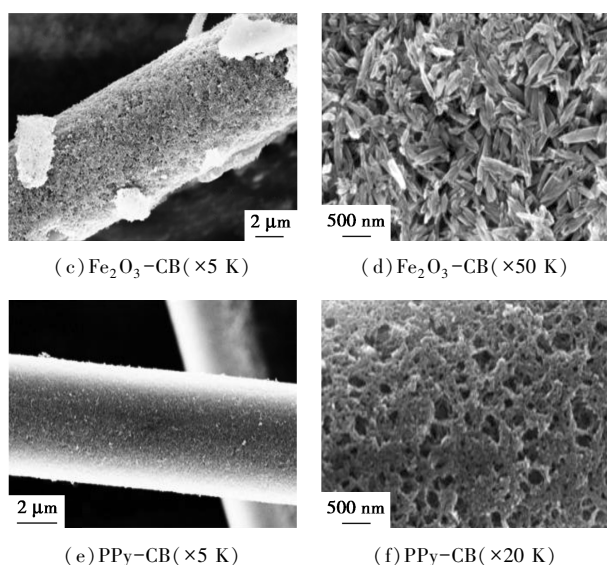
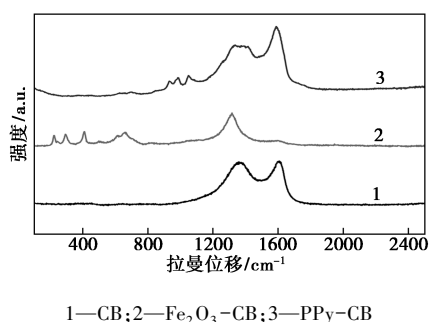


图 1 碳纤维刷在不同制备阶段的表面微观形貌

碳刷电极在不同制备阶段的拉曼光谱如图 2 所示。由图 2 中可以看出, CB 的拉曼光谱出现了碳材料的 2 个特征峰: 1 360 cm^{-1} 和 1 610 cm^{-1} 分别为碳材料的 D 峰和 G 峰^[7]。Fe₂O₃-CB 在 224、293、411、498、614 cm^{-1} 和 1 317 cm^{-1} 处出现 α -Fe₂O₃ 的特征峰^[8], 而碳材料的特征峰消失。表明经过水热反应后碳纤维表面覆盖了一层 α -Fe₂O₃。而再经过原位聚合后, 所有归属于 α -Fe₂O₃ 的特征峰消失, 出现了聚吡咯的特征峰。其中 1 589 cm^{-1} 和 1 360 cm^{-1} 处分别为 C=C 的伸缩振动峰和聚吡咯的环形伸缩振动峰^[9]。通过拉曼光谱分析表明, 经过水热合成和原位聚合反应后, 成功地在碳纤维刷表面沉积了一层聚吡咯。



1—CB; 2—Fe₂O₃-CB; 3—PPy-CB

图 2 碳纤维刷在不同制备阶段的拉曼光谱图

利用 XPS 对碳纤维在不同制备阶段的表面化学成分进行分析, 结果如图 3 和表 1 所示。由图 3 中可以看出, CB 和 PPy-CB 表面都以 C、N 和 O 3 种元素为主。经过聚吡咯修饰后, 碳纤维表面的 N 质量分数显著增加, O 质量分数显著降低, C 质量分数略有增加。由表 1 中可以看出, PPy-CB 表面的

N/C 值为 0.189, 而 CB 表面的 N/C 值为 0.074。与原始 CB 相比, 经过聚吡咯修饰后, 电极表面的 N 质量分数显著增多。氮元素的掺杂能够改善碳材料的生物相容性, 有利于产电微生物的粘附, 进而提高电极表面的生物量并且降低产电微生物与电极之间的电荷转移电阻^[10]。

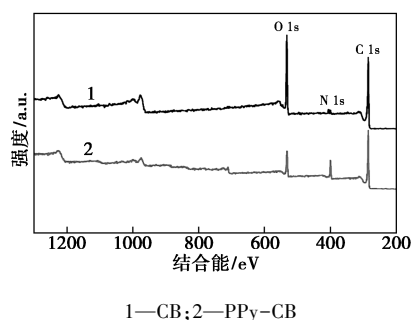
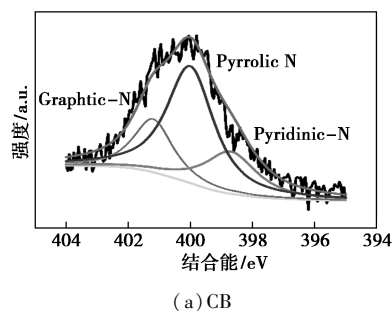


图 3 不同制备阶段碳纤维刷的 XPS 全谱

表 1 不同制备阶段碳纤维刷表面元素的质量分数

	w(C)/%	w(O)/%	w(N)/%
CB	68.57	26.36	5.07
PPy-CB	71.76	14.67	13.57

对改性前后碳刷表面含氮官能团的变化进行分析, 结果如图 4 所示。从图 4 中可以看出, 在 398.5、400.1 eV 和 401.3 eV 附近出现 3 个明显的特征峰, 分别对应 pyridinic-N、pyrrolic-N 和 graphitic-N。生长了聚吡咯的碳纤维的 N 1s 高分辨谱图上只在 398.5 eV 和 400.1 eV 处出现特征峰, 分别对应 pyridinic-N 和 pyrrolic-N。研究表明, 吡啉氮有利于微生物的附着, 而石墨化氮能够增强材料的导电性能, 降低电子在电极内部传输的阻碍^[6]。CB 中 pyridinic-N、pyrrolic-N 和 graphitic-N 的质量分数分别为 0.68%、3.14% 和 1.26%。经过聚吡咯修饰后, 碳纤维表面 pyridinic-N 的质量分数增加至 2.4%, 而 graphitic-N 从材料表面消失。与原始 CB 相比, PPy-CB 中的 graphitic-N 质量分数降低会导致材料导电性能变差, 但是聚吡咯上含氮



(a) CB

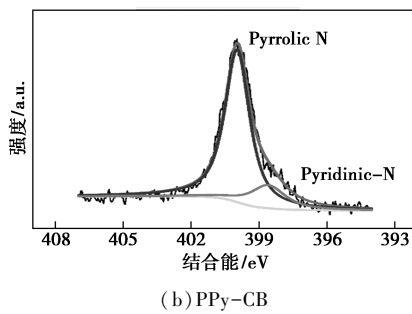


图 4 CB 和 PPy-CB 的 N 1s 高分辨谱图

官能团的增多能够显著提高电极的生物相容性。因此,聚吡咯修饰的碳刷电极展现出更加优异的产电性能。

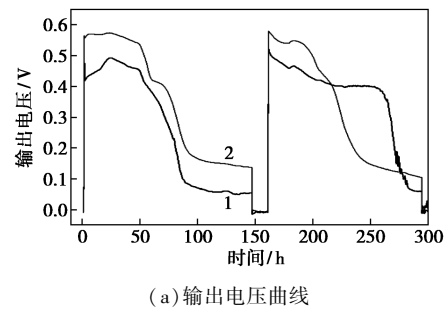
阳极的表面电荷性质对产电微生物的附着行为有着直接影响。CB 和 PPy-CB 在 pH=7.2 缓冲溶液中的 Zeta 电位如表 2 所示。由表 2 中可以看出, CB 和 PPy-CB 在 pH=7.2 的缓冲溶液中的 Zeta 电位分别为 -31.67 mV 和 -7.37 mV。与原始碳纤维相比, PPy-CB 表面所带负电荷的量显著降低,从而与带负电的产电微生物之间的静电斥力显著减小,更有利于产电微生物的附着。

表 2 CB 和 PPy-CB 在 pH=7.2 缓冲溶液中的

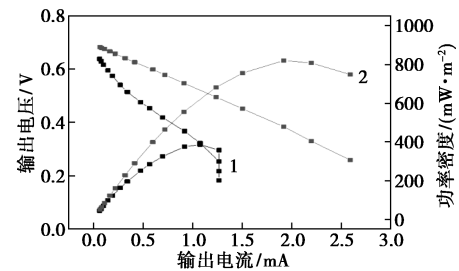
	Zeta 电位			
	样品 1	样品 2	样品 3	平均值
CB	-32.90	-32.00	-30.10	-31.66670
PPy-CB	-7.71	-7.13	-7.28	-7.37333

2.2 改性碳刷的产电性能分析

将 CB 和 PPy-CB 分别安装在 MFC 中,记为 CB-MFC 和 PPy-CB-MFC。所有的 MFC 装置均能在短时间内达到稳定的输出电压。具有不同阳极 MFC 的稳定输出电压、极化曲线和功率密度曲线如图 5 所示。由图 5(a) 中可以看出, CB-MFC 和 PPy-CB-MFC 的最大稳定输出电压分别可以达到 0.50 V 和 0.58 V,以改性碳刷为阳极的 MFC 表现出更优异的产电性能, PPy-CB-MFC 的最大输出电压比 CB-MFC 提高了近 16%。由图 5(b) 中可以看出,裸碳刷表现出较差的抗极化性能。随着电流密度的增加, CB-MFC 的输出电压迅速降低。尤其是在高电流密度区域, CB-MFC 的输出电压呈现急剧下降的趋势,这与配备了 PPy-CB 的 MFC 有很大不同。 PPy-CB-MFC 的最大功率密度达到 820 mW/m²,与 CB-MFC (386 mW/m²) 相比提高了近 112%,展现出了更优异的产电性能。



(a) 输出电压曲线

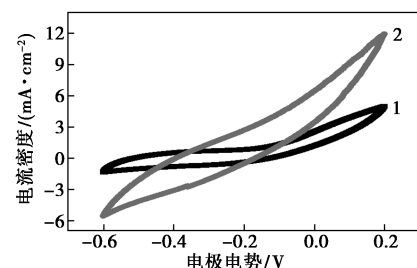


(b) 极化曲线和功率密度曲线

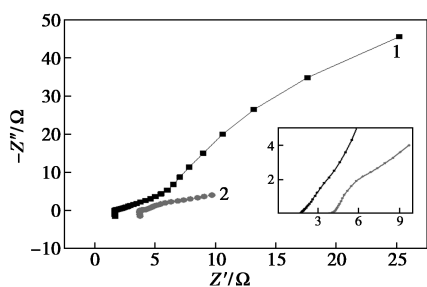
1—CB; 2—PPy-CB

图 5 CB-MFC 和 PPy-CB-MFC 稳定运行后的输出电压曲线、极化曲线和功率密度曲线

利用 CV 对不同阳极表面形成的生物膜进行催化性能分析,结果如图 6 所示。由图 6(a) 中可以看出, CB 和 PPy-CB 均出现了产电微生物催化氧化乳酸产生的氧化还原峰。 PPy-CB (11.9 mA/cm²) 的峰值电流密度是 CB (4.9 mA/cm²) 峰值电流密度的 2.43 倍,表明 PPy-CB 表面的产电生物膜具有更加优异的电催化活性。进一步利用 EIS 评估了产电生物膜与阳极之间的电子转移效率。不同生物阳极的电化学阻抗谱如图 6(b) 所示。 EIS 曲线中高频区的圆弧直径对应了产电微生物与电极之间的电荷转移电阻 (R_{ct}) 的大小。可以看出,产电微生物与 PPy-CB 电极之间的电荷转移电阻显著低于 CB 电极。利用 Zsimp 软件对 EIS 数据进行拟合。结果表明, PPy-CB 的电荷转移电阻为 6.29 $\Omega \cdot \text{cm}^2$,与 CB 电极 (83.47 $\Omega \cdot \text{cm}^2$) 相比降低了近 83%。这主要是由于 PPy-CB 电极具有更加优异的生物相容性,表面形成了电化学活性良好的产电生物膜,显著降低



(a) CV 曲线



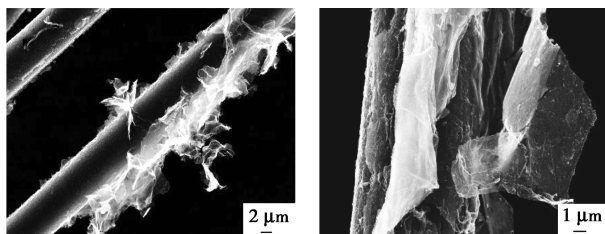
(b) EIS 曲线

1—CB; 2—PPy-CB

图 6 CB 和 PPy-CB 生物阳极的 CV 和 EIS 曲线
了与电极之间的电荷转移电阻, 展现出更优异的电
催化活性。

3 掺杂石墨烯的聚吡咯基改性碳刷电极的性能研究

为了进一步增大碳纤维的表面积、表面粗糙度以及导电性能, 在吡咯原位聚合过程中, 采用 2 mg/mL 的氧化石墨烯水溶液为反应介质。在聚合反应过程中, 吡咯携带着大量的氧化石墨烯纳米片沉积在碳纤维表面, 掺杂石墨烯的聚吡咯基碳纤维表面微观形貌如图 7 所示。由图 7 可见, 石墨烯片紧紧地包覆在碳纤维表面。



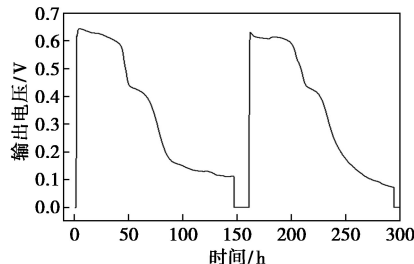
(a) rGO-PPy-CB ($\times 2\text{ K}$)

(b) rGO-PPy-CB ($\times 5\text{ K}$)

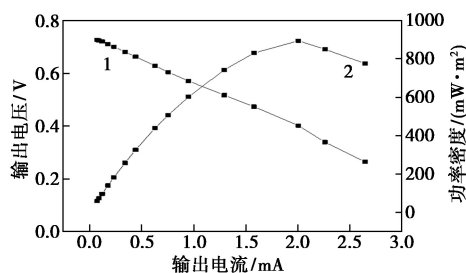
图 7 掺杂石墨烯的聚吡咯基碳纤维表面微观形貌

掺杂石墨烯的聚吡咯基改性碳刷电极的产电性能如图 8 所示。由图 8 中可以看出, 掺杂了石墨烯的聚吡咯基碳刷电极的最大稳定输出电压达到 0.62 V, 与 CB-MFC 和 PPy-CB-MFC 相比分别提高了近 24% 和 7%; 最大输出功率达到 900 mW/m² 左右, 相比 CB-MFC 和 PPy-CB-MFC 分别提高了近 133% 和 9.7%。与 CB 和 PPy-CB 相比, 掺杂了石墨烯的聚吡咯基碳刷的产电性能得到进一步的提升。聚吡咯能够提高碳纤维表面的生物相容性, 掺杂了石墨烯后进一步增大了碳纤维的比表面积和导电性能。在聚吡咯和石墨烯的协同作用下, 碳纤维表面的生物相容性、比表面积以及导电性能都得到

显著提升。



(a) 输出电压曲线



(b) 极化曲线和功率密度曲线

1—极化曲线; 2—功率密度曲线

图 8 掺杂石墨烯的聚吡咯基改性碳刷电极的产电性能

4 结论

(1) 利用化学原位聚合的方法在碳纤维表面引入聚吡咯薄膜, 显著提高了电极表面的生物相容性, 有利于产电微生物的附着。

(2) 将石墨烯引入到碳纤维表面, 增大电极的比表面积和导电性能, 为产电微生物提供更多的附着位点, 同时降低了产电微生物与电极之间的电荷转移电阻。

(3) 在聚吡咯和石墨烯的协同作用下, 碳纤维的生物相容性、比表面积和导电性能得到提升, 微生物燃料电池的最大输出电压和最大输出功率密度分别为 0.62 V 和 900 mW/m², 与未改性碳刷相比分别提高了近 24% 和 133%。

参考文献

- [1] Palanisamy G, Jung H Y, Sadhasivam T, et al. A comprehensive review on microbial fuel cell technologies: Processes, utilization, and advanced developments in electrodes and membranes[J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 221: 598-621.
- [2] Logan B, Cheng S, 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.
- [3] Feng Y, 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.

(下转第 195 页)

3 结论

(1) 采用新型煅烧法成功制备了分级多孔结构 NiO/Ni 纳米复合材料。该方法可以显著降低后续的热处理温度,从而大幅降低纳米材料制备的能耗,为纳米材料的制备提供了新思路。

(2) 随着冷冻温度的下降,材料的晶粒尺寸先减小后增大,比表面积先增大后减小。结构纳米化可以提高比表面积、减小极化、增大电容量,从而提高锂离子电池的电化学性能。

(3) 当设置冷冻温度为 -20°C 时,所制得的 NiO/Ni 纳米复合材料表现出优异的电化学性能, 0.1C 放电比容量为 $983\text{ mA}\cdot\text{h/g}$,首次库伦效率高达 86% 。

参考文献

- [1] Jadhav H S, Rai A K, Lee J Y, *et al.* Enhanced electrochemical performance of flower-like Co_3O_4 as an anode material for high performance lithium-ion batteries [J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 146: 270-277.
- [2] Reddy M V, Subba Rao G V, Chowdari B V R. Metal oxides and oxysalts as anode materials for Li-ion batteries [J]. *Chemical Reviews*, 2013, 113(7): 5364-5457.
- [3] Liang C, Gao M, Pan H, *et al.* Lithium alloys and metal oxides as high-capacity anode materials for lithium-ion batteries [J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2013, 575: 246-256.
- [4] Hao S, Zhang B, Ball S, *et al.* Porous and hollow NiO microspheres for high capacity and long-life anode materials of Li-ion batteries [J]. *Materials & Design*, 2016, 92: 160-165.
- [5] Zhang J J, Yu A S. Nanostructured transition metal oxides as advanced anodes for lithium-ion batteries [J]. *Science Bulletin*, 2015, 60(9): 823-838.
- [6] Zhang W J. A review of the electrochemical performance of alloy anodes for lithium-ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196(1): 13-24.
- [7] Khalaji A D, Soleymanifard M, Jarosova M, *et al.* Synthesis, charac-

terization, and antibacterial activity of copper(II) oxide nanoparticles prepared by thermal decomposition [J]. *Journal of Surface Investigation X-ray Synchrotron and Neutron Techniques*, 2020, 14(5): 961-964.

- [8] Wang C Z, Zhao Y J, Su D Z, *et al.* Synthesis of NiO nanooctahedron aggregates as high-performance anode materials for lithium ion batteries [J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 231(20): 272-278.
- [9] Sun W P, Rui X H, Zhu J X, *et al.* Ultrathin nickel oxide nanosheets for enhanced sodium and lithium storage [J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 274(15): 755-761.
- [10] Zhang L P, Mu J C, Wang Z, *et al.* One-pot synthesis of NiO/C composite nanoparticles as anode materials for lithium ion batteries [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 671(25): 60-65.
- [11] Liu X G, OR S W, Jin C G, *et al.* NiO/C nanocapsules with onion-like carbon shell as anode material for lithium ion batteries [J]. *Carbon*, 2013, 60: 215-220.
- [12] 南变娣, 靳长清, 张弛, 等. 氧化镍基锂离子电池负极材料研究进展 [J]. *现代化工*, 2021, 26(5): 20-23, 29.
- [13] Sun X L, Si W P, Liu X H, *et al.* Multifunctional Ni/NiO hybrid nanomembranes as anode materials for high rate Li-ion batteries [J]. *Nano Energy*, 2014, 9: 168-175.
- [14] Tang J, Ni S B, Chen Q C, *et al.* The electrochemical performance of NiO nanowalls/Ni anode in half-cell and full-cell sodium ion batteries [J]. *Materials Letters*, 2017, 195(15): 127-130.
- [15] Elizabeth I, Nair A K, Sing B P, *et al.* Multifunctional Ni-NiO-CNT composite as high performing free standing anode for Li ion batteries and advanced electro catalyst for oxygen evolution reaction [J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 230(10): 98-105.
- [16] Wen Wei, Wu Jinming, Cao Minhua. NiO/Ni powders with effective architectures as anode materials in Li-ion batteries [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2013, 1: 3881-3885.
- [17] 郑素枚, 张腾, 张小青. 冷冻煅烧法制备 NiO/Ni 复合材料及电容性能研究 [J]. *电子元件与材料*, 2020, 39(4): 34-38.
- [18] Poizat P, Laruelle S, Grugeon S, *et al.* ChemInform abstract: Nano-sized transition-metal oxides as negative-electrode materials for lithium-ion batteries [J]. *Nature*, 2000, 407: 496-499.
- [19] Li X J, Fan L L, Li X F, *et al.* Enhanced anode performance of flower-like NiO/RGO nanocomposites for lithium ion batteries [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2018, 217(15): 547-552. ■

(上接第 190 页)

- [4] Zhao N, Ma Z, Song H, *et al.* Polyaniline/reduced graphene oxide-modified carbon fiber brush anode for high-performance microbial fuel cells [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43(37): 17867-17872.
- [5] Xie Y, Ma Z, Song H, *et al.* Improving the performance of microbial fuel cells by reducing the inherent resistivity of carbon fiber brush anodes [J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 348(30): 193-200.
- [6] Zhao N, Ma Z, Song H, *et al.* Enhancement of bioelectricity generation by synergistic modification of vertical carbon nanotubes/polypyrrole for the carbon fibers anode in microbial fuel cell [J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 296: 69-74.
- [7] Li X, Hu M, Zeng L, *et al.* Co-modified MoO_2 nanoparticles highly

dispersed on N-doped carbon nanorods as anode electrocatalyst of microbial fuel cells [J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2019, 145: 111727.

- [8] De Faria D L A, Venâncio Silva S, De Oliveira M T. Raman microspectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides [J]. *Journal of Raman Spectroscopy*, 1997, 28(11): 873-878.
- [9] Chen F, Shi G, Fu M, *et al.* Raman spectroscopic evidence of thickness dependence of the doping level of electrochemically deposited polypyrrole film [J]. *Synthetic Metals*, 2003, 132(2): 125-132.
- [10] Wang X, Cheng S, Feng Y, *et al.* Use of carbon mesh anodes and the effect of different pretreatment methods on power production in microbial fuel cells [J]. *Environmental science & Technology*, 2009, 43(17): 6870-6874. ■