质子酸掺杂聚苯胺修饰碳毡阳极强化MFCs产电性能

刘雁朋,肖 珊,张 婷*
(中南大学化学化工学院,湖南 长沙 410083)

摘要:采用循环伏安法制备多种质子酸掺杂聚苯胺(PANI)修饰的碳阳极,通过优化制备条件发现以硫酸-植酸混酸为掺杂剂、循环圈数为50圈、扫描速率为20 mV/s时,所得修饰电极性能最佳。该优化条件下制备的电极表面形成了块状、絮状相结合的多孔聚集体结构,有利于产电微生物的附着。电化学测试表明,PANI修饰显著提升了电极的电化学活性和导电性,其构建的微生物燃料电池(MFCs)体系内阻仅为3.4 Ω,电荷转移电阻降至7.7 Ω,最大输出电压达到605 mV,最大输出功率密度(700 mW/m^2)相比空白组提升30%。此时,该MFCs对有机污染物的降解效率达92.6%。

关键词:微生物燃料电池;电极改性;多孔结构;电化学性能;有机废水
中图分类号:X703;TM911.4 **文献标志码**:A **文章编号**:0253-4320(2026)11-0164-07
DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.11.027

Protonic acid-doped polyaniline-modified carbon felt anode for enhancing power generation performance of microbial fuel cells

LIU Yan-peng, *XIAO Shan*, *ZHANG Ting**
(College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Cyclic voltammetry was employed to fabricate carbon felt anodes modified with polyaniline (PANI) doped by various protonic acids. By optimizing the preparation conditions, it was found that the modified electrode exhibited the optimal performance when sulfuric acid-phytic acid (H_2SO_4-PA) mixture was used as the dopant, with 50 cycles and a scan rate of 20 mV/s. Under this optimized condition, a porous aggregate structure combining blocky and flocculent morphologies was formed on the surface of the prepared electrode, which is conducive to the adhesion of electrogenic microorganisms. Electrochemical tests demonstrated that PANI modification significantly enhanced the electrochemical activity and conductivity of the electrode. The microbial fuel cell (MFCs) system constructed with this electrode had an internal resistance of only 3.4 Ω, a charge transfer resistance reduced to 7.7 Ω, a maximum output voltage of 605 mV, and a maximum output power density of 700 mW/m^2, which was 30% higher than that of the blank group. At this time, the MFCs achieved a degradation efficiency of 92.6% for organic pollutants.

Key words: microbial fuel cells; electrode modification; porous structure; electrochemical performance; organic wastewater

在全球能源危机与环境污染日益加剧的双重压力下,开发兼具能源回收与污染治理功能的绿色技术已成为可持续发展的重大需求。微生物燃料电池(Microbial fuel cells,MFCs)作为一种可利用产电微生物降解水中有机污染物产生电能的清洁能源技术,因此备受关注[1]。然而,功率输出低、材料成本高等问题,仍制约其实际工程化应用。阳极作为产电微生物附着、生物膜形成及电子传递的核心位点,其性能直接决定MFCs的功率输出[2]。目前,传统MFCs阳极材料主要有碳纸(Carbon paper,CP)、碳毡(Carbon felt,CF)、碳布(Carbon cloth,CC)等碳基材料,虽具备良好的导电性和稳定性,但由于材料表面的疏水特性和较低的比表面积导致其生物相容性欠佳、产电微生物附着有限[3]。因此,为了提高MFCs的电化学性能,研究者们开始修饰碳基材料阳极表面特性以构建高效的生物-电化学界面。

聚苯胺(Polyaniline,PANI)作为典型的导电聚合物,因合成简便、比表面积大和生物相容性良好等优势常被用于修饰阳极材料[4-5]。但PANI的导电特性高度依赖氧化还原态与掺杂剂调控:本征态和

收稿日期:2026-01-09;**修回日期**:2026-08-13
基金项目:郴州国家可持续发展议程创新示范区建设专项(2022sfq30)
作者简介:刘雁朋(2000-),男,硕士生,研究方向为微生物燃料电池阳极改性材料研究,1583828952@qq.com;张婷(1981-),女,博士,副教授,研究方向为环境与水处理,通讯联系人,zhangting@csu.edu.cn。

完全氧化态 PANI 均不导电,仅中间态具有良好的导电性,且在其合成过程中加入掺杂剂可构建电子传导的导电路径从而提高导电性,以强化 MFCs 中阳极电荷传递效率[6]。为此,研究者们提出了多种该电极修饰方法。早期化学聚合法制备的阳极因其电化学活性的增强使得 MFCs 的最大功率密度显著提升,但存在电极结合力弱、长期运行易脱落的缺陷[7]。原位聚合法虽能强化修饰层的稳定性,促进阳极与产电细菌的相互作用和生物膜形成,却易出现局部团聚导致修饰层厚度不均、氧化还原态分布紊乱[8]。随着电化学技术的发展,电化学聚合法有效克服了上述问题。在 2.5 mA/cm^2 的恒定电流下电聚合苯胺修饰到不锈钢纤维毡上,可显著增加阳极的比表面积并使电池内阻降低超 80%,但该工艺在聚合过程中调控困难、高电流下可能发生过度氧化而导致导电性降低[8]。采用循环伏安法将苯胺电聚合不仅可精准调控聚合过程,而且通过 PANI 修饰可提升阳极亲水性与大孔连通性,构建发达孔隙网络,缩短 MFCs 的启动时间并提升功率密度[9]。

掺杂剂类型对聚合 PANI 的形态调控至关重要。研究证实掺杂剂对纤维结构状 PANI 影响强度依次为磷酸>硫酸>硝酸[10]。并且,质子酸掺杂可显著提升 PANI 室温导电性能[11]。其中,无机酸的酸性较强,能保证苯胺聚合过程中所需的酸性环境使其充分掺杂以提高电导率,而有机酸掺杂主要通过分子结构的空间位阻效应、多点配位的交联作用及阴离子的尺寸效应来调控聚苯胺的微观结构与电化学性能[12]。对比单一质子酸掺杂,复合质子酸掺杂更有利于提高 PANI 的电导率。张宝骞利用原位聚合法在有机酸掺杂 PANI 修饰的电极中引入无机酸后电导率较前者提升了至少 3 倍[13]。刘剑普采用同样的方法进一步在乙酸掺杂 PANI 修饰的电极中引入樟脑磺酸利用其协同作用电导率较前者提升了约 8 倍[14]。然而,掺杂剂对电化学聚合法制备 PANI 修饰电极的制备条件具有多维度影响[15],但目前复合质子酸掺杂剂对电化学聚合法合成的 PANI 在 MFCs 阳极修饰领域中对其制备工艺条件和掺杂剂种类选择尚未有系统的研究。因此,本文系统分析了多种单一质子酸及复合掺杂体系的作用机制,调控电极制备关键参数,探究复合质子酸掺杂对电极电化学活性与导电性的影响规律,以及其在优化材料表面结构、促进产电微生物定殖、提升 MFCs 功率输出与有机废水降解效能方面的作用。

1　实验材料和方法

1.1　材料

氯化钾、氯化铵、二水合磷酸氢二钾、十二水合硫酸氢二钾、铁氰化钾、磷酸氢二钾、磷酸二氢钾、二水氯化钙、氯化钠、氯化镁、酵母提取物、乙酸钠、植酸(Phytic acid,PA)、过氧化氢、苯胺均购自上海麦克林生化科技股份有限公司;HCl、H_2SO_4 和 CF 购自长沙市裕丰化玻器械有限公司;Nafion 117 全氟磺酸质子交换膜购自美国杜邦公司;活性厌氧颗粒购自山东某污水处理厂。

1.2　修饰阳极材料制备

采用循环伏安(Cyclic voltammetry,CV)法在三电极体系中制备聚苯胺/碳毡(PANI/CF)电极。首先将 3 cm×3 cm×0.5 cm CF 电极依次经丙酮浸泡 4 h、1 mol/L 硝酸溶液与质量分数 30%的过氧化氢混合溶液中(体积比 3∶1)浸泡 1 h、去离子水超声清洗 3 次(每次 30 min)后 60℃烘干 12 h 完成预处理。随后搭建以预处理 CF 为工作电极、铂丝电极为对电极、饱和甘汞电极(Saturated calomel electrode,SCE)为参比电极的三电极体系,在 170 mL 含 0.2 mol/L 苯胺单体和 0.2 mol/L 掺杂酸的电解液中采用单因素变量法并结合 CV 和电化学交流阻抗(Electrochemical impedance spectroscopy,EIS)评价性能分步优化工艺参数:(1)在电压窗口范围为 -0.2~1.1 V 条件下,以 20 mV/s 扫描速率循环 50 圈制备 H_2SO_4、HCl、PA、H_2SO_4-PA(体积比 1∶1)、H_2SO_4-HCl 和 HCl-PA 6 种质子酸掺杂的 PANI 修饰电极,经电化学测试确定最优掺杂质子酸;(2)在最优酸体系下,以 20 mV/s 扫描速率分别循环 20、30、40、50、60 圈,经电化学测试确定最优聚合循环圈数;(3)在上述优化条件下,考察 10、20、30 mV/s 扫描速率对 PANI 修饰层的影响,最终确定 PANI/CF 电极的最佳制备工艺。

1.3　MFCs 的组装和运行

本研究采用的装置为 H 型双室反应器,每个室的容积为 120 mL,阳极采用在最优掺杂酸和最佳制备工艺条件下所得的 PANI/CF 电极,阴极采用同尺寸的 CF 电极,2 个电极之间用钛丝连接并外接 1 000 Ω 的电阻。阳极液是化学耗氧量(COD)初始浓度为 7 g/L 的模拟废水(1.26 g/L K_2HPO_4、0.42 g/L KH_2PO_4、0.2 g/L NH_4Cl、0.075 g/L $CaCl_2\cdot 2H_2O$、0.33 g/L KCl、0.30 g/L NaCl、0.315 g/L $MgCl_2$、1 mL/L 微量元素、1 g/L 酵母浸粉和

3.294 g/L $C_2H_3O_2Na$),其中以乙酸钠作为碳源。阴极液为 0.05 mol/L 铁氰化钾溶液(0.13 g/L KCl、0.31 g/L NH_4Cl、2.77 g/L $K_2HPO_4·2H_2O$、11.54 g/L $KH_2PO_4·12H_2O$ 和 16.45 g/L $K_3[Fe(CN)_6]$)。在 MFCs 组装之前,阳极液需通入 30 min 的高纯氮以保证阳极的厌氧环境,再将活性厌氧颗粒接种到阳极室。组装完毕后放入 25℃恒温培养箱中,连接数据采集器每 10 min 记录一次数据。同时,设置未修饰 CF 电极作为对照组。当最高电压连续 3 个周期基本稳定时视为 MFCs 启动成功进入运行阶段,当输出电压低于 50 mV 时更换电解液。

1.4 分析测试方法

采用 Sigma 300 型扫描电子显微镜(Scanning electron microscope,SEM)观察电极的表面形貌;采用 Nicolet iS20 光谱仪进行傅里叶变换红外光谱(Fourier transform infrared spectroscopy,FT-IR)分析电极材料的结构差异。在三电极体系中以 1 mol/L H_2SO_4 为电解质对电极进行电化学性能测试:通过 CV 测试分析曲线的峰电流、曲线面积来评估电极表面上的电化学反应活性位点和材料的比容量;通过 EIS 测试分析电极的内阻及电荷转移电阻来评估电极的导电性。通过数据采集卡采集 MFCs 的输出电压,并在稳定运行 3 个周期之后对 MFCs 进行 CV、EIS 和计时电流法(Chronoamperometry,CA)的电化学性能测试和分析。同时,通过改变外电阻从 9 000~50 Ω 测量 MFCs 的电压变化并基于欧姆定律计算电流和功率[16]。此外,采用重铬酸钾滴定分光光度法对 3 个 MFCs 稳定运行周期的进水和出水分别测量其吸光度以计算 COD 值[17],进而计算相关去除率。

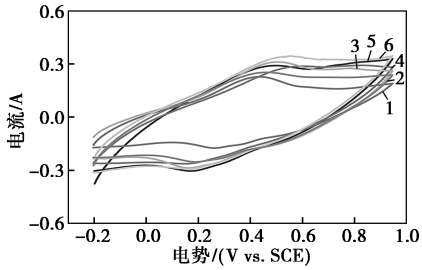
CV、EIS 和 CA 测试参数:使用 CHI 660E 电化学工作站,MFCs 的阳极、阴极和饱和甘汞电极分别作为三电极体系下的工作电极、对电极和参比电极。在 10 mV/s 的扫描速率下,-1.0~1.0 V 之间的电压窗口中进行 CV 测试;频率从 10 kHz~0.01 Hz 进行 EIS 测试,此时信号幅度为 10 mV;在-0.75 V 的恒电势下对 MFCs 进行 CA 测试。

2 实验结果与讨论

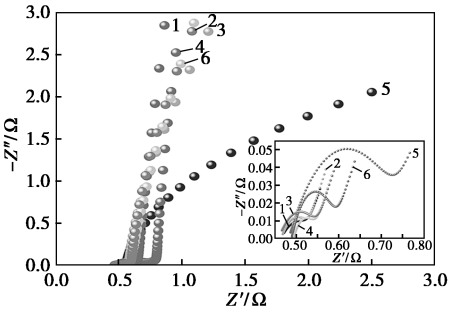
2.1 PANI/CF 的制备条件优化

2.1.1 不同质子酸掺杂对 PANI/CF 电极的影响

质子酸掺杂可显著提升 PANI 修饰电极的导电性与稳定性,其性能差异源于掺杂剂与 PANI 骨架的相互作用机制不同。CV 测试显示,各掺杂电极均出现清晰氧化还原峰,类矩形闭合曲线呈现优良赝电容特性,证实 PANI 修饰可加快电极表面电化学反应速率、提升比容量[图 1(a)]。其中 H_2SO_4-PA-PANI/CF 电极峰电流与曲线积分面积最大,本质是二元掺杂协同扩大电化学活性面积,为电荷转移与微生物代谢耦合提供充足位点。EIS 测试表明,掺杂剂对欧姆内阻(R_s)影响微弱,对电荷转移内阻(R_{ct})调控作用显著[图 1(b)]。H_2SO_4-PA-PANI/CF 电极 R_{ct} 最小(40 mΩ),PA-PANI/CF 电极次之(70 mΩ),HCl/CF 电极最大(约 300 mΩ),该差异由二元掺杂协同效应主导。PA 含 6 个磷酸基团,可与 PANI 胺基发生多点质子化反应,交联形成三维多孔结构,既利于产电微生物定植,又构建连续电荷传输通道[18-19];H_2SO_4 提供充足酸性位点,其解离的 SO_4^{2-} 离子半径大于 Cl^-,与 PANI 氮原子配位作用更强,打破链间氢键与 π-π 堆积,使聚合物链舒展,降低电荷传递阻力,此结论与 Im 等[20]、Gawli 等[21]的研究一致。共掺杂相较于单一掺杂性能提升的原因可归因于 H_2SO_4 负责提升 PANI 的离子化程度与电荷传输效率,PA 负责构建三维多孔结构与维持氧化态稳定性,二者形成的“结构-电子性能”协同调控机制。



(a)CV 曲线



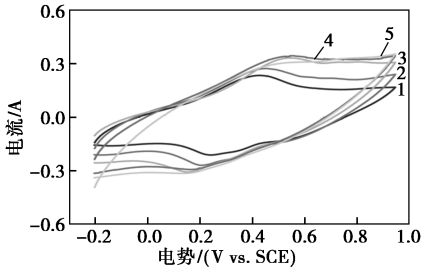
(b)EIS 曲线

1—H_2SO_4-HCl-PANI/CF;2—HCl-PA-PANI/CF;3—PA-PANI/CF;4—HCl-PANI/CF;5—H_2SO_4-PANI/CF;6—H_2SO_4-PA-PANI/CF

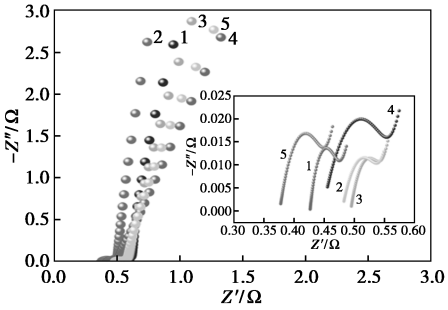
图 1 不同质子酸掺杂下 PANI 修饰碳毡电极的 CV 曲线和 EIS 曲线

2.1.2　不同循环圈数对 PANI/CF 电极的影响

循环圈数直接调控 PANI 的表面结构、负载量及氧化态,进而决定电极性能,需筛选最优圈数以实现性能最大化。图 2 显示不同循环圈数制备的电极均出现明显氧化还原峰,其中 50 圈时电极氧化峰电流与曲线面积最大,且 R_{ct} 值低至 40 mΩ,性能最优。20 圈与 60 圈电极氧化峰电流小、R_{ct} 值高,呈现随圈数增加先升后降的趋势。由于低圈数时 PANI 聚合不充分、负载量不足,虽能形成均匀多孔网络,但活性位点有限;50 圈时聚合程度适中,PANI 均匀附着于碳毡表面,多孔结构完整,电荷传输路径通畅。圈数过量则引发 PANI 长链团聚,且过度氧化破坏分子共轭结构,导致活性位点遮蔽、电荷转移阻力剧增,电极性能衰退。



(a)CV 曲线



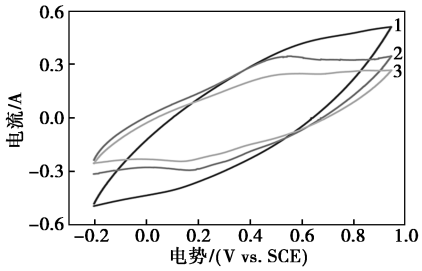
(b)EIS 曲线

1—20 圈;2—30 圈;3—40 圈;4—50 圈;5—60 圈

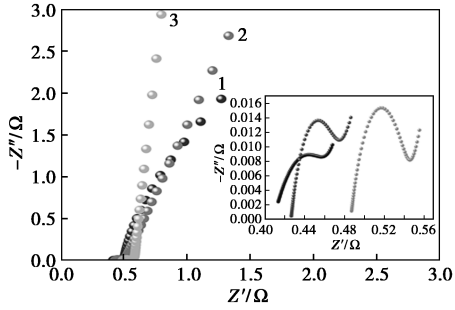
图 2　不同循环圈数下 PANI 修饰碳毡电极的 CV 曲线和 EIS 曲线

2.1.3　不同扫描速率对 PANI/CF 电极的影响

扫描速率直接调控 PANI 电化学聚合动力学、化学氧化态及沉积质量,进而主导电极电化学性能,其影响机制与质子酸掺杂体系及电极基底特性密切相关。由图 3(a)可知,20、30 mV/s 下制备的电极均呈现清晰氧化还原峰,而 10 mV/s 下无明显峰形,核心原因是低扫速延长了电极表面反应时间,导致 PANI 过度氧化至完全氧化态,共轭结构被破坏,丧失导电性。EIS 测试显示,20 mV/s 时电极 R_{ct} 最小(40 mΩ),10 mV/s 时最大(64 mΩ)[图 3(b)],但扫速从 10 mV/s 升至 30 mV/s 时,CV 曲线面积呈递减趋势。Afrianto 等[22]指出碳布基电极需适配低扫速,高扫速易导致 PANI 沉积不均,而本研究 20 mV/s 为碳毡基底的最优区间,30 mV/s 时电解液与电极界面作用不充分,PANI 负载量降低,曲线面积缩小。同时,相较于单一质子酸掺杂,混酸共掺杂适配扫速范围更广,单一 H_2SO_4 掺杂需精准控制低扫速防过度氧化,单一 PA 掺杂高扫速下易团聚,此外,混酸共掺杂电子传输效率更高,SO_4^{2-} 离子强化离子化程度,PA 构建三维通道,协同降低电荷转移阻力,较单一 H_2SO_4 掺杂 R_{ct} 降低 30%以上[23],较单一 PA 掺杂提升导电性与结构稳定性[19]。



(a)CV 曲线



(b)EIS 曲线

1—10 mV/s;2—20 mV/s;3—30 mV/s

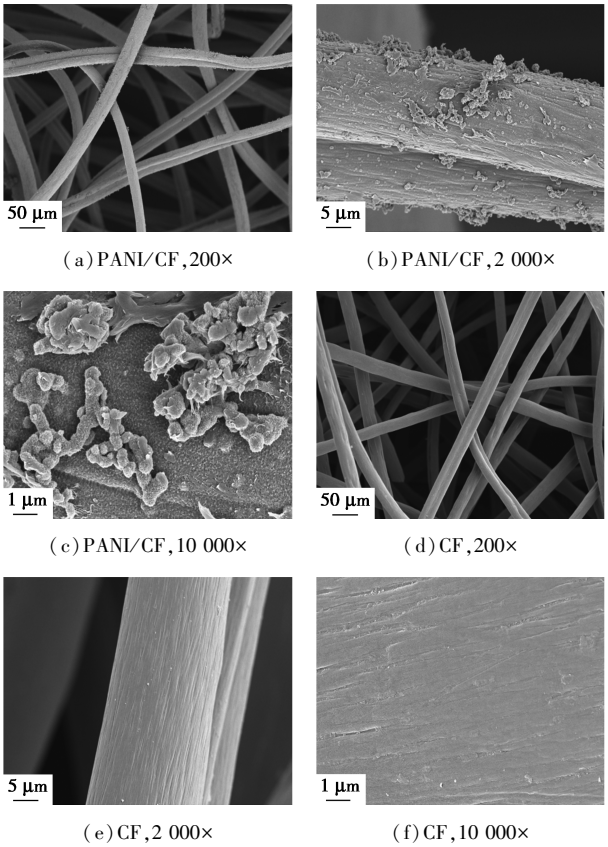
图 3　不同扫描速率 PANI 修饰碳毡电极的 CV 曲线和 EIS 曲线

综上,以 H_2SO_4-PA 混酸共掺杂、循环圈数 50 圈且扫描速率 20 mV/s 时制备的 PANI/CF 电极的性能最优,后续将其构建 MFCs 以分析其产电性能和废水处理能力。

2.2　最佳制备条件合成的 PANI/CF 电极的形貌结构表征

CF 和 PANI/CF 电极的表面形貌和微观结构显示:经 PANI 修饰后的碳毡电极表面更粗糙,PANI 在碳纤维表面形成了一层膜状结构[图 4(a)、(c)];PANI 紧密包覆在碳纤维上[图 4(b)、(e)]形成了不规则的凸起,有效增大了电极比表面积,有利于产电微生物的附着进而形成稳定的生物膜;进一

步放大观察显示,PANI 呈由多个细小颗粒团聚形成的块状、絮状聚集体[图 4(d)、(f)]。文献表明,掺杂剂种类对 PANI 形貌调控具有决定性作用。盐酸掺杂易形成纳米颗粒聚集结构,而 PA 掺杂则倾向于纤维状纳米多孔结构[19]。张宝骞[13]发现单一 H_2SO_4 掺杂时往往导致块状团聚,但引入柠檬酸等有机酸复合掺杂时电极呈现疏松的纳米棒状混合体。因而本研究中 PA 掺杂 PANI 修饰的电极可能在 H_2SO_4 的作用下导致多孔纳米纤维发生部分断裂进而演变为块状、絮状聚集体。这种断裂可暴露出更多的醌式活性单元,为胞外电子传递提供更多活性位点,且内部形成的致密三维互联链结构可缩短电荷传递距离,有效降低 R_{ct} 值。



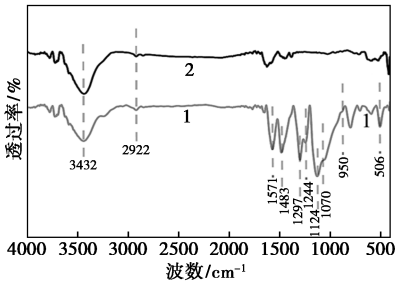
(a) PANI/CF,200× (b) PANI/CF,2 000×

(c) PANI/CF,10 000× (d) CF,200×

(e) CF,2 000× (f) CF,10 000×

图 4 PANI/CF 和 CF 电极在不同放大倍数的 SEM 图

FT-IR 测试常用于分析电极所含官能团种类和性质。对比 PANI/CF 和 CF 阳极的红外光谱(图 5),PANI/CF 阳极在 506 cm^{-1} 处的尖锐吸收峰对应 1,4 取代芳香环上的 C—H 弯曲振动;1 244 cm^{-1} 和 1 297 cm^{-1} 处的吸收峰分别是芳香共轭仲胺上的 C═N 和 C—N 拉伸振动的特征峰;1 483 cm^{-1} 和 1 571 cm^{-1} 处的吸收峰分别对应苯式的拉伸振动和苯环的醌式结构,这两个吸收峰的强度比可近似确定 PANI 的氧化程度,并且在 H_2SO_4 与 PA 复合掺杂时该比值明显低于 H_2SO_4 单一掺杂时;此外,最高峰 1 124 cm^{-1} 被认为是显示 PANI 中电子离域程度的特征峰,并且结合之前的峰表明 PANI 链形成并处于中间氧化状态,以翠绿亚胺的形式存在。同时,1 070 cm^{-1} 处的吸收峰对应于 P—OH 的拉伸振动;950 cm^{-1} 的峰值是由于 P—O—C 拉伸振动;1 245 cm^{-1} 处的峰值增强源于 P═O 的拉伸振动。它们都是 PA 的特征峰,表明 PA 成功掺杂 PANI。值得注意的是,PANI/CF 在 3 300~3 700 cm^{-1} 的—OH 特征吸收峰的强度与 CF 阳极相比明显减弱,证实了氢键的存在。



1—PANI/CF;2—CF

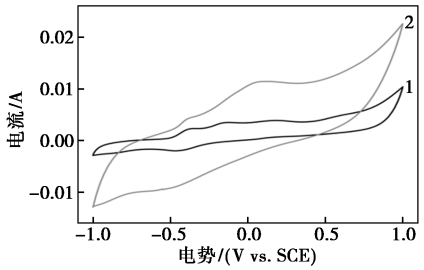
图 5 PANI/CF 和 CF 电极的 FT-IR 图谱

2.3 最佳制备条件合成的 PANI/CF 电极构建 MFCs 性能测试

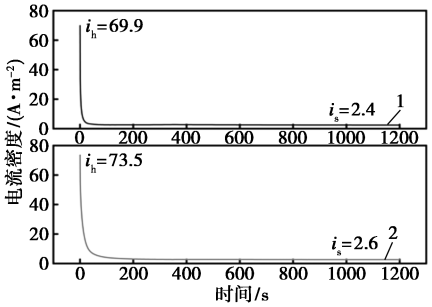
2.3.1 所构 MFCs 电化学性能分析

采用 CV、CA 及 EIS 测试考察电极所构 MFCs 的电化学性能如图 6 所示。由 CV 曲线可知,PANI/CF 阳极和 CF 阳极均显示了多个明显的氧化还原峰,可能是因为使用的活性厌氧颗粒为混合菌种。对比 CF 阳极,PANI/CF 阳极的 CV 闭合曲线面积显著增大,电极的比电容更高,表明其具有良好的电荷储存与释放能力,有利于促进胞外电子的传递过程[24]。此外,PANI/CF 阳极的最大峰电流为 11.4 mA,较 CF 阳极(3.5 mA)提升约 3 倍,说明 PANI 的修饰有利于阳极产电微生物的附着,为电极电催化氧化还原反应提供了更多的活性位点[25]。通过 CA 测试可进一步确定电容性生物阳极产生和储存的电量。由图 6(b)可见,同样充电 20 min 后的 PANI/CF 阳极的最大起始电流密度(high current density,i_h)明显高于 CF 阳极,表明 PANI/CF 阳极在 MFCs 充电阶段电量储存更多,具有更好的比容量和反应速率。而且在放电结束后前者拥有更高的平稳电流(stable current density,i_s),进一步表明 PANI/CF 阳极中产电微生物的代谢活动及其电流生成能力更

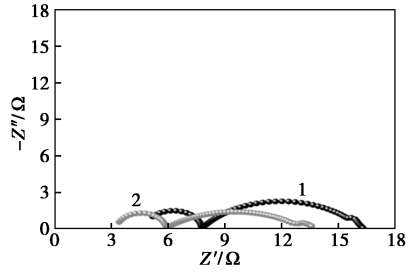
强,这与聚苯胺的良好赝电容特性有关。此外,采用 EIS 分析 MFCs 的内部电阻变化发现 PANI/CF 阳极(3.4 Ω;7.7 Ω)比 CF 阳极(5.2 Ω;8.2 Ω)具有更小的 R_s 和 R_{ct}[图 6(c)],由于使用的电解液相同,因而主要是由于 PANI 修饰改善 CF 的导电性使其 R_s 值更低,同时 PANI 修饰促进阳极产电微生物的附着,使其表面形成稳定的生物膜,构建更高效连通的胞外电子转移通路[26]使其 R_{ct}值更低。



(a)CV 曲线



(b)CA 曲线



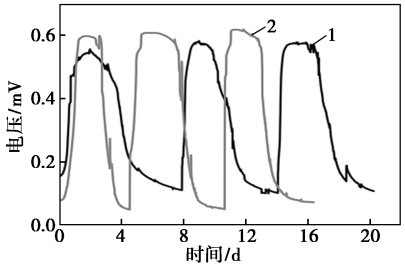
(c)EIS 曲线

1—CF;2—PANI/CF

图 6　PANI/CF 阳极所构 MFCs 电化学性能图

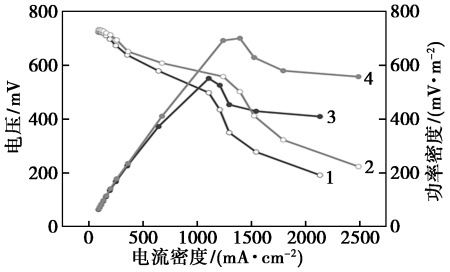
2.3.2　所构 MFCs 产电性能分析

输出电压可以直观反映出 MFCs 的运行情况和产电性能。在 3 个周期的运行下,PANI/CF 阳极的 MFCs 输出电压高达 605 mV,较 CF 阳极的提升了约 45 mV[图 7(a)]。并且前者达到平台期后可以长时间稳定保持高输出电压的状态,而 CF 阳极的曲线波动较大,MFCs 输出电压不稳定。通过功率密度和极化曲线进一步评估所构 MFCs 的性能表现。图 7(b)中极化曲线斜率显示,PANI/CF 阳极的曲线斜率较 CF 阳极的更小,因而其极化电阻更低,说明质子酸掺杂的聚苯胺修饰可降低电池的极化电阻。由功率密度曲线可以看到 PANI/CF 阳极 MFCs 的最大输出功率密度为 700 mW/m² 较 CF 阳极(550 mW/m²)提升 30%,与输出电压的对比结果一致。



1—CF;2—PANI/CF

(a)输出电压曲线



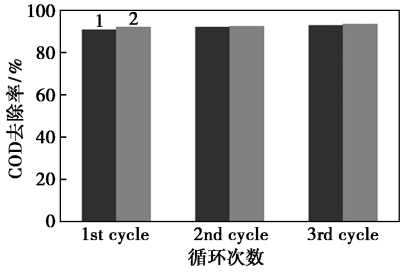
1—CF 极化曲线;2—PANI/CF 极化曲线;
3—CF 功率密度曲线;4—PANI/CF 功率密度曲线

(b)功率密度-极化曲线

图 7　PANI/CF 阳极所构 MFCs 产电性能图

2.3.3　所构 MFCs 对废水有机物降解效率分析

MFCs 中对阳极液有机废水的 COD 去除率如图 8 所示,PANI/CF 和 CF 阳极所构 MFCs 在 3 个运行周期中平均去除率分别为 92.6% 和 91.85%,均达到了 90%以上,表明 MFCs 的应用对有机废水具有良好的处理效果。但 PANI/CF 阳极所构 MFCs 的 COD 去除率更高,可归因于该电极比表面积大,有利于产电微生物的附着,同时产电微生物在该电极



1—CF;2—PANI/CF

图 8　PANI/CF 阳极所构 MFCs 的有机废水 COD 去除率

表面具有更高的活性促进了微生物的代谢反应,进而可去除更多的有机污染物[27]。

3 结论

循环伏安法制备 PANI/CF 电极的最佳工艺采用 H_2SO_4-PA 混酸共掺杂,以 20 mV/s 的扫速循环 50 圈。该条件下,二元掺杂协同诱导 PANI 形成块状与絮状交织的三维多孔结构,PA 通过多点质子化构建交联骨架,SO_4^{2-} 离子舒展聚合物链,为产电微生物定植和胞外电子转移提供保障,强化电极电化学活性与导电性。此外,PANI 改性电极相比 CF 电极电荷传递效率显著提升、电荷转移内阻有效降低。将其应用于 MFCs 阳极,MFCs 的产电能力得到强化,废水降解效能提升,从而实现产电与废水处理效能同步优化。

参考文献

[1] 王丽,李瑾,王文雷,等.碳量子点修饰电极对生物挂膜及硝氮还原特性研究[J].现代化工,2023,43(12):193-198.

[2] Dakal T C,Singh N,Kaur A,*et al*.New horizons in microbial fuel cell technology:Applications,challenges,and prospects[J].Biotechnology for Biofuels and Bioproducts,2025,18(1):79.

[3] Borja-Maldonado F,Zavala M Á L.Contribution of configurations,electrode and membrane materials,electron transfer mechanisms,and cost of components on the current and future development of microbial fuel cells[J].Heliyon,2022,8(7):e09849.

[4] 符刚,张秀玲.碳纳米管@聚苯胺/二硫化钼复合材料的制备及其电化学性能研究[J].现代化工,2023,43(6):205-211.

[5] 刘园,崔国凯,刘炎,等.电沉积钯修饰聚苯胺/碳纳米管复合催化剂的析氢性能研究[J].现代化工,2025,45(8):175-179.

[6] Bao J,Otsuka Y,Ohoyama H,*et al*.Shape-dependent conduction regime in self-doped polyaniline[J].The Journal of Physical Chemistry C,2022,126(18):8029-8036.

[7] 靳宏伟,翟丹丹,王心,等.石墨烯/聚苯胺修饰阳极对微生物燃料电池性能的影响[J].化工学报,2019,70(6):2343-2350.

[8] Zhai D,Fang Z,Jin H,*et al*.Vertical alignment of polyaniline nanofibers on electrode surface for high-performance microbial fuel cells[J].Bioresource Technology,2019,288:121499.

[9] Khan M D,Tabraiz S,Thimmappa R,*et al*.Polyaniline on stainless steel fiber felt as anodes for bioelectrode gradation of acid blue 29 in microbial fuel cells[J].Frontiers in Chemical Engineering,2022,4:2673-2718.

[10] 赵爽,刘山虎,薛梦豪,等.电化学聚合聚苯胺修饰电极对微生物燃料电池产电性能的影响研究[J].河南大学学报(自然科学版),2020,50(1):87-93.

[11] Al-Bataineh Q M,Shpacovitch V,Sadiq D,*et al*.Surface plasmon resonance sensitivity enhancement based on Protonated polyaniline films doped by aluminium nitrate[J].Biosensors,2022,12(12):1122.

[12] Shen Y,Liu N,Liu J,*et al*.Triple enhancement of polyaniline nanofiber growth through flowing seed polymerization for boosting charge storage capacity of flexible supercapacitor[J].Journal of Energy Storage,2023,63:106976.

[13] 张宝骞.不同质子酸掺杂聚苯胺及其复合材料的性能研究[D].兰州:兰州理工大学,2015.

[14] 刘剑普.酸掺杂导电聚苯胺及其复合材料的制备与性能研究[D].兰州:兰州理工大学,2019.

[15] Jin W,Feng J,Hu B,*et al*.Preparation of polyaniline doped with acid and polymer using electrochemical deposition[J].Proceedings of SPIE,2024,5:13068.

[16] Yousefi V,Mohebbi-Kalhori D,Samimi A.Start-up investigation of the self-assembled chitosan/montmorillonite nanocomposite over the ceramic support as a low-cost membrane for microbial fuel cell application[J].International Journal of Hydrogen Energy,2020,45(7):4804-4820.

[17] Liu X,Zhang Z,Zheng Q,*et al*.Elastic deformation of cellulose/lignin-based anode for rejuvenating aged mix-cultured electroactive biofilms[J].Advanced Science,2025,12(23):2417788.

[18] Zhao L,Zhang H,Tang N,*et al*.Natural phytic acid-assisted polyaniline/poly(vinyl alcohol) hydrogel showing self-reinforcing features[J].ACS Applied Materials & Interfaces,2023,15(35):41927-41936.

[19] 马航,白慧,万邦隆,等.植酸掺杂对聚苯胺的结构与电化学储锌行为的影响[J].化工新型材料,2025,53(S1):173-179,183.

[20] Im S,Kim H J,Shin K,*et al*.Phytic acid-doped cross-linked polyaniline nanofibers for electrochemical supercapacitor electrode applications[J].Journal of the Korean Physical Society,2019,74:145-153.

[21] Gawli Y,Banerjee A,Dhakras D,*et al*.3D polyaniline architecture by concurrent inorganic and organic acid doping for superior and robust high rate supercapacitor performance[J].Scientific Reports,2016,6:21002.

[22] Afrianto A W,Sreearunothai P,Sombatmankhong K,*et al*.Electrocoating of polyaniline on graphite carbon and activated carbon cloth surfaces as an anode and its effect on performance of microbial fuel cell[J].Environmental Progress & Sustainable Energy,2024,43(5):e14448.

[23] 付超,张咏琪,李磊,等.电化学法制备无机酸掺杂聚苯胺膜及其耐腐蚀性能研究[J].功能材料,2025,56(3):3165-3171.

[24] 田宇,王海曼,王贵强.氮掺杂茄子基生物炭制备微生物燃料电池阳极研究[J].工业水处理,2025,45(10):59-68.

[25] Liu D,Wang R,Chang W,*et al*.Ti_3C_2MXene as an excellent anode material for high-performance microbial fuel cells[J].Journal of Materials Chemistry A,2018,6:20887-20895.

[26] Feng M,Wang H,Li D,*et al*.Decolorization and power generation in a microbial fuel cell with pomelo peel-derived bioanode[J].Journal of Water Process Engineering,2025,77:108324.

[27] Patel D,Bapodra S L,Madamwar D,*et al*.Electroactive bacterial community augmentation enhances the performance of a pilot scale constructed wetland microbial fuel cell for treatment of textile dye wastewater[J].Bioresource Technology,2021,332:125088.■