

光催化耦合微生物燃料电池 协同处理废水的研究进展

苟珍珠^{1,2*}, 郑道会¹, 罗发文¹

(1. 重庆工商大学环境与资源学院, 重庆 400060; 2. 重庆大学环境与生态学院, 重庆 400044)

摘要:光催化耦合微生物燃料电池(MFC)协同处理废水兼具光催化及 MFC 双重优点,比单一光催化或 MFC 更具有优势,可实现去除污染物并同步产电,将为环境污染和能源危机问题提供持续可靠的解决方案。综述了光催化耦合 MFC 降解污染物机理、在污染物处理方面的应用对比、面临的技术挑战及未来展望。

关键词:光催化;微生物燃料电池;协同处理;废水;产电

中图分类号:X131;X703.1

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2023)S1-0101-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.S1.021

Research progress on synergistic treatment of wastewater by a coupled photocatalytic-microbial fuel cell system

GOU Zhen-qiong^{1,2*}, ZHENG Dao-hui¹, LUO Fa-wen¹

(1. College of Environment and Resources, Chongqing Technology and Business University, Chongqing 400060, China;

2. College of Environment and Ecology, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

Abstract: Synergistic treatment of wastewater by a coupled photocatalytic-microbial fuel cell (MFC) system has the advantages of both photocatalysis and microbial fuel cell, through which pollutants can be effectively removed and the electricity can be synchronously generated. It is believed that in the near future, this route will provide a sustainable and reliable solution for environmental pollution and energy crisis. In this review, the mechanism of pollutant degradation by the photocatalytic coupled MFC system is expounded, the applications of the system in pollutant treatment are compared, the technical challenges faced are reviewed, and the future research is prospected.

Key words: photocatalysis; microbial fuel cell; synergistic treatment; wastewater; electrogenesis

随着工业化与城市化进程的加快,环境污染问题日趋严重,除能源危机外,环境污染的控制也是许多国家亟待解决的问题^[1]。电镀废水、制革废水等工业废水中常含有重金属、有机物、氰化物、氮、磷、颗粒污染物等,毒性高、作用周期长、难以去除且易通过食物链富集进而威胁生态环境和人类健康^[2-3]。为保障家庭供水和防止传染病,水污染的处理是亟待解决的问题^[1,4]。目前废水处理的方法主要有物理化学法^[5-6],如化学沉淀、电解还原法、离子交换^[7]、活性炭吸附、膜分离等^[8-10],但这些方法往往成本高、不可持续或易造成二次污染。因此,开发一种可持续、高效且绿色环保的废水处理技术成为研究者关注的热点^[11-12]。

微生物燃料电池(MFC)是同步实现废水处理和生产能源两种效能的绿色水污染治理技术^[13-15],但 MFC 目前仍面临两大难题:①较低的输出功率难以实现大规模工业化生产;②较高的运行成本等限

制了该技术的推广应用。光催化降解废水中污染的研究也很多,例如张雷等^[16]合成了 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2-\text{Ru}$ 复合光催化剂,成功实现了对磺胺甲噁唑药物废水的降解,研究发现所制备的 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2-\text{Ru}$ 复合光催化剂展示出优异的光催化降解磺胺甲噁唑药物的性能,在可见光下照射 75 min,降解率可达到 95.1%,相较于纯的 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$ 和 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 催化剂,其降解率分别提高了 36.9% 和 25.3%。

光催化耦合 MFC 协同作用处理废水和生成清洁能源,综合利用了二者的优势,展现出广阔的应用前景。Li 等^[17]探讨了光催化耦合 MFC 对 Cr^{6+} 的还原,发现 22 h 后,在光照条件下 Cr^{6+} 被还原了 88%,比无光条件下提高了 23%;同时还发现经阳极室接种微生物的装置处理 26 h 后对 Cr^{6+} 的还原率达到 97%,比未接种微生物的装置还原率提高了 79%。张红锐等^[18]将光催化和 MFC 进行耦合,能够有效提升对 Cu-EDTA 的破络合效率。该耦合系统可以

收稿日期:2023-01-31;修回日期:2023-03-23

作者简介:苟珍珠(1990-),女,博士生,助理研究员,研究方向为光电催化与能源转化,通讯联系人,Dorisgzq@163.com。

通过 PEC 内部电场迁移作用,进一步去除 Cu^{2+} , 反应 4 h 后 Cu^{2+} 的去除率达到了 36.87%。

本文综述了光催化耦合 MFC 降解污染物机理、目前在污染物处理方面的应用对比、面临的技术挑战及未来展望等。

1 光催化耦合 MFC 降解污染物机理

光催化耦合 MFC 兼具光能与微生物代谢反应机制,在实现降解污染物的同时产电,以光催化阴极-生物阳极 MFC 为例,该耦合体系的机理如图 1 所示^[19]。在阳极室,生物阳极释放质子和电子,质子可通过电解质透过膜被输送到阴极,而电子可以通过外部电路传递到阴极。阴极室内,光照射下,阴极表面产生光生电子和光生空穴,产生的空穴极易与阳极传输过来的电子结合,光生空穴优先与阳极电子结合形成电流,而光生电子则迁移至阴极表面的催化位点参与污染物的还原,从而保证了光生电子和空穴的有效分离,同时阴极性能的改善也提升了阳极电活性微生物的产电性能。Zhang 等^[20]以生物阳极耦合 BGA 光电阴极即 3D 石墨烯气凝胶复合 BiOCl 制备的光催化材料 3D BiOCl/RGO 处理土霉素(OTC)和甲基橙(MO),深入探究了其降解污染物的机制。在生物阳极,电活性微生物氧化乙酸钠和 OTC 产生电子、质子和二氧化碳[式(1)和式(2)],同时,电子和质子分别通过外部电路和质子交换膜到达阴极;在光催化阴极,活性光催化剂 BiOCl 在光照下被激发并产生光生电子和空穴[式(3)]。基于 BGA 中石墨烯优异的导电性,电子迅速转入石墨烯片层,避免了光生电子与空穴的复合,此外,阳极的电位偏压促进了光生空穴与阳极电子的优先结合[式(4)],进一步增强了光生电子与空穴的分离效果。同时,空穴还能够氧化水形成羟基自由基($\cdot\text{OH}$) [式(5)],两者共同作用进一步降解

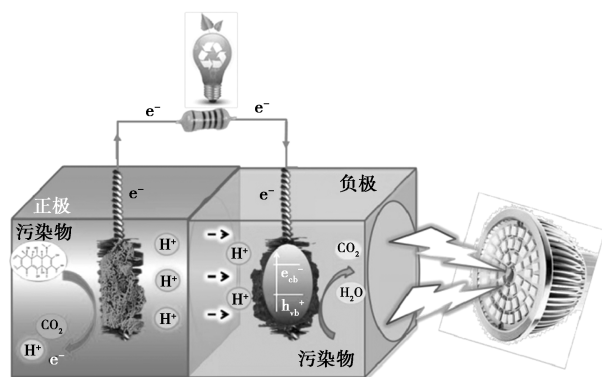
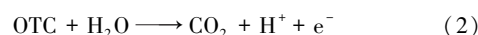
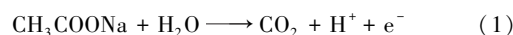


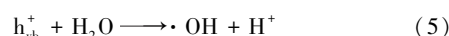
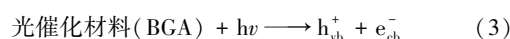
图 1 光催化阴极-生物阳极耦合体系

MO。MO 在阴极被降解的 3 种可能途径为:①阳极产生的过量电子可直接还原 MO 并打开偶氮键[式(6)];②光生质子和电子降解 MO,尤其是降解中间产物[式(7)];③空穴和羟基自由基参与降解[式(8)和式(9)]。

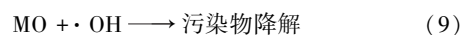
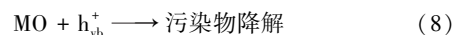
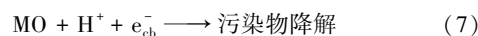
阳极反应:



阴极反应:



阴极降解 MO 的 3 种可能途径:



2 目前在污染物去除方面的应用

光催化耦合 MFC 兼具光催化及 MFC 双重优点,引起了越来越多学者的关注和探究。冯宇杰^[21]构建了光催化耦合 MFC 体系,并与传统的 MFC 对比,研究了其对两种典型广谱抗菌类抗生素甲硝唑(MNZ)和甲氧苄啶(TMP)的降解效率,发现耦合后的体系对两种抗生素的降解率高达 99%,远高于 MFC 体系在相同处理时间内的降解率(MNZ 77%、TMP 96%)。此外,还考察了两个体系的电子传递效能,耦合体系的最大电流是 MFC 的 1.2 倍。张田^[22]研究了光催化耦合 MFC 体系对 Cu-EDTA 的降解效果,发现耦合体系在 4 h 内 Cu-EDTA 的去除率达到 51.3%,比未耦合(21.64%)时提高了 1.3 倍。Wang 等^[23]也将好氧单室 MFC 及光催化耦合,考察了其对邻氯苯酚(2-CP)的协同降解效果,研究发现耦合体系对 2-CP 的降解率明显提高,8 h 内耦合体系对 2-CP 的去除效率为 67.1%,远高于未耦合的 MFC(20%左右)。部分光催化耦合 MFC 处理废水污染物对比见表 1。查阅近 5 年的文献,结合表 1 可知,光催化耦合 MFC 协同处理废水无论处理效果和产电能力均优于单一的 MFC 和光催化体系,但目前关于光催化耦合 MFC 的应用还处于起步阶段,需要进一步提高研究的广度和深度。从现阶段来讲,光催化耦合 MFC 协同处理废水主要存在以下不足:①处理对象多为一些较为单一的污染物,例如一种或两种抗生素、重金属或酚类等,而废水是一个

表1 部分光催化耦合MFC处理废水污染物对比

光催化材料	处理对象	处理效果
TiO ₂ 粉末附着于镍网表面形成负载型网状光催化材料	MNZ 和 TMP	耦合后的体系对两种抗生素的降解率高达 99%, 远高于未耦合体系在相同处理时间内的降解率(MNZ 77%、TMP 96%); 此外, 还考察了两个体系的电子传递效能, 耦合体系的最大电流是 MFC 的 1.2 倍 ^[21]
银掺杂对 TiO ₂ 纳米管进行改性	Cu-EDTA	耦合体系在 4 h 内 Cu-EDTA 的去除率达到 51.3%, 比未耦合(21.64%)时提高了 1.3 倍 ^[22]
mpg-C ₃ N ₄	2,4,6-三氯苯酚(TCP)	耦合体系 10 h 内 TCP 的去除率达 79.3%, 远高于未耦合的 MFC(66.0%)和仅光催化(56.1%) ^[24]
CuO-g-C ₃ N ₄	邻苯二甲酸二甲酯(DMP)	耦合体系总去除率约为 95%, 远高于单一的 MFC(~62%) ^[25]
3D BiOCl/RGO 气凝胶复合光催化材料	OTC 和 MO	与单独的 MFC 体系[(455.36±7.18) mV 和(1.88±0.09) W/m ³]相比, 耦合体系具有更优异的产电性能[(696.51±5.27) mV 和(7.33±0.23) W/m ³]; 同时在实现阳极 OTC 去除率为 98.93%±0.15% 的同时, 阴极 MO(40 mg/L, pH=3) 的降解率可达 97.28%±0.64%
N-TiO ₂	TCP	耦合体系在 130 d 发电量稳定在 350 mV, 50 mg/L 的 TCP 经 72 h 可完全降解, 降解速率是单一 MFC 的 1.8 倍 ^[26]
Ni/氮化物	氯霉素(CAP)	耦合体系 36 h 内降解率达 82.62%, 产电性能比 MFC 提高 56.06% ^[27]
TiO ₂	邻氯苯酚	耦合体系对邻氯苯酚的处理效率为 76.2%, 远高于单一 MFC(19.33%)和光催化(49.23%) ^[28]
超薄 Ti ₃ C ₂ 纳米片	Cr(VI)	耦合体系 72 h 内对 Cr(VI) 的去除率为 72.84%, 远高于传统的 MFC(约 60%); 产电最大功率 702.67 mW/m ² , 比传统的 MFC(495.02 mW/m ²) 高 41.95% ^[29]
g-C ₃ N ₄ /ZnO/Bi ₄ O ₅ Br ₂ (ZB-3)	罗丹明(RhB)和四环素(TC)	耦合体系对 RhB 和 TC 的降解率分别达 93%和 82% ^[30]
Ag ₃ PO ₄	亚甲基蓝	光催化协同 MFC 体系的降解效率、产电功率密度和矿化能力均高于单一 MFC 和光催化体系, 耦合体系的化学需氧量(COD)和总有机碳(TOC)的去除率分别高达 83.21%和 72.47% ^[31]

很复杂的污染系统, 里面污染物种类繁多, 需要解决同时去除废水中多种污染物并获得高效产电能力的问题; ②光催化阴极材料种类较少; ③在光催化的同时如何避免微生物不受到影响也是一个需要探究和解决的问题。

3 结论

光催化耦合 MFC 协同处理废水, 兼具光催化及 MFC 双重优点, 其污染物去除能力和产电能力均比单一光催化或 MFC 更具有优势, 相信未来将为解决环境污染和能源危机问题提供持续可靠的解决方案。但目前相关研究较少, 采用的光催化型阴极材料较单一, 对生物阳极室的研究较缺乏, 很多探究仅限于实验室小规模, 实现工业化应用还很遥远。为实现光催化耦合 MFC 高效处理污染物和产电, 未来可以从以下几方面进行深入探究:

(1) 新型高效阴阳极材料的开发, 如光催化材料的应用和改性, 对阳极微生物进行更深入的研究, 利用诱变、基因工程等技术筛选出更优微生物, 提高产电效率和污染物去除能力。

(2) 尝试更多高效的耦合方式, 实现同时去除废水中多种污染物并高效产电。

(3) 深入探究光催化耦合 MFC 的污染物去除和产电机理, 为解决环境污染和能源危机贡献更大的力量。

参考文献

- [1] Choudhury P, Uday U S P, Mahata N, et al. Performance improvement of microbial fuel cells for waste water treatment along with value addition: A review on past achievements and recent perspectives[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2017, 79:372-389.
- [2] Jiang Z G, Xu N, Liu B X, et al. Metal concentrations and risk as-

- assessment in water, sediment and economic fish species with various habitat preferences and trophic guilds from Lake Caizi, Southeast China[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2018, 157(8): 1-8.
- [3] 蒋芳, 雷婷, 李声剑, 等. 聚合物吸附剂的制备及在水体重金属污染净化应用中的研究进展[J]. *材料导报*, 2019, 33(Z2): 526-532.
- [4] Hu P J, Ouyang Y N, Wu L H, *et al.* Effects of water management on arsenic and cadmium speciation and accumulation in an upland rice cultivar[J]. *Journal of Environmental Science*, 2015, 27: 225-231.
- [5] Agnello A C, Bagard M, Van Hullebusch E D, *et al.* Comparative bioremediation of heavy metals and petroleum hydrocarbons co-contaminated soil by natural attenuation, phytoremediation, bioaugmentation and bioaugmentation-assisted phytoremediation[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 563/564: 693-703.
- [6] Vigliotta G, Matrella S, Cicatelli A, *et al.* Effects of heavy metals and chelants on phytoremediation capacity and on rhizobacterial communities of maize[J]. *Journal of Environmental Management*, 2016, 179: 93-102.
- [7] Alyuz B, Veli S. Kinetics and equilibrium studies for the removal of nickel and zinc from aqueous solutions by ion exchange resins[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 167(1/2/3): 482-488.
- [8] Shafaei A, Ashtiani F Z, Kaghazchi T. Equilibrium studies of the sorption of Hg(II) ions onto chitosan[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2007, 133(1/2/3): 311-316.
- [9] Wang Y H, Lin S H, Juang R S. Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using various low-cost adsorbents[J]. *J Hazard Mater*, 2003, 102(2/3): 291-302.
- [10] Kurniawan T A, Chan G Y S, Lo W H, *et al.* Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2006, 118(1/2): 83-98.
- [11] 黄强. 植物-微生物联合修复重金属污染废水的研究[J]. *化学与生物工程*, 2022, 39(8): 55-58, 67.
- [12] 陈伟光, 盛光遥, 张子岚, 等. 生物炭协同微生物处理重金属废水研究进展[J]. *工业水处理*, 2021, 41(6): 127-133.
- [13] Elmekawy A, Hegab H M, Losic D, *et al.* Applications of graphene in microbial fuel cells: The gap between promise and reality[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017, 72: 1389-1403.
- [14] He L, Du P, Chen Y Z, *et al.* Advances in microbial fuel cells for wastewater treatment[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017, 71: 388-403.
- [15] Qin M, Hynes E A, Abu-Reesh I M, *et al.* Ammonium removal from synthetic wastewater promoted by current generation and water flux in an osmotic microbial fuel cell[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2017, 149: 856-862.
- [16] 张雷, 李瑞, 樊彩梅. Bi₄O₅Br₂/Ti₃C₂-Ru 复合光催化剂的合成及其对磺胺甲噁唑药物废水降解性能研究[J]. *人工晶体学报*, 2022, 52(7): 1248-1256.
- [17] Li Y, Lu A H, Ding H R, *et al.* Cr(VI) reduction at rutile-catalyzed cathode in microbial fuel cells[J]. *Electrochemistry Communications*, 2009, 11(7): 1496-1499.
- [18] 张红锐, 张田, 隆曦孜, 等. 光催化与微生物燃料电池耦合对 Cu-EDTA 的降解特性[J]. *化工学报*, 2022, 73(5): 2149-2157.
- [19] 张晶. 光催化型微生物燃料电池强化降解抗生素废水性能研究[D]. 新乡: 河南师范大学, 2021.
- [20] Zhang J, Wang Z W, Chu L L, *et al.* Unified photoelectrocatalytic microbial fuel cell harnessing 3D binder-free photocathode for simultaneous power generation and dual pollutant removal[J]. *Journal of Power Sources*, 2021, 481: 229133.
- [21] 冯宇杰. 光催化辅助微生物燃料电池对广谱抗菌类抗生素的降解性能研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2020.
- [22] 张田. 光催化耦合微生物燃料电池对重金属去除的研究[D]. 南京: 东南大学, 2020.
- [23] Wang C Z, Xing Y, Zhu X L, *et al.* Synergistic degradation of o-chlorophenol in aerobic microbial fuel cells with a coupled photocatalytic-bioelectrochemical anode[J]. *Journal of Power Sources*, 2022, 543: 231830.
- [24] Wang X X, Hu J P, Chen Q, *et al.* Synergistic degradation of 2,4,6-trichlorophenol in microbial fuel cells with intimately coupled photocatalytic-electrogenic anode[J]. *Water Research*, 2019, 156: 125-135.
- [25] Sarmin S, Tarek M, Cheng C K, *et al.* Augmentation of microbial fuel cell and photocatalytic polishing technique for the treatment of hazardous dimethyl phthalate containing wastewater[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 415: 125587.
- [26] Zhu Q, Wang X X, Hu J P, *et al.* Efficient degradation of refractory pollutant in a microbial fuel cell with novel hybrid photocatalytic air-cathode: Intimate coupling of microbial and photocatalytic processes[J]. *Bioresource Technology*, 2021, 340: 125717.
- [27] Hu X, Qin J Z, Wang Y B, *et al.* Synergistic degradation Chloramphenicol in photo-electrocatalytic microbial fuel cell over Ni/MXene photocathode[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 628(Pt.B): 327-337.
- [28] Wang C Z, Wu G L, Zhu X L, *et al.* Synergistic degradation for o-chlorophenol and enhancement of power generation by a coupled photocatalytic-microbial fuel cell system[J]. *Chemosphere*, 2022, 293: 133517.
- [29] Yang Q, Bao X, Li Z Y, *et al.* Visible-light-enhanced Cr(VI) reduction and bioelectricity generation at MXene photocathode in photoelectrocatalytic microbial fuel cells[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2022, 45: 102454.
- [30] Yu T T, Liu Q S, Chen G, *et al.* Microbial coupled photocatalytic fuel cell with a double Z-scheme g-C₃N₄/ZnO/Bi₄O₅Br₂ cathode for the degradation of different organic pollutants[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, 47(6): 3781-3790.
- [31] Zou J X, Chang Q H, Yuan Z S, *et al.* The promotion of Ag₃PO₄ photocatalysis on methylene blue removal and electricity generation in microbial fuel cell[J]. *Journal of Power Sources*, 2022, 541: 231697. ■