

氧化石墨烯/萘醌改性海泥电池阳极的研究

邹晓娜¹, 宰学荣², 付玉彬^{1*}, 庄晓培¹, 韩金枝¹

(1. 中国海洋大学材料科学与工程研究院, 山东青岛266100;

2. 中国海洋大学化学化工学院, 山东青岛266100)

摘要:改性阳极可以显著提高海底微生物燃料电池的性能。利用2-羟基-1,4-萘醌(HNQ)和氧化石墨烯(GO)制备复合改性阳极,并研究其电化学性能。结果表明,GO/HNQ改性阳极的交换电流密度是空白电极的6.58倍,达到290.8 mA/m²。GO/HNQ改性使BMFC的最大功率密度达到346 mW/m²,是空白组的3.46倍。紫外检测结果表明,GO特征峰呈现显著红移,这与GO和HNQ之间的 $\pi-\pi$ 堆积有关。最后提出改性阳极表面新的电子转移机理。

关键词:海底沉积物;微生物;燃料电池;氧化石墨烯;2-羟基-1,4-萘醌;改性阳极;电化学性能;输出功率

中图分类号:TM911.45

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2015)08-0079-05

Modification of marine benthic microbial fuel cell anode by GO/HNQ composite

ZOU Xiao-na¹, ZAI Xue-rong², FU Yu-bin^{1*}, ZHUANG Xiao-pei¹, HAN Jin-zhi¹

(1. Institute of Materials Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China;

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China)

Abstract: The modified anode can significantly improve the performance of marine benthic microbial fuel cell (BMFC). Graphene oxide (GO) and 2-hydroxy-1,4-naphthoquinone (HNQ) have been utilized to fabricate composite modified anode and the corresponding electrochemical performance is investigated. The results show that the kinetic activity of GO/HNQ modified anode is 6.58-fold higher than that of the blank, reaching 290.8 mA/m². The power density of GO/HNQ modified cell reaches 346 mW/m², which is 3.46-fold higher than blank one. Ultraviolet-visible spectra result indicates that the characteristic absorption peaks of GO show significant red-shifts. It may be due to the $\pi-\pi$ stacking between GO and HNQ. Finally, a new electron transfer mechanism between the modified anode and biofilm is also proposed.

Key words: marine benthic microbial fuel cell; graphene oxide; 2-Hydroxy-1,4-naphoquinone; modified anode; electrochemical performance; output power

微生物燃料电池(简称MFC)是一种利用微生物将化学能转化为电能的装置^[1]。海底微生物燃料电池又称海泥电池(Marine Benthic Microbial Fuel Cell,简称BMFC)是一种新型的MFC^[2],阳极埋在厌氧的海底淤泥中,阴极放在海水中,连接阴极和阳极构成电池回路。目前,BMFC 较低的输出功率限制其在实际中的应用,因此提高BMFC的输出功率一直是研究者努力的目标^[3-5]。从BMFC的结构来看,阳极表面附着微生物并接收电子,是决定BMFC产电能力的重要因素。目前主要通过阳极表面改性提高细菌与BMFC阳极之间的电子转移速率。石墨烯是仅由一层碳原子构成的二维新型碳材料,由于其独特的理化性能受到各方面的广泛关注。Zhang等^[6]把石墨烯涂覆在不锈钢网上做改性阳极,使电池的功率密度提高了18倍。Liu等^[7]用电泳沉积的方法将石墨烯修饰到阳极表面,使电池的功率密度提高了3倍。

氧化石墨烯(GO)是石墨烯的氧化物,结构与石墨烯相似,在石墨烯的基础上引入了许多含氧官能团,如羟基、羧基、环氧基等。这些官能团的引入,使得GO具有良好的亲水性和表面活性。GO可以通过共价键功能化和非共价键功能化2种途径进行改性^[8]。研究发现,在BMFC中加入硫堇、中性红、可溶性靛等^[9-10]电子中介体可以提高细菌与阳极之间的电子传递速率。用萘醌(如2-羟基-1,4-萘醌(HNQ))和GO制备复合改性阳极可提高阳极及电池的性能。故笔者采用非共价键功能化氧化石墨烯的方法制备了GO/HNQ复合材料,并用其改性BMFC阳极,提高了阳极性能和电池输出功率。

1 实验部分

1.1 实验材料

2-羟基-1,4-萘醌,上海晶纯生化科技股份有限公司生产;鳞片石墨,青岛华泰润滑密封科技有限

收稿日期:2015-02-03

作者简介:邹晓娜(1988-),女,硕士生,zouxiao139@163.com;付玉彬(1968-),男,博士,教授,主要从事海底微生物燃料电池研究,通讯联系人,flyybb@ouc.edu.cn。

责任公司生产;硫酸、高锰酸钾、硝酸钾,国药集团化学试剂有限公司生产;丙酮、盐酸,烟台三和化学试剂有限公司生产;以上试剂和材料均为分析纯。

1.2 氧化石墨烯的制备

根据经典 Hummers 法,结合傅玲等^[11]改良方法制备氧化石墨。将 2 g 石墨粉和 1 g KNO_3 加入到装有 46 mL 浓硫酸的圆底烧瓶中,剧烈搅拌 2 h,缓慢加入 6 g 高锰酸钾,30 min 之内加完,整个过程冰浴保持温度低于 15°C 。然后将烧瓶放到 35°C 温水中继续搅拌 30 min。最后控制水浴温度在 98°C 搅拌 30 min,搅拌过程中缓慢加入 100 mL 去离子水。搅拌结束后加入适量 5% 的 H_2O_2 直至颜色变为金黄色。用 5% 的盐酸溶液和去离子水充分洗涤直至滤液中无 SO_4^{2-} 。在 60°C 的烘箱中干燥,研磨并置于干燥处保存备用。称取 150 mg 氧化石墨,加入 60 mL 去离子水,超声 1.5 h 得到 GO 水溶液。

1.3 阳极制备

制作 4 个尺寸为 $3\text{ cm} \times 3\text{ cm}$ 的碳毡电极。将上述电极放在丙酮溶液中超声 30 min,用去离子水清洗,放在 60°C 干燥箱中干燥。

取 20 mL GO 溶液加入 14 mg HNQ 超声 45 min 得到 GO/HNQ 复合材料。将处理过的碳毡充分浸

入 GO/HNQ 复合材料、GO 溶液、4 mmol/L 的 HNQ 溶液里,然后放入烘箱烘干,重复 3 次。空白电极作对比电极。

1.4 海底微生物燃料电池的构建

海底微生物燃料电池结构组装如图 1 所示。有机玻璃槽从中间隔开,左侧装有海泥,其余部分装满海水;4 个阳极插入左侧海泥里,阴极放在右侧海水里,4 个阳极共用此阴极。

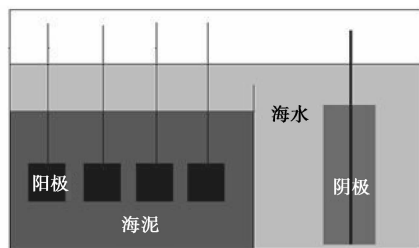


图 1 BMFC 构造图

1.5 材料表征及电化学测试

UV-Vis 分析采用日本日立生产的 U-3900/3900H 型紫外分光光度计,以水为分散剂,测量范围为 $200 \sim 500\text{ nm}$ 。透射电镜分析采用日本 JEOL 公司生产的 JEM-2100 高分辨透射电子显微镜,试样在无水乙醇中超声 30 min,滴在铜网上制样。接触

(上接第 78 页)

C 越大吸附热就越大,对应的吸附剂与吸附质之间的相互作用就越大^[8]。要使催化剂保持高的催化活性,从吸附热角度上来讲,催化剂应具有合适的吸附热,即吸附热既不能太大,也不能太小。这也是实际催化活性高的催化剂 4 对应的 C 值并不是最大的原因。

综合以上分析,比表面积、常数 C 以及孔径分布共同影响催化剂的材料特性、孔结构和孔的网络性质,进而影响催化剂的催化活性。

3 结论

(1) 浸渍时间对催化剂催化活性影响较大,活性组分渗入载体内部并在载体表面均匀分布有利于提高催化剂的催化活性。

(2) 对催化剂进行焙烧能够提高其催化活性,在浸渍 2 h 后,焙烧条件控制在 400°C 、180 min,在本实验体系中催化活性最高,对酸性红 88 的去除率达到 95%。

(3) 对催化剂进行 BET 分析发现:焙烧有利于提高催化剂的比表面积,改善催化剂的空隙结构和孔的网络性质。

参考文献

- [1] 温东辉,祝万鹏.高浓度难降解有机废水的催化氧化技术发展[J].环境科学,1993,15(5):88-91.
- [2] 谭亚军.废水处理催化湿式氧化法及其催化剂的研究进展[J].环境工程,1999,17(8):14-17.
- [3] 蔡建国,李爱民,张全兴.湿式催化氧化技术的研究进展[J].河北大学学报:自然科学版,2004,24(3):326-331.
- [4] 袁芳,董俊明,胡献舟.过氧化氢湿式催化氧化技术处理高浓度染料废水的研究[J].安全与环境化工之友,2006,(8):4-5.
- [5] 王锐,尹华强,李建军,等.湿式催化氧化催化剂及其活性组分流失控制的研究[J].四川化工,2011,6(14):8-11.
- [6] 林伟兰.锂硅粉吸附除磷及稀土改性性能研究[D].成都:西华大学,2014.
- [7] 洪小松.催化湿式氧化法催化剂制备及处理染料废水的研究[D].南昌:南昌大学,2012.
- [8] 甄开吉,等.催化作用基础(第三版)[M].北京:科学出版社,2005.
- [9] 李国希.吸附科学[M].北京:化学工业出版社,2006. ■

角测试采用上海中晨数字技术设备有限公司生产的 JC2000C1 型接触角动态测试仪。

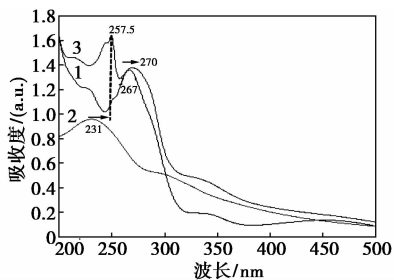
电化学测试采用天津市兰力科化学电子高技术有限公司生产的 LK2005 型电化学工作站。参比电极采用上海精密科学有限公司生产的 232C 型饱和甘汞电极。以上测试均在室温下进行。

2 结果与讨论

2.1 GO/HNQ 复合材料表征

2.1.1 紫外-可见吸收光谱分析

HNQ、GO 和 GO/HNQ 的紫外-可见吸收光谱分析如图 2 所示。从图 2 可以看出,GO 的吸收峰在 231 nm 处,表现为 GO 的典型特征吸收峰。HNQ 在 229、267 nm 和 340 nm 处有 3 个吸收峰。GO/HNQ 复合材料有 4 个吸收峰,分别为 220、257.5、270 nm 和 340 nm。在 GO/HNQ 复合材料中,HNQ 在 267 nm 位置上的吸收峰红移到 270 nm 处,移动了 3 nm,GO 在 231 nm 的特征峰红移到 257.5 nm,移动了 26.5 nm。紫外红移说明材料的共轭程度有所增加,GO 的紫外红移结果表明,大量的 HNQ 结合在 GO 表面,使得 GO 分子的共轭体系增大。证明 HNQ 与 GO 之间存在 $\pi-\pi$ 堆积作用。

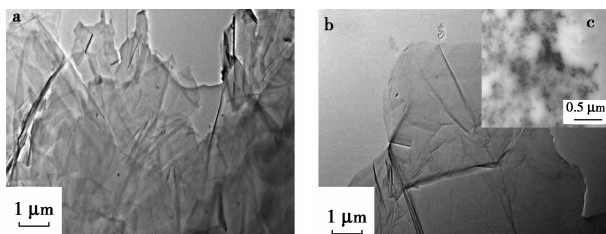


1—HNQ;2—GO;3—GO/HNQ

图 2 HNQ、GO 和 GO/HNQ 的紫外-可见吸收光谱

2.1.2 TEM 结构表征

GO、GO/HNQ 复合材料的微观结构如图 3 所示。由图 3 可以看出,GO 是典型的片层结构,且片



(a) GO

(b) GO/HNQ

图 3 GO 和 GO/HNQ 的 TEM 图

层比较薄。GO/HNQ 复合材料的结构也是片状,片层厚度与图 3(a) 相比较厚,这是由于 HNQ [插图 3(c)] 结合在 GO 烯表面导致的。

2.1.3 改性前后阳极表面特性分析

阳极表面接触角测试结果如图 4 所示。由图 4 可以看出,空白、GO 改性和 GO/HNQ 改性阳极的接触角分别为 123° 、 62.1° 和 72.5° 。GO 改性电极和 GO/HNQ 改性电极的接触角分别比空白电极降低了 60.9° 和 50.5° ,这是由于 GO 表面含有大量的羟基、羧基等含氧基团所导致的。电极表面接触角降低即电极的润湿性能提高,将有利于细菌在改性电极表面附着^[12]。

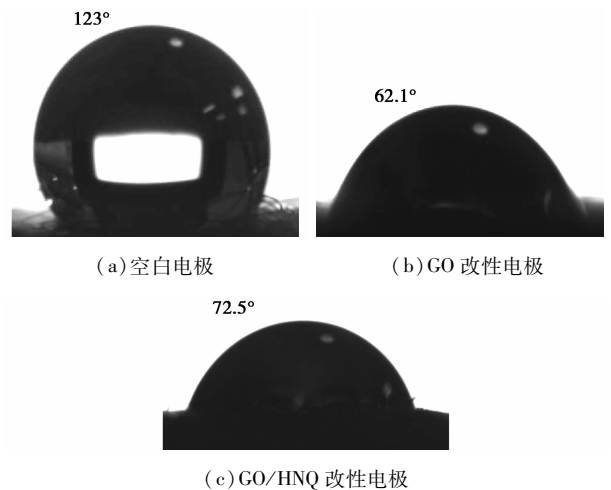
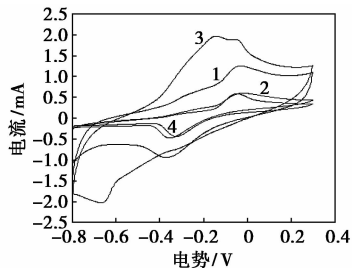
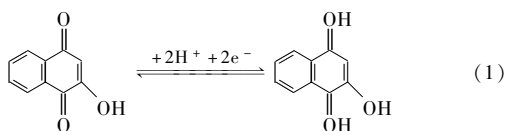


图 4 不同阳极的接触角

2.2 阳极电化学性能测试

2.2.1 循环伏安曲线(CV)

不同电极循环伏安(CV)曲线(扫描速率为 5 mV/s vs. SCE)如图 5 所示。由图 5 可以看出,HNQ 改性阳极与空白阳极相比,氧化峰电流相同为 0.604 mA ,仅可逆性略有提高。GO 改性阳极的峰电流是 1.25 mA ,是空白电极的 1.95 倍。GO/HNQ 改性阳极的峰电流有 2 个,分别是 1.88 mA 和 1.97 mA ,经分析可知,峰电流 1.97 mA 代表的是 HNQ 的氧化峰^[13],证明了 HNQ 被稳定地修饰于阳极表面,通过其氧化还原态间的转化[见式(1)]提高电子传递到阳极表面的速率;峰电流 1.88 mA 是空白阳极的 3.11 倍,性能明显优于其余电极。这是由于氧化石墨烯良好的亲水性有利于细菌的附着,以及 GO 与 HNQ 之间的 $\pi-\pi$ 堆积作用有利于细菌与阳极界面之间的电子传递。GO/HNQ 改性阳极的 CV 曲线所围的面积明显高于其他电极,说明复合改性阳极的电容性能也优于其他电极。

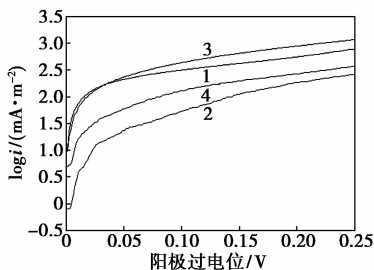


1—GO;2—空白;3—GO/HNQ;4—HNQ

图 5 不同电极循环伏安(CV)曲线

2.2.2 塔菲尔曲线

塔菲尔曲线可用于考察电极的动力学活性,适用于分析电极与微生物之间的电子传递速率。不同 BMFC 阳极的塔菲尔曲线如图 6 所示(扫描速率为 5 mV/s)。电流密度在初始阶段快速增加后呈线性变化。根据塔菲尔公式: $\eta = a + b \cdot \log |i|$ (a 、 b 为常数; η 为过电势; i 为电流密度),通过拟合计算得出 GO/HNQ 改性阳极的交换电流密度是空白阳极的 6.58 倍,如表 1 所示,具有最高的动力学活性。Lowy 等^[14]分别利用 1,6-二磺酸蒽醌和 1,4-萘醌改性阳极,发现这些电极的动力学活性是未改性的 1.7 倍和 1.5 倍。与 Lowy 等提出的方法比较,笔者所制备的 GO/HNQ 改性阳极具有更高的动力学活性。这与 GO 的存在以及 GO/HNQ 之间的 $\pi-\pi$ 堆积作用有关。



1—GO;2—空白;3—GO/HNQ;4—HNQ

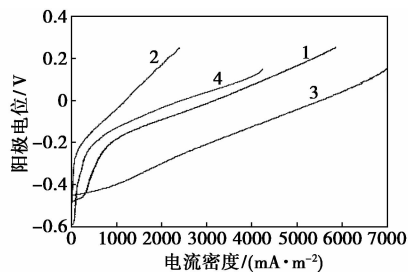
图 6 不同阳极的塔菲尔曲线

表 1 不同阳极动力学活性表

阳极	交换电流密度/(mA·m ⁻²)	动力学活性
Blank	44.2	1.00
HNQ	73.2	1.65
GO	143.1	3.24
GO/HNQ	290.8	6.58

2.2.3 阳极极化曲线

不同电极极化曲线如图 7 所示(扫描速率为 5 mV/s)。从图 7 可以看出,随着电流密度的增加,不同阳极电位的变化趋势不同。GO/HNQ 改性阳极极化曲线的斜率明显低于其他 3 种,说明其电化学活性最高,抗极化性能最强。

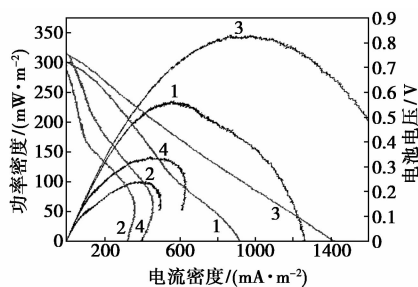


1—GO;2—空白;3—GO/HNQ;4—HNQ

图 7 不同电极极化曲线

2.3 电池性能测试

不同 BMFC 的功率密度曲线和输出电压随电流密度变化曲线(扫描速率为 5 mV/s)如图 8 所示。从不同电池的电压随电流密度变化曲线可以看出,空白电池和 HNQ 改性电池的活化损失较高,即低电流密度区电压急剧下降。GO/HNQ 改性电池电压随功率密度变化曲线几乎为直线,说明电池的活化损失较低。这与阳极极化曲线、Tafel 曲线、CV 曲线所得的结论相一致。



1—GO;2—空白;3—GO/HNQ;4—HNQ

图 8 不同 BMFC 的功率密度曲线和输出电压随电流密度变化曲线

从图 8 还可以看出,GO/HNQ 改性阳极的最大功率密度是 346 mW/m²,对应的电流密度是 876 mA/m²,GO 改性阳极、HNQ 改性阳极和空白电极的最大功率密度和电流密度分别是 236 (570)、126 (312)、100 mW/m² (400 mA/m²)。说明 GO/HNQ 改性能够提高电池的输出功率,并且有较大的电流密度。

2.4 机理分析

通过非共价键功能化氧化石墨烯的方法制备了

GO/HNQ 复合材料,其作用机理是 HNQ 与 GO 之间的 $\pi-\pi$ 堆积作用^[15-16],紫外可见吸收光谱也验证了这一点。氧化石墨烯片层由大部分的 sp^2 杂化碳原子以及小部分的 sp^3 杂化碳原子组成,含有大量的芳香共轭结构。HNQ 是含有大 π 共轭结构的物质,可以与 GO 形成较强的 $\pi-\pi$ 堆积作用,能有效地修饰 GO。GO/HNQ 复合材料既能保持 GO 结构上的优势,又能发挥 HNQ 电子中介体的作用,二者复合可协同提高电子转移效率,提高阳极和电池性能。其原理图如图 9 所示。

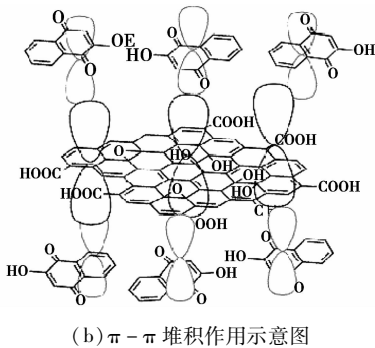
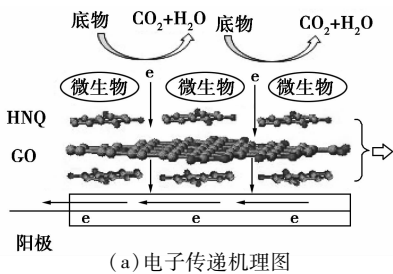


图 9 阳极表面复合改性后电子传递机理图和 GO/HNQ 之间 $\pi-\pi$ 堆积作用示意图

3 结论

氧化石墨烯和萘醌复合改性的阳极具有较高的润湿性、抗极化能力和电子转移动力学活性。与空白相比,改性阳极的交换电流密度达到 290.8 mA/m^2 ,动力学性能提高 6.58 倍;改性电池最大输出密度达到 346 mW/m^2 ,提高了 3.46 倍。氧化石墨烯/萘醌之间的 $\pi-\pi$ 堆积作用有利于提高电子传递效率,这为 BMFC 改性提供了一种新思路。

参考文献

[1] 布鲁斯·洛根. 微生物燃料电池[M]. 冯玉杰,王鑫等译. 北京: 化学工业出版社,2009:4-5.
[2] Tender L M, Reimers C E, Stecher H A, et al. Harnessing microbially generated power on the seafloor[J]. Nature Biotechnology, 2002,20(8):821-825.

[3] Fu Y B, Xu Q, Zai X R, et al. Low electrical potential anode modified with Fe/ferric oxide and its application in marine benthic microbial fuel cell with higher voltage and power output[J]. Applied Surface Science, 2014, 289:472-477.
[4] Fu Y B, Liu Y Y, Xu Q, et al. Comparative study of two carbon fiber cathodes and theoretical analysis in microbial fuel cells on ocean floor[J]. Journal of Ocean University of China, 2014, 13(2): 257-261.
[5] Fu Y B, Zhao Z K, Liu J, et al. Sulfonated polyaniline/vanadate composite as anode material and its electrochemical property in microbial fuel cells on ocean floor[J]. Science China Chemistry, 2011, 54(5):844-849.
[6] Zhang Y Z, Mo G Q, Li X W, et al. A Graphene modified anode to improve the performance of microbial fuel cells[J]. Journal of Power Sources, 2011, 196:5402-5407.
[7] Liu J, Qiao Y, Guo C X, et al. Graphene/carbon cloth anode for high-performance mediatorless microbial Fuel Cells[J]. Bioresource Technology, 2012, 114:275-280.
[8] Xu Y, Bai H, Lu G, et al. Flexible graphene films via the filtration of water-soluble noncovalent functionalized graphene sheets[J]. Journal of the American Chemical Society, 2008, 130(18):5856-5857.
[9] Newman D K, Kolter R. A role for excreted quinones in extracellular electron transfer[J]. Nature, 2000, 405(6782):94-97.
[10] Park D D, Zeikus J J. Impact of electrode composition on electricity generation in a single-compartment fuel cell using *Shewanella putrefaciens*[J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2002, 59(1): 58-61.
[11] 傅玲,刘洪波,邹艳红,等. Hummers 法制备氧化石墨烯时影响氧化程度的工艺因素研究[J]. 炭素, 2005, 4:10-14.
[12] 李建海. 海底沉积物微生物燃料电池阳极表面改性及电极构型研究[D]. 青岛:中国海洋大学硕士论文,2010.
[13] Lang X M. The role of anthraquinone sulfonate dopants in promoting performance of polypyrrole composites as pseudo-capacitive electrode materials[J]. Synthetic Metals, 2010, 160(15/16):1800-1804.
[14] Lowy D A, Tender L M, Zeikus J J, et al. Harvesting energy from the marine sediment-water interface II Kinetic activity of anode materials[J]. Biosensors and Bioelectronics, 2006, 21(11): 2058-2063.
[15] Lu J, Nagase S, Zhang X, et al. Selective interaction of large or charge-transfer aromatic molecules with metallic single-wall carbon nanotubes: Critical role of the molecular size and orientation[J]. Journal of the American Chemical Society, 2006, 128(15):5114-5118.
[16] Hao R, Qian W, Zhang L, et al. Aqueous dispersions of TCNQ-anion-stabilized graphene sheets[J]. Chemical Communications, 2008, (48):6576-6578. ■