

## Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 光催化耦合微生物燃料电池去除罗丹明 B

袁 华 柳丽芬\*

(工业生态与环境工程教育部重点实验室,环境生态工程研究实验室;  
大连理工大学食品与环境学院,盘锦 122441)

**摘要:** 以硝酸银、磷酸钠为原料,一步沉淀法制备了 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 可见光光催化剂,用硅溶胶将其负载于不锈钢丝网上,经干燥得到光催化电极。以此光催化电极和碳棒分别作为阴极、阳极,在阳极室加入负载生物产电菌的活性炭颗粒,建立光催化耦合微生物燃料电池反应器。以罗丹明 B(RhB)为模型污染物,考察了光照、底物浓度、pH 值等对污染物去除效率与电池产电性能的影响。结果显示:在 100 W 卤素灯光照下、外接 500 Ω 电阻、pH=10、微生物量 1.5 倍,反应 4 h 可去除 92%的(50 mg·L<sup>-1</sup>、200 mL)RhB;此时电池输出电压和功率密度分别为 124 mV、34.9 mW·m<sup>-2</sup>。5 次重复实验表明该负载型光催化电极具有很好的稳定性。

**关键词:** 磷酸银; 罗丹明 B; 微生物燃料电池; 可见光光催化

中图分类号: O614.122

文献标识码: A

文稿编号: 1001-4861(2016)02-0216-07

DOI: 10.11862/CJIC.2016.030

## Removal of RhB by Photocatalysis with Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> on Stainless Steel Integrated in Microbial Fuel Cell as Photocathode

YUAN Hua LIU Li-Fen\*

(MOE, Key Lab of Industrial Ecology and Environmental Engineering, School of Food and Environment, Dalian University of Technology, Panjin, Liaoning, 122441 China)

**Abstract:** Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> visible light photocatalyst was prepared by one step precipitation method from silver nitrate and sodium phosphate. It was loaded onto stainless steel mesh support using silica sol, then the photocatalytic electrode was obtained after drying. Using supported photocatalytic electrode and carbon rod as the cathode and the anode respectively, filling granular carbon already loaded with electrogenic microbes in anode chamber, and the coupled photocatalytic microbial fuel cell reactor was established. With RhB as a model pollutant, the effects of light intensity, substrate concentration, pH value on removal efficiency and the electricity generation were studied. The results showed: using 100 W halogen light, a 500 Ω external resistance, at pH=10, and 1.5 times microbial biomass, after 4 h reaction, 92% RhB in 200 mL 50 mgL<sup>-1</sup> solution was removed; at this time the output voltage and the power densities were respectively 124 mV and 34.9 mW·m<sup>-2</sup>. The supported photocatalytic electrode is stable after five times reuses.

**Keywords:** silver phosphate; rodamine B; microbial fuel cell; visible light photocatalysis

## 0 引 言

高级氧化光催化水处理技术,具有能耗低、二次

污染少等优点,其重要的前沿研究进展<sup>[1]</sup>均围绕新型可见光响应催化剂展开,如 A<sub>x</sub>B<sub>y</sub>O<sub>z</sub> 型的 Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub><sup>[2]</sup>、BiVO<sub>4</sub><sup>[3]</sup>、SrTiO<sub>3</sub><sup>[4]</sup>等,以更好利用太阳能进行污染控

收稿日期:2015-06-28。收修改稿日期:2015-10-13。

国家自然科学基金(No.21177018)资助项目。

\*通信联系人。E-mail: lifenliu@dlut.edu.cn

制。而另一种节能水处理技术研究是基于生物电化学原理的微生物燃料电池 (microbial fuel cell, MFC) 技术,因其资源利用率高、清洁产电并消除污染<sup>[5-8]</sup>而倍受世界研究者青睐。最近有研究者将两种技术耦合,建立光催化型微生物燃料电池<sup>[9-11]</sup>,利用生物产电耦合光催化提高污染物的去除效果和 MFC 的产电性能,因而更高效和节能。其中,光催化剂及其电极的性能对耦合体系的构型与水处理效果及产电性能有重要影响,还需要更多研究。尚未见应用磷酸银的光催化耦合燃料电池的研究。

可见光催化剂磷酸银可由沉淀法<sup>[12-13]</sup>制备。李宁等<sup>[14]</sup>用一步法制备  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  对波长小于 525 nm 可见光具有稳定的催化性能;用氙灯照射 45 min,罗丹明 B 的去除率达 93.9%,而  $\text{N-TiO}_2$  仅去除 8.1%。Katsumata 等<sup>[15]</sup>用  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  光催化降解双酚 A,氙灯照射 10 min 的去除率达 100%;180 min 后总有机碳去除率达 82.8%。李军奇等<sup>[16]</sup>用银氨辅助法制备立方体  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ ,发现立方体的光催化活性比球形好。研究者还采用复合碳纳米材料和调控高活性晶面结构的方法获得更优异的催化性能<sup>[17-20]</sup>。

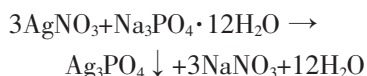
本文用一步沉淀法合成  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ ,用硅溶胶将其分散并负载于不锈钢丝网上,得到光催化电极;将该电极作阴极,耦合产电微生物阳极,构建了光催化型微生物燃料电池 (photocatalytic microbial fuel cell, PMFC),考察了其去除罗丹明 B(RhB)的效率和电池产电性能。

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂的制备、负载与表征

#### 1.1.1 制备 $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 光催化剂

分别称取 5.01 g  $\text{AgNO}_3$ 、11.4 g  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  溶于去离子水中;将  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  溶液快速搅拌,缓慢加入硝酸银溶液,充分反应后得黄色沉淀物,经抽滤、水洗 5 次后,70 °C 下干燥得到  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  光催化剂。其制备沉淀反应式可表示为:



#### 1.1.2 负载 $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 制备光催化电极

将 500 目方眼平纹不锈钢丝金属网裁剪成 4 cm×4 cm,先后用丙酮、无水乙醇浸泡 2 h,干燥备用。将浓盐酸与去离子水混合,滴加到无水乙醇与正硅酸乙酯的混合液中,之后继续搅拌 0.5 h。其中正硅酸乙酯、无水乙醇、去离子水、浓盐酸的体积比为

1:2.23:2:0.55。取一定量的光催化剂分散至硅溶胶中,搅拌 10 min,用刷子将光催化剂溶胶均匀刷到不锈钢网上,50 °C 烘干得到负载光催化剂的电极。

#### 1.1.3 $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 光催化剂的表征

催化剂 X 射线衍射表征仪器为北京中核仪器厂 XRD-7000,测试使用 Cu 靶射线,加速电压、电流分别是 40.0 kV、30.0 mA。用日本 JSM-5600LV 扫描电子显微镜表征催化剂粉末与负载催化剂的表面形貌。催化剂粉末的透射电镜表征使用了日本 JEM-2010 透射电子显微镜。

### 1.2 光催化耦合微生物燃料电池 PFC 去除罗丹明 B 的效果及其产电性能

PFC 反应装置包含光催化阴极室和生物阳极室,两室之间用阳离子交换膜隔离,反应器两侧器壁是石英材质,透光性好。

阴极室装有体积为 200 mL 浓度为 10 mg·L<sup>-1</sup> 的 RhB 溶液,该室反应时底部曝空气,气体流速为 0.1 m<sup>3</sup>·h<sup>-1</sup>。阳极室内充填有负载产电微生物的活性炭,微生物属于希瓦氏菌属,溶液组成为:0.1 g·L<sup>-1</sup> KCl,0.5 g·L<sup>-1</sup>  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,0.1 g·L<sup>-1</sup>  $\text{MgCl}_2$ ,0.1 g·L<sup>-1</sup>  $\text{CaCl}_2$ ,0.3 g·L<sup>-1</sup>  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ,2.5 g·L<sup>-1</sup>  $\text{NaHCO}_3$  和 1.64 g·L<sup>-1</sup>  $\text{CH}_3\text{COONa}$ 。以碳棒为阳极、负载型光催化剂电极为阴极,用铜导线将阴、阳极与外接电阻连接起来,阴、阳极距离 5 cm。距光催化电极 7 cm 处放置 100 W 钨卤素灯,用做光催化的光源。

反应时每 5 min 测一次电池输出电压和电流,每 30 min 取 RhB 水样。采用紫外可见分光光度计测定吸光度,由标准曲线计算染料浓度。考察光照、外电路电阻值、pH 值、底物浓度等因素对 RhB 去除效率与电池产电性能的影响。最后通过重复实验考察了负载型光催化电极的稳定性。

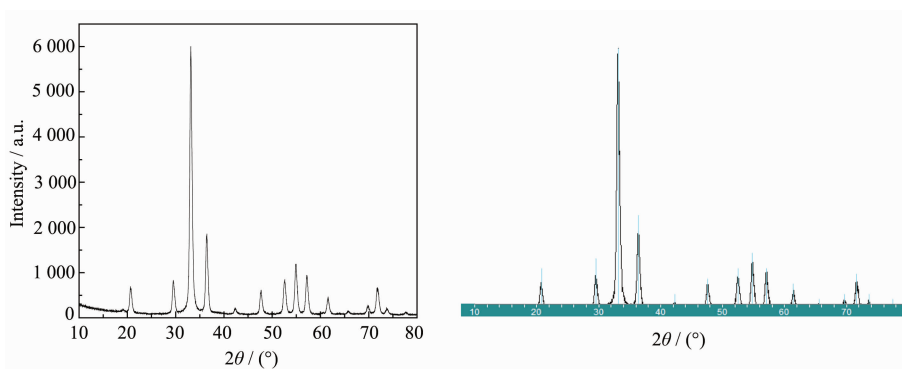
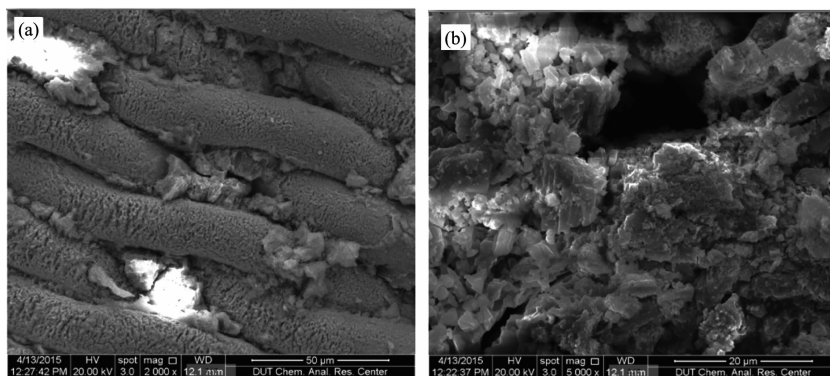
## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 光催化剂的 XRD 分析

图 1 中左图是制备的  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  粉末的 XRD,经与 PDF 标准卡片对照,发现与 PDF#06-0505(右图)相吻合。衍射峰尖锐,没出现其他杂质峰。说明催化剂晶型为立方型,且晶型完整,纯度高。

### 2.2 $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 光催化剂的 SEM

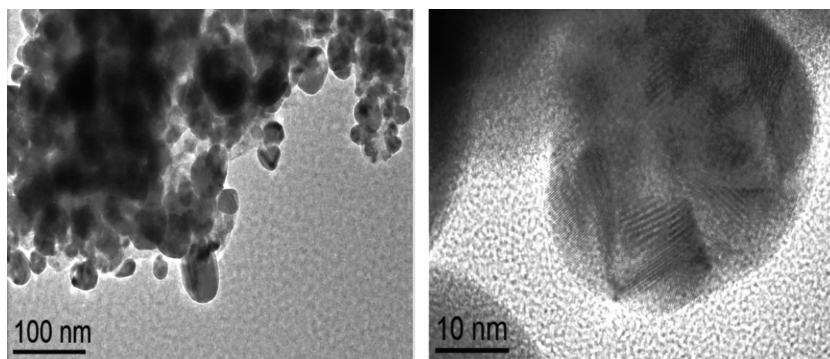
图 2 是负载型光催化剂 SEM 图,a、b 分别放大 2 000、5 000。由图可见不锈钢网上负载层的结构均匀细密,完全覆盖了不锈钢丝,催化剂分散在硅溶胶形成的无定形二氧化硅层中。

图 1  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  粉末及标准卡的 XRD 图Fig.1 XRD patterns of the prepared  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  powder and the standard card图 2 负载型  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  SEM 图像Fig.2 SEM images of the loaded  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 

## 2.3 $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 光催化剂的 TEM

图 3 是  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  粉末的 TEM 图像, 可以观察到

图中晶粒尺寸约 10~50 nm, 有清晰的边缘; 具有纳米材料特征和聚集现象。

图 3  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  粉末 TEM 图像Fig.3 TEM images of the  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  powder

## 2.4 PMFC 中 RhB 的去除效果及产电性能

### 2.4.1 光照提高产电和 RhB 去除效率

用脱色效率表示去除效率, 由图 4 可见, 无光时反应 4 h 可去除 58% RhB; 光照时反应 4 h 可去除 82% RhB。这是由于无光照时仅发生阴极电催化反

应(如氧还原反应)是否产生双氧水或者引发降解反应和吸附作用来降低水中 RhB 浓度待查; 当仅用不锈钢做阴极时, RhB 基本没有去除, 加光照时仅有少量去除。有光照时电极催化剂产生电子空穴对, 电子与氧气结合生成超氧负离子, 空穴与水或羟基反

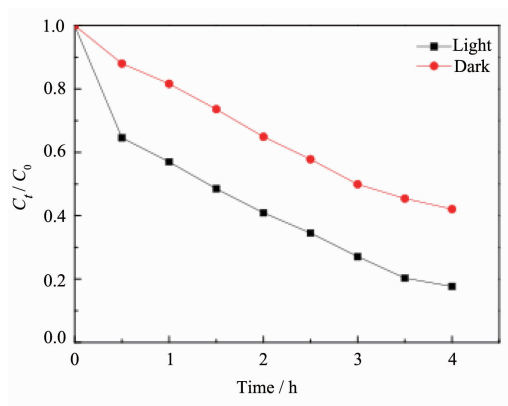


图 4 PMFC 中阴极光照对 RhB 去除率的影响

Fig.4 Effect of light illumination on removal of RhB in PMFC

应生成羟基自由基,超氧负离子与羟基自由基具有强氧化性,能氧化降解罗丹明 B 并脱色,因此光照提高罗丹明 B 的催化脱色效果和去除效率。

PMFC 的产电性能由电池电压和产电密度表示。结果显示光照时电池电压、功率密度均有提升。

无光照时稳定电压与功率密度分别为 4 mV 和  $0.6 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-2}$ 。100 W 光照时的电池电压和功率密度分别为 35 mV 和  $9 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-2}$ ,提高近 9 倍和 15 倍。光照加快染料降解,促进电子的传递和反应。PMFC 中光催化耦合生物阳极在去除污染物和产电两方面体现有协同作用。该现象已有报道<sup>[9-11]</sup>。

#### 2.4.2 外电阻对 RhB 去除和产电的影响

表 1 显示 PMFC 连接不同的外接电阻时,外接电阻对 RhB 去除效果的影响。

由表 1 可见当外接电阻分别为 100、500、1 000  $\Omega$  时,反应 4 h 后 RhB 去除率分别为 82%、90%、88%。适当增大外接电阻可以提高染料的去除,但是继续增大电阻,去除率反而略有降低。适当增加电阻值可以提高电池电压,降低光生电子与空穴的复合机率,提高光催化剂的活性;但连接 1 000  $\Omega$  去除率稍微降低,可能是电阻值太大,一部分电流消耗在外电路中,对抑制光生电子与空穴的复合的作用有所减弱。

表 1 PMFC 中去除 RhB 和产电状况的影响因素

Table 1 Parameters influencing removal of RhB and electricity generation

| Parameter                                       | Stable cell voltage / mV | Stable power density / ( $\text{mW} \cdot \text{m}^{-2}$ ) | Removal rate (2 h) 4 h / % |
|-------------------------------------------------|--------------------------|------------------------------------------------------------|----------------------------|
| Resistance / $\Omega$                           |                          |                                                            |                            |
| 100                                             | 35                       | 8.7                                                        | (63), 88                   |
| 500                                             | 87                       | 19.8                                                       | (65), 90                   |
| 1 000                                           | 149                      | 43.8                                                       | (62), 82                   |
| RhB $C_0$ / ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) |                          |                                                            |                            |
| 10                                              | 87                       | 19.8                                                       | 90                         |
| 20                                              | 112                      | 33.8                                                       | 87                         |
| 50                                              | 115                      | 35.0                                                       | 68                         |
| pH                                              |                          |                                                            |                            |
| No adjustment                                   | 108                      | 31                                                         | 68                         |
| 10                                              | 131                      | 34                                                         | 85                         |
| 12                                              |                          | 68                                                         | 85                         |
| Electricigen biomass                            |                          |                                                            |                            |
| 1.0 times                                       | Increase then decrease   | Increase then decrease                                     | 85                         |
| 1.5 times                                       | Stable                   | Stable                                                     | 90                         |

由表 1 及图 5 可见连接不同外接电阻对 PFC 系统的电池电压、功率密度的影响。电池功率密度随回路中电阻的增大而增加。根据  $U = \frac{V_0}{R+r} R$ ,  $P = I^2 R = (\frac{V_0}{R+r})^2 R$ , 当外电阻  $R$  等于内电阻  $r$  时,功率密度最大。该 PMFC 内阻较大,当外接电阻从 100、500  $\Omega$  升到 1 000  $\Omega$  时,电压从 35 mV 升到 87 和 149

mV,增大 1.5 和 3.3 倍;功率密度从  $8.7 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-2}$  升到  $19.8$ 、 $43.8 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-2}$ ,分别增大 1 倍和 4 倍。从降解效果考虑,后续均采用 500  $\Omega$  外接电阻。

#### 2.4.3 初始浓度及 RhB 去除和产电

结果如表 1 和图 6 所示。当浓度从  $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  增加到  $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时,4 h 去除率下降不大,从 90% 降到 87%; $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  RhB 的去除率仅 68%。因催化

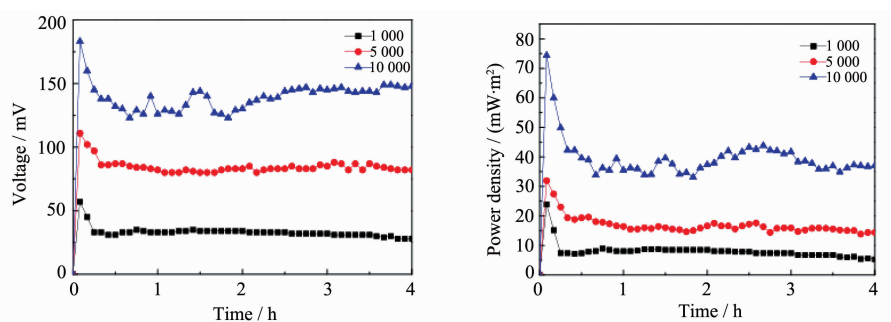


图 5 电阻值对电池产电情况的影响

Fig.5 Effect of connected external resistance on electricity generation

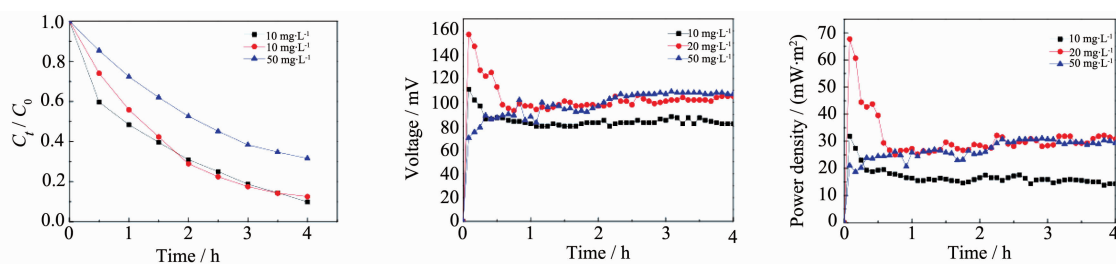


图 6 底物初始浓度对 RhB 去除率及 PMFC 产电的影响

Fig.6 Effect of initial concentration on removal of RhB and electricity generation in PMFC

剂量一定时,活性位点去除污染物反应速率最大后,继续增加浓度使去除率降低。底物浓度对 PFC 电池产电性能也有影响。当 RhB 浓度从  $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  增加到  $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时,电池产电性能有所提高,稳定电压从  $87 \text{ mV}$  变为  $125 \text{ mV}$ 、功率密度从  $19.8 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-2}$  变为  $43.8 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-2}$ 。浓度增加提供了充足的光催化底物;光催化降解消耗电子,促进阳极电子传递和传导。但底物浓度继续增加至  $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,产电功率基本不变,因为催化剂利用电子能力并没有得到增强,RhB 浓度对产电而言不是主要影响因素。

#### 2.4.4 pH 值对 PMFC 去除 RhB 和产电的影响

为提高  $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  RhB 的去除率,尝试增大 pH 值。发现增大 pH 值提高了 RhB 的去除率。

不调节 pH 值反应 4 h,RhB 去除率为 68%;调节 pH 值为 10 时,最大去除率为 85%;继续提高 pH 值为 12 时,去除率下降至 80%(图 7)。pH 值较低时催化电极表面带正电荷,RhB 阳离子型染料,过高 pH 值使 RhB 吸附量减少,不利于光催化去除。

表 1 显示 pH 值对耦合电池产电性能的影响。当反应体系不调节 pH 值时,电池产电性能随着时间出现增大的趋势,电压及功率密度分别为  $108 \text{ mV}$ 、 $31 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-2}$ 。pH=10 时,电池电压、功率密度出现先增大、后减少的现象,电压、功率密度最大为

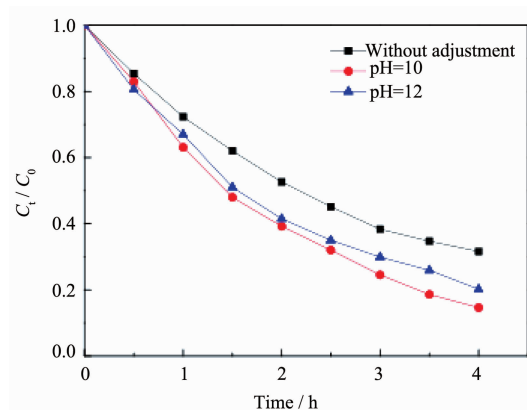


图 7 pH 值对 PMFC 中 RhB 去除率的影响

Fig.7 Effect of pH value on removal of RhB in PMFC

$133 \text{ mV}$ 、 $34 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-2}$ 。而 pH=12 时,产电性能一直下降,稳定电压、功率密度也降低了。可能强碱性条件对  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  及生物产电产生了不利影响。

#### 2.4.5 微生物量对 RhB 去除和产电的影响

为了提高  $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  RhB 去除率,尝试增加微生物量。结果如图 8 所示,当微生物量从 1 倍(相当于活性炭  $54 \text{ g}$ )增至 1.5 倍时,反应 4 h 后 RhB 去除率从 85%提高到 92%。增加微生物量,增大了阳极产电能力和电子的传递,提高了催化剂活性。增加产电微生物量对 PMFC 稳定产电性能有益。

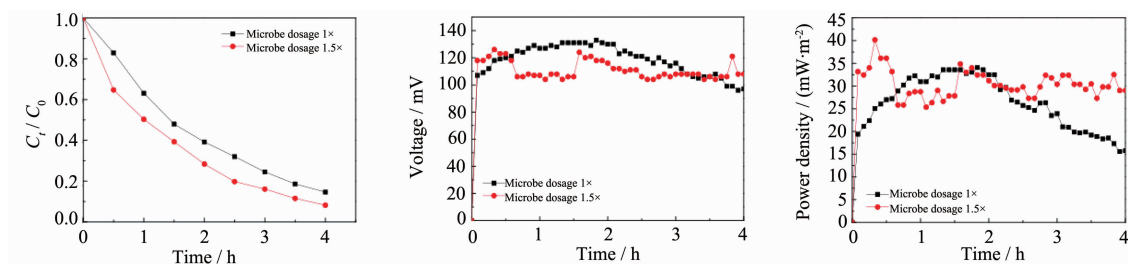


图 8 微生物量对 PMFC 中 RhB 去除率及产电的影响

Fig.8 Effect of microbial dosage on removal of RhB and electricity generation in PMFC

#### 2.4.6 负载型光催化剂电极的稳定性

催化剂的稳定性决定光催化电极的性能。在最优实验条件下,重复使用 5 次,200 mL  $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  溶液中的 RhB 去除率分别为 92%、89%、97%、91%、

89%。说明该负载型光催化电极稳定性较好。重复使用该电极的电池产电情况如图 9 所示。电池电压及功率密度均平稳,多次实验变化不大。仅第 4 次产电量骤增可能与电路链接和系统状况最优有关。

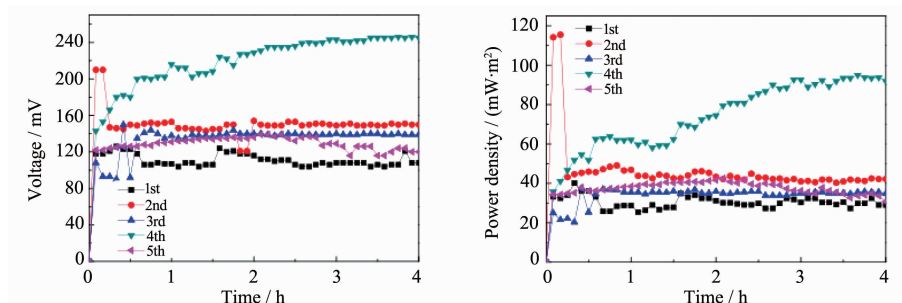


图 9 负载型光催化剂电极重复多次使用电池产电情况

Fig.9 Repeated use of the immobilized catalysts and electricity generation in PMFC

### 3 结 论

一步沉淀法制备  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  可见光光催化剂的纳米晶粒为 10~50 nm,负载到不锈钢网上制得光催化电极。该电极作为阴极耦合生物阳极构建光催化微生物电池 PMFC,与单纯光催化相比,PMFC 降解活性和去除效率有很大提高。优化条件下反应 4 h 去除了 92% RhB 污染物并稳定产电。该光催化电极稳定性较好,重复实验污染物去除率变化不大。其 PMFC 的产电性能也较稳定。

#### 参考文献:

[1] SUO Jing(索静), LIU Li-Fen(柳丽芬), YANG Feng-Lin(杨凤林). *Chin. J. Catal.*(催化学报), **2009**,**30**(4):323-327  
 [2] Dong H, Chen G, Shen J, et al. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2013**,**134-135**:46-54  
 [3] JIANG Hai-Yan(蒋海燕), DAI Hong-Xing(戴洪兴), MENG Xue(孟雪), et al. *Chin. J. Catal.*(催化学报), **2011**,**6**:939-949  
 [4] Ouyang S, Tong H, Umezawa N, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**,

**134**(4):1974-1977

[5] Huang L, Chai X, Chen G, et al. *Environ. Sci. Technol.*, **2011**,**45**(11):5025-5031  
 [6] Li Z, Zhang X, Lei L. *Process Biochem.*, **2008**,**43**(12):1352-1358  
 [7] Zhang B G, Zhou S G, Zhao H Z, et al. *Bioproc. Biosys. Eng.*, **2010**,**33**(2):187-194  
 [8] Wang G, Huang L, Zhang Y. *Biotechnol. Lett.*, **2008**,**30**(11):1959-1966  
 [9] Lu A, Li Y, Jin S, et al. *Energy Fuels*, **2011**,**25**(3):1334-1334  
 [10] Li Y, Lu A, Ding H, et al. *Electrochem. Commun.*, **2009**,**11**(7):1496-1499  
 [11] Ding H, Li Y, Lu A, et al. *Biores. Technol.*, **2010**,**101**(10):3500-3505  
 [12] Ge M, Zhu N, Zhao Y, et al. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2012**,**51**(14):5167-5173  
 [13] WANG Xiao-Yan(王小燕), WANG Jie(王捷), JIANG Wei(蒋伟), et al. *New Chem. Mater.*(化工新型材料), **2014**,**05**:108-110  
 [14] LI Ning(李宁), WEI Ming-Kun(魏明坤), WANG Xue-Fei(王雪飞). *J. Wuhan Univ. Technol.*(武汉理工大学学报),

- 2011,08:19-22**
- [15]Katsumata H, Taniguchi M, Kaneco S, et al. *Catal. Commun.*, **2013,34:30-34**
- [16]LI Jun-Qi(李军奇), GUO Zhan-Yun(郭占云), WANG De-Fang(王德方), et al. *J. Shaanxi Univ. Sci. Technol.*(陕西科技大学学报), **2013,04:24-28**
- [17]Wang H, Bai Y, Yang J, et al. *Chem. Eur. J.*, **2012,18:5524-5529**
- [18]Wang H, Yang J T, Li X L et al. *Small*, **2012,8(18):2802-2806**
- [19]Lü X J, Wen F F, Chang H X, et al. *J. Mater. Chem.*, **2012,22:1539-1546**
- [20]Wang Z, Yin L, Zhang M, et al. *J. Mater. Sci.*, **2014,49(4):1585-1593**