

硅烷偶联剂修饰 MFC 阳极及其电池性能的研究

郑 钊¹, 周仕华^{2,3}, 李 超^{2,3}, 操家顺^{2,3}

(1. 金华职业技术学院 制药与材料工程学院, 浙江 金华 321007; 2. 河海大学 浅水湖泊综合治理与资源开发教育部重点实验室, 江苏 南京 210098; 3. 河海大学 环境学院, 江苏 南京 210098)

摘 要: 以碳毡为基础电极材料,使用新型有机材料硅烷偶联剂(KH550、KH580 和 KH792)修饰 MFC 的阳极,分析其对 MFC 产电性能和电极生物膜菌群结构的影响,旨在探讨电极修饰材料、电池性能和电极生物膜三者之间的关系。试验结果表明,带氨基的 KH550 和 KH792 能够有效提升 MFC 的产电性能,其功率密度可分别提高 50% 和 28.5%。而带巯基的 KH580 不能提升 MFC 的产电性能,还减缓了启动速度。电极生物膜的群落分析结果表明,阳极生物膜(无论修饰前还是修饰后)的主要微生物群落为变形菌(*Proteobacteria*)和厚壁菌(*Firmicutes*)。经过修饰后,电极上的菌群结构发生了变化,其生物多样性高于修饰前,且这种变化主要来自电极材料对微生物吸附效果的差异。此外,硅烷偶联剂的分子结构和电极上微生物菌群结构表明,材料的官能团对于电极生物膜菌群结构的影响大于烷基链。

关键词: 微生物燃料电池; 硅烷偶联剂; 修饰; 菌群结构; 官能团

中图分类号: TU992 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2018)13-0125-05

Study on Modifying MFC Anode with Silane Coupling Agents (SCAs)

ZHENG Zhao¹, ZHOU Shi-hua^{2,3}, LI Chao^{2,3}, CAO Jia-shun^{2,3}

(1. School of Pharmaceutical and Material Engineering, Jinhua Polytechnic, Jinhua 321007, China; 2. Key Laboratory of Integrated Regulation and Resource Development on Shallow Lakes <Ministry of Education>, Hohai University, Nanjing 210098, China; 3. College of Environment, Hohai University, Nanjing 210098, China)

Abstract: Using carbon felt as the basic electrode material, three silane coupling agents (SCAs), namely KH550, KH580, and KH792, were used to modify the anodes of MFC, and the influence on the MFC performance was investigated. This paper focused on the relationships among the electrode material, MFC performance, and the biodiversity of electrode biofilm. The amino-SCAs (KH550 and KH792) effectively improved the MFC performance, and the power densities were increased by 50% and 28.5% respectively. However, the sulfydryl-SCA KH580 did not improve the MFC performance, but slowed down the startup speed. According to the microbial communities analysis, the predominated phyla were *Proteobacteria* and *Firmicutes* on all anodes. After the modifications, the anode biodiversity was increased, which was due to the difference in the adsorption of bacteria on anode materials. Furthermore, in view of the structure of the SCA materials and the anode biodiversity, functional groups determined the biodiversity variation stronger than the alkyl chains.

Key words: microbial fuel cell; silane coupling agent; modification; microbial communities; functional group

微生物燃料电池(MFC)是一种电化学与生物化学相结合的新型水处理工艺,其性能受多种因素的影响。其中,电极材料及电极生物膜是影响MFC性能的两个核心因素。硅烷偶联剂(SCA)是广泛使用的偶联剂,其优势在于可以将无机材料和有机材料进行很好的耦合。但硅烷偶联剂在MFC领域中的应用未见报道。在MFC中,电极通常是无机碳材料,而微生物表面是亲水性的,因此硅烷偶联剂可以在两者之间充当桥梁,增强细菌与电极的结合。

笔者选取(KH550、KH580和KH792)等3种具有代表性的硅烷偶联剂修饰MFC阳极,研究3种硅烷偶联剂对修饰后电池性能的影响,探讨阳极生物膜上菌群结构的变化,并深入分析硅烷偶联剂上不同基团带来的新效应。

1 材料与方法

1.1 硅烷偶联剂-碳毡阳极的制备方法

根据Chen等人^[1]的研究,阳极的修饰步骤如下:将碳毡裁剪成长为7 cm、宽为2 cm、厚为0.3 cm的小片,使用KH550、KH792、KH580对碳毡表面进行修饰。以KH550为例,用去离子水洗净需要修饰的碳毡电极,使用1 mol/L的HCl进行活化,再浸入500 mL超纯水中,超声20 min,记为溶液A;在500 mL超纯水中,加入10 g的KH550,充分搅拌20 min,使其预先水解,记为溶液B;将溶液A与溶液B混合(KH550的浓度为1%),然后放入水浴中,回流反应4 h。KH580与KH792的修饰过程与KH550相同。使用乙醇冲洗经过修饰后的电极,再用去离子水冲洗,放入烘箱,固定70℃,烘干24 h。

1.2 试验装置

试验装置为H型双室MFC。该装置由两个圆柱形且透明的丙烯酸塑料瓶构成,其内径为8 cm、高为9 cm,两个电极室的有效体积均为300 mL。阴阳电极室由侧管相连,侧管内径为2 cm,其间镶嵌质子交换膜(PEM)。阳极室顶端采用密封盖子保持厌氧条件,盖子上有进(取)样口和导线出口。

PEM在使用前,先在80℃的H₂O₂溶液(3%)中浸泡1 h,用去离子水冲洗3次后,放入80℃的HNO₃溶液(10%)中浸泡1 h,然后用去离子水冲洗3次,备用。

启动时,阳极和阴极均使用碳毡材料,长为7 cm,宽为2 cm,厚为0.3 cm。使用电极前,采用1 mol/L的HCl浸泡24 h,然后用蒸馏水冲洗干净。

1.3 MFC的接种与运行

MFC中使用50 mmol/L的PBS缓冲液,其成分为:NH₄Cl(0.31 g/L)、KCl(0.13 g/L)、Na₂HPO₄·12H₂O(3.32 g/L)、NaH₂PO₄·2H₂O(10.32 g/L)。1 L电极缓冲液中添加1 mL微量元素^[2],并在使用前采用NaOH调节pH值至7。

使用阳极电极缓冲液前,需采用纯氮气对其进行吹脱,再加入阳极室。阳极接种的厌氧污泥取自某制药厂二沉池污泥。接种前,将污泥放入添加了微量元素的电极液中,以醋酸钠为唯一碳源,严格厌氧驯化30 d以上后备用,再以15%的污泥量进行接种。所有MFC均以序批式运行,使用醋酸钠作为底物(唯一碳源),初始COD为1 000 mg/L。

4个装置(未修饰碳毡, KH550、KH580和KH792修饰的碳毡)的运行温度控制在28℃,阳极液每3 d更换一次,以消除底物浓度的干扰。

在每个反应装置的阳极室内,插入两个材料一样的阳极,一个与外电路连接作为阳极,另一个不连接外电路,只是作为吸附微生物的假阳极。假阳极不具有电化活性,只是生物膜的载体。通过对比真、假阳极,可更好地观察修饰后电极材料起到的作用。

1.4 检测方法

采用衰减全反射法进行红外分析;采用数字万用表测定电压;通过外电阻阻值绘制极化曲线,进而获得功率曲线;采用PCR-DGGE方法分析电极微生物的群落结构。

2 结果与讨论

2.1 硅烷偶联剂-碳毡电极的表面性质表征

经硅烷偶联剂改性后的3个电极的红外表征结果如图1所示。可知,修饰后的3个电极在1 000~1 100 cm⁻¹处均有一个复杂的宽频峰,此峰的形成是由于硅氧键Si—O—Si的对称伸缩和线性硅氧碳键Si—O—C的不对称柔性振动^[3]。在1 300 cm⁻¹附近的吸收峰代表硅烷偶联剂中Si—CH₂—的变角振动峰。以上特征峰展示了硅烷偶联剂的基本框架。3 350和3 370 cm⁻¹处的吸收峰是因为—NH₃⁺的伸缩振动,并且1 520和1 551 cm⁻¹处的峰也代表了氮氢键的变角振动,共同证明了KH550和KH792中存在氨基官能团^[4]。相应地,2 620 cm⁻¹处的吸收峰证明了经过KH580修饰的电极存在巯基。

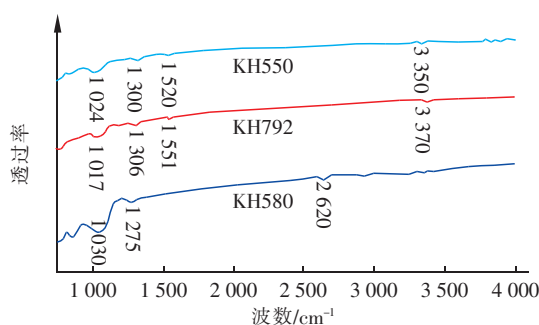


图 1 3 个修饰电极的表面红外结果

Fig. 1 Infrared spectrum result of three modified anodes surface

理论上,经过预水解后的硅烷偶联剂应含有较多的羟基,即在 $3\ 250 \sim 3\ 300\ \text{cm}^{-1}$ 处应存在吸收峰,但图 1 中并没有明显的峰,说明此处的羟基大多已经与碳毡上的羟基反应,并生成了新的共价键 $\text{Si}-\text{O}-\text{C}^{[5]}$,也证明了偶联成功。

综上所述,3 种硅烷偶联剂成功地嫁接在碳毡电极上,并完成了硅醇键与碳毡上羟基的脱水缩合。

2.2 不同硅烷偶联剂对 MFC 性能的影响

4 个 MFC 反应器的运行情况如图 2 所示。

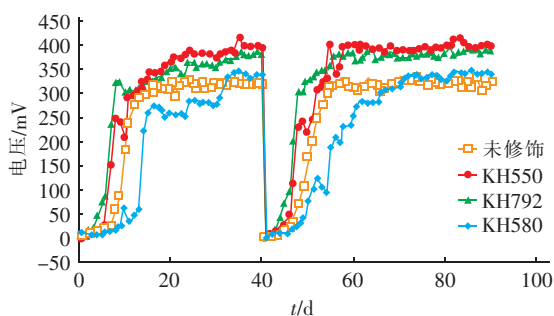


图 2 MFC 的运行情况

Fig. 2 Operation of MFC

由图 2 可知,试验过程中 4 个 MFC 的电压呈现典型的周期性变化(产电周期)。这是因为电极液和底物为每 3 d 更换一次,即反应器在各自底物还没有消耗完时就更新了底物,可保持电压在平台位置上运行。此外,在所有反应器中底物没有消耗完之前,就再次拉平底物浓度能够防止个别反应器处于饥饿状态,减少对菌群结构的影响。

从图 2 还可以看出,对于第一次运行(0 ~ 40 d),具有氨基的 KH550 和 KH792 修饰的 MFC 启动速度较快,在第 5 天其电压就发生了陡增。相反地,具有巯基的 KH580 修饰的 MFC 启动速度较慢。运行至第 30 天时,4 个 MFC 装置都到达了电压平台,其所能达到的最大电压由大到小依次为:416

(KH550)、384 (KH792)、344 (KH580) 和 329 (未修饰) mV。第一次运行 40 d 以后,重新搭建试验装置,并且更换 4 个相应的电极材料。第 2 次运行中,试验现象与第 1 次基本相同,说明试验结果具有可信性和可重复性。

试验过程中外电阻为 $10 \sim 80\ 000\ \Omega$,MFC 的极化曲线如图 3 所示。

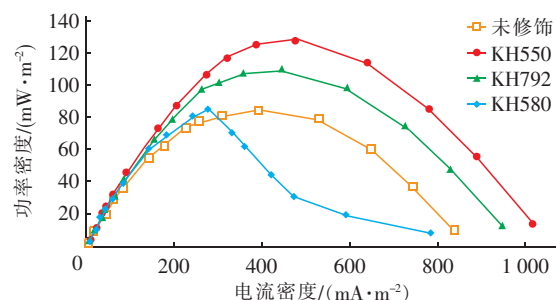


图 3 MFC 的极化曲线

Fig. 3 Polarization curves of MFC

由图 3 可知,未修饰的 MFC 最大功率密度为 $84.8\ \text{mW}/\text{m}^2$,而采用 KH550 和 KH792 修饰的 MFC 的最大功率密度分别为 127 和 $109\ \text{mW}/\text{m}^2$,相比于未修饰的 MFC 分别提高了 50% 和 28.5%。KH550 修饰的 MFC 达到最大功率密度时,对应的电流密度为 $477\ \text{mA}/\text{m}^2$ 。然而,经过 KH580 修饰的 MFC 的最大功率密度为 $84.7\ \text{mW}/\text{m}^2$,与未修饰的 MFC 相当。可见,带氨基的硅烷偶联剂材料可以有效提高 MFC 的产能,且加快启动速度;而带巯基的材料对 MFC 产能的影响不明显,甚至还降低了启动速度。对于硅烷偶联剂中氨基的效应,由于氮原子具有孤对电子,氨基可以促进吸附重金属的能力。因此, KH550 和 KH792 可以作为吸附助剂而广泛应用。另外,氨基也很可能具有促进 MFC 络合吸附微生物的作用,使电极对细菌有更迅速的富集,因此带有氨基的硅烷偶联剂能够更好地促进 MFC 提高产能并加快启动速度。相反,巯基却缺少该作用,甚至减慢了启动速度。对于巯基的负面效应,可能是因为硫自由基进行了交联形成二硫键,这种交联作用使得性质柔软的碳毡电极变得硬而脆,从而影响了对微生物的吸附效果。KH550 在提高 MFC 性能方面优于 KH792,尽管 KH792 比 KH550 多一个氨基,但碳链较长,长碳链对电极表面造成的空间位阻效应可阻碍细菌的吸附效果。可见,官能团和烷基链均可影响 MFC 的性能。

由图3还可以看出,在低电流密度区域($<200 \text{ mA/m}^2$),4个MFC的功率密度相差不多,这说明经过修饰的电极表面,并未改变MFC阳极的活化效果。因此,MFC产电性能的提高是由于修饰后电极表面的电荷增加了,进而促进了对细菌的吸附,但并未影响阳极的催化性能。

2.3 硅烷偶联剂对阳极微生物群落的影响

在4个MFC运行90 d后,通过DGGE研究4种电极材料真阳极和假阳极的微生物群落结构,图4为8个电极生物膜的菌群分析结果(T代表真阳极,F代表假阳极)。

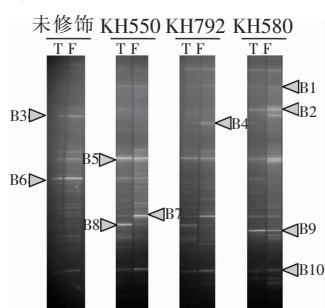


图4 8个电极生物膜的菌群分析结果

Fig.4 Biodiversity analysis of biofilm in eight anodes by DGGE

对于DGGE图谱上的10个代表性条带,进行测序比对分析,结果见表1。

表1 10个代表性条带的分析结果

Tab.1 Analysis results of ten representative bands

项 目	菌种	类型
B1	<i>Syntrophothermus lipocalidus</i>	Firmicutes(Clostridia)
B2	<i>Acinetobacter</i> sp. NBRC	γ -Proteobacteria
B3	<i>Acidovorax radialis</i>	β -Proteobacteria
B4	<i>Variovorax paradoxus</i>	β -Proteobacteria
B5	<i>Neisseria weaveri</i>	β -Proteobacteria
B6	<i>Geobacter sulfurreducens</i>	δ -Proteobacteria
B7	<i>Azoarcus</i> sp. BH72	β -Proteobacteria
B8	<i>Geobacter bemidjensis</i>	δ -Proteobacteria
B9	<i>Sideroxydans lithotrophicus</i>	β -Proteobacteria
B10	<i>Aeromonas salmonicida</i>	γ -Proteobacteria

由表1可知,10个代表性条带均属于变形菌门(*Proteobacteria*)和厚壁菌门(*Firmicutes*),且 β -变形菌占主导地位,这与Chae等的研究结果一致^[6]。

① 真、假阳极生物膜菌群的比较

结合图4可以看出,3个修饰的MFC中假阳极上的生物膜菌群多样性均高于真阳极。这是由于假阳极没有连接电路,仅作为细菌附着的支撑物,负责微生物的吸附,不进行电化学筛选。图4中的B3、

B4和B7条带,在假阳极上富集较多,而在相应的真阳极上条带很淡,甚至消失。这说明该类细菌只是吸附生长在电极上,并不进行产电呼吸,即其并不是具有电化学活性的细菌。这类细菌很可能在早期的阳极生物膜中含量较高,但随着MFC的运行,电极生物膜逐渐成熟,从而逐渐被淘汰。

② 硅烷偶联剂对电极生物膜的影响

由图4可知,经过修饰电极的条带均多于未修饰的电极,即经过修饰后菌群多样性变高了。硅烷偶联剂的修饰提高了碳毡的润湿性和生物相容性,其在碳毡电极和微生物之间搭建了一个桥梁,帮助细菌和胞外基质铆接在电极上,促进了两者的亲和性。结合以上分析,硅烷偶联剂基于不同的官能团或烷基链结构可以选择性地富集不同的细菌,进而形成新的微生物群落,这意味着存在更多的、潜在电子传递路径,有利于电子从细菌传递至电极,并提高MFC的产电能力。

B1和B5条带在修饰后的电极中较亮,在未修饰电极中较暗。经分析,B1和B5条带最接近的菌种分别为*Syntrophothermus lipocalidus*和*Neisseria weaveri*,而这两类细菌不具有金属还原能力,即其并不能将电极作为电子受体,也不属于电化学活性菌。有研究表明,很多种类的细菌,虽然并不是电化学活性菌,但它们的存在对于生物膜的产电能力是有帮助的,这些“辅助”细菌,可为电化学细菌提供吸附位点,或利用自身的导电器官帮助电子传递^[7],也有可能它们与电化学细菌是共生关系。

B6是未修饰电极DGGE图谱中最亮的条带,该条带对应的菌种是一种典型的金属还原菌^[8],具有高产电活性。然而,B6却在修饰后电极中变淡甚至消失,说明*Geobacter sulfurreducens*在修饰电极生物膜中被淘汰。在修饰后的电极上,取而代之的是条带B8对应的菌种,该菌种也是一种铁还原菌^[9],其在KH550和KH792修饰的电极上尤为密集。这就说明,硅烷偶联剂可以进一步“扶植”新的主导地位产电菌,以代替原来的优势产电菌。

③ 官能团对电极生物膜的影响

KH550和KH792修饰电极的DGGE图谱比较相近。例如B7在KH550和KH792的假阳极上富集很多,而B8在真阳极上富集等。带巯基的KH580与带氨基的KH550和KH792相比,DGGE图谱差别较大。与B7最相近的菌种是一类可以利

用硝态氮作为电子受体的细菌。MFC 阳极富集的生物膜可以进行硝态氮的还原,但不能证明其能够直接参与产电。而 B7 在真阳极上遭到淘汰,也说明该菌种只是对氨基硅烷偶联剂有更好的吸附作用。B9 是在 KH580 修饰的电极上特殊富集的细菌,曾在降解多环芳香烃的 MFC 阳极中发现过该菌种^[10]。综上所述,官能团对微生物菌群结构的影响大于烷基链。

3 结论

① 硅烷偶联剂可以用来修饰 MFC 的碳毡电极,经过氨基硅烷偶联剂修饰的 MFC 可以缩短装置的启动时间,提升功率密度,相比于未修饰的 MFC,经 KH550 和 KH792 修饰的 MFC 功率密度分别提高了 50% 和 28.5%,然而经疏基硅烷偶联剂修饰的阳极却不能提高 MFC 产能,甚至减缓启动速度。

② 未经修饰和经硅烷偶联剂修饰的 MFC 中,假阳极的生物多样性均高于真阳极,且生物膜中的主要菌群均为变形菌(*Proteobacteria*)和厚壁菌(*Firmicutes*)。

③ 经硅烷偶联剂修饰后,MFC 阳极生物膜的菌群结构得到改变,这主要是由于细菌的吸附行为导致的,并且在硅烷偶联剂中,官能团(氨基或疏基)给菌群结构带来的影响明显大于烷基链。

④ 经硅烷偶联剂修饰后,阳极生物膜的菌群多样性得到了提高。未修饰的阳极中占优势的菌种为 *Geobacter sulfurreducens*,而该菌种在修饰电极上则被淘汰。在 MFC 中,*Azoarcus* sp. BH72 和 *Geobacter bemidjensis* 对氨基的亲合性更好,而 *Sideroxydans lithotrophicus* 对疏基的亲合性更好。

参考文献:

- [1] Chen Z, Chen S, Zhang J. Effect of functionalized MWCNTs with surfactant and coupling agent on properties of LDPE/POE blends [J]. J Elastomers Plast, 2011, 43 (6): 543 - 558.
- [2] Lu H, Oehmen A, Virdis B, et al. Obtaining highly enriched cultures of *Candidatus Accumulibacter* phosphates through alternating carbon sources [J]. Water Res, 2006, 40 (20): 3838 - 3848.
- [3] Wang Z, Suo J, Li J. Synthesis and characterization of epoxy resin modified with γ -thiopropyl triethoxy silane [J]. J Appl Polym Sci, 2009, 114 (4): 2388 - 2394.
- [4] Zhang L X, Jin Q Z, Shan L, et al. $H_3PW_{12}O_{40}$ immobi-

lized on silylated palygorskite and catalytic activity in esterification reactions [J]. Appl Clay Sci, 2010, 47 (3/4): 229 - 234.

- [5] Song Y C, Choi T S, Woo J H, et al. Effect of the oxygen reduction catalyst loading method on the performance of air breathable cathodes for microbial fuel cells [J]. J Appl Electrochem, 2012, 42 (6): 391 - 398.
- [6] Chae K J, Choi M J, Lee J W, et al. Effect of different substrates on the performance, bacterial diversity, and bacterial viability in microbial fuel cells [J]. Bioresour Technol, 2009, 100 (14): 3518 - 3525.
- [7] Holmes D E, Dang Y, Walker D J, et al. The electrically conductive pili of *Geobacter* species are a recently evolved feature for extracellular electron transfer [J]. Microb Genom, 2016. DOI: 10. 1099/mgen. 0. 000072.
- [8] Chan C H, Levar C E, Zacharoff L, et al. Scarless genome editing and stable inducible expression vectors for *geobacter sulfurreducens* [J]. Appl Environ Microbiol, 2015, 81 (20): 7178 - 7186.
- [9] Luef B, Fakra S C, Csencsits R, et al. Iron-reducing bacteria accumulate ferric oxyhydroxide nanoparticle aggregates that may support planktonic growth [J]. ISME J, 2013, 7 (2): 338 - 350.
- [10] Yan Z, Song N, Cai H, et al. Enhanced degradation of phenanthrene and pyrene in freshwater sediments by combined employment of sediment microbial fuel cell and amorphous ferric hydroxide [J]. J Hazard Mater, 2012, 199/200: 217 - 225.



作者简介:郑钊(1963 -), 男, 浙江龙游人, 硕士, 副教授, 主要研究方向为污水处理技术。

E-mail: mrzhzhao@126. com

收稿日期: 2018 - 03 - 22