

微生物燃料电池耦合 BiVO_4 光电催化作用降解污染物

李 芸 柳丽芬*

(大连理工大学盘锦校区食品与环境学院, 盘锦 124421)

摘要: 利用水热合成方法制备单斜晶型光催化剂 BiVO_4 , 首次将 BiVO_4 引入 MFC 中, 构建全新的 PEC-MFC, EC-MFC 耦合体系, 并研究其对氨氮与染料废水的降解效果及能量消耗。PEC-MFC 与 EC-MFC 耦合体系 2 h 内均能对 RhB 达到 95% 以上的降解率; 在中性偏酸条件下, 可提高耦合体系对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的降解效果, 且 O_2 是耦合体系的主要决定因素; PEC-MFC 和 EC-MFC 的单位电能消耗量为 0.895 和 0 $\text{kWh}\cdot\text{m}^{-3}$, 在最优条件下, PEC-MFC 最大输出电压为 0.476 V, 最大输出功率为 755.25 $\text{mW}\cdot\text{m}^{-2}$ 。研究了叔丁醇、KI 对耦合体系的影响以探究耦合体系的主要氧化物种, 阐述了光催化-微生物燃料电池的耦合机理。

关键词: 微生物燃料电池; 光电催化; 污染物降解

中图分类号: TQ426.6 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2016)06-1055-08

DOI: 10.11862/CJIC.2016.139

Contaminants Removal by BiVO_4 Photocatalyst in PEC-MFC Coupling System

LI Yun LIU Li-Fen*

(School of Food and Environment, Dalian University of Technology, Panjin Campus, Panjin 124421, China)

Abstract: BiVO_4 was successfully synthesized via hydrothermal method, and was introduced into brand-new coupled PEC-MFC and EC-MFC system. The efficiency of BiVO_4 /PEC-MFC system in removing $\text{NH}_4^+\text{-N}$ and RhB as the model pollutant, and the energy consumption were studied. Both in the PEC-MFC system and EC-MFC system with visible light illumination, 95% of RhB can be removed in 120 min. The results demonstrate that the PEC-MFC system shows higher efficiency in converting $\text{NH}_4^+\text{-N}$ in weak acidic condition, and oxygen is the decisive factor in the coupling system. The electrical energy per order of PEC-MFC and EC-MFC system are 0.895 and 0 $\text{kWh}\cdot\text{m}^{-3}$, respectively. The maximum cell voltage 0.427 V and power density 755.25 $\text{mW}\cdot\text{m}^{-2}$ can be achieved in the coupled bio-electrochemical and photo-electro-catalytic reactor. The effect of TBA (tetra butyl alcohol) and KI on the PC, PEC-MFC and EC-MFC system was studied for exploring the main oxidative species and pathways (highly active $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{O}_2^-$), and for elucidating the coupling mechanisms in PEC-MFC.

Keywords: microbial fuel cell; photoelectrocatalysis; contaminants removal

0 引 言

微生物燃料电池(Microbial Fuel Cell, MFC)是一种将污染物处理与产电结合的新技术, 它借助微生物

物的代谢作用将污染物中的化学能直接转化为电能, 同时实现污染物的降解。因其高效、环保、清洁的优点引起广大学者的关注, 并展现废弃物资源化处理的新发展趋势^[1-7]。目前, MFC 对难降解污染物

收稿日期: 2016-01-22。收修改稿日期: 2016-04-20。

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

展现很高的降解潜力,但是研究仍处于实验室规模阶段,仍存在能量转化效率低、输出电压低、出水水质差、成本高等问题。研究学者在 MFC 反应器的构型、阳极产电微生物种类、电极材料等方面进行不断优化。随着研究的深入,将光电催化剂作为电极材料引入微生物燃料电池,构建光催化-微生物燃料电池(PEC-MFC)耦合系统,利用光电催化剂的优良特性,提高新系统的污染物降解性能及产电效率,以达到高效低耗地处理污染物和输出电能的目的^[8-10]。

PEC-MFC 体系可以形成具有高氧化活性的 $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{O}_2^-$ 、光生空穴等活性物种,对有毒、难降解的污染物具有较强的降解潜力。其最大的优势在于,阳极供电引起的电极电位偏压可激发半导体产生电子/空穴对,使其在无光条件下仍具有降解潜力。另一方面,偏压促进了电子-空穴对的分离,提高光电效率。

Lu 等^[11]将光催化剂金红石作负载于 Pt 电极上,作为耦合体系的阴极。结果表明在光照时最大输出功率为 $12.03\text{ W}\cdot\text{m}^{-3}$,远远高于黑暗时的 $7.64\text{ W}\cdot\text{m}^{-3}$ 。该研究证明金红石或者其他半导体材料,可以作为 MFC 的电极催化剂,合并不同光催化反应路径,提高量子转化效率,具有降低欧姆损失和反应成本等优点。

Qian 等^[12]报道了一种自偏压太阳能驱动 MPC 反应器,实现无需外加偏压的光催化产氢,并产生持续的电能。采用的是生物阳极和 Cu_2O 光电阴极。生物阳极给出电子,光电阴极的价带与阳极产电电位存在电位差,相当于为产氢电极提供了外加偏压,虽然整个系统并没有施加偏压。系统电池的电压一部分是由于阳极比 NHE 更负,一部分是由于阴极价带比 NHE 更正。该系统的稳定电流密度为:光照时 $75\text{ }\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$,黑暗时 $25\text{ }\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。在多个周期的实验后,电流无明显下降。其证明 p 型半导体 Cu_2O 与阳极产电微生物能够良好协同作用,为微生物电池与半导体的不同耦合方式提供了可能。

本文采用水热合成法成功制备了具光催化活性的单斜晶型钒酸铋(BiVO_4)催化剂,将其负载于不锈钢网上作为光电催化阴极,首次构建 BiVO_4 -MFC 耦合体系并用于污染物降解。研究了耦合体系对污染物降解去除性能和产电性能。对比发现:无光条件下,EC-MFC 系统也有很好的电催化作用和降解去除阴极污染物的能力。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料

实验使用的主要仪器为:电化学工作站(RST-5000,郑州,中国),紫外-可见分光光度计(UV762, INESA, 中国上海);扫描电镜(Quanta, 美国),X 射线衍射 (XRD-7000S, SHIMADZU, 日本, $\text{Cu K}\alpha$, $\lambda=0.154\text{ 06 nm}$,电压 40 kV,电流 30 mA),数据采集卡(PISO-813, ICP DAS, 台湾, 中国),电磁搅拌器(74-1)等。实验用品包括:50 W 卤素灯 (波长范围 340~800 nm,反应器光照面光照强度为 $1.99\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$,500 目方眼平纹不锈钢网, 不锈钢反应釜, $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$, NH_4VO_3 , CTAB, 罗丹明 B(RhB), NH_4Cl 等,均为分析纯。

1.2 负载型 BiVO_4 的制备

将 $1.225\text{ g Bi}(\text{NO}_3)_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶于 20 mL HNO_3 溶液 ($4\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)中得到溶液 A,将 $0.25\text{ g NH}_4\text{VO}_3$ 溶于 20 mL NaOH 溶液 ($4\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)中得到溶液 B,并在两种混合溶液中分别加入适量的表面活性剂 0.1 g CTAB ,搅拌 0.5 h 。将溶液 A 与 B 等物质质量混合,调节 pH 值至 5,搅拌 0.5 h ,得到前驱液;将前驱液置于反应釜中于 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下水热合成 2 h ,降至室温,将产物分别用去离子水 and 无水乙醇洗涤去除残液,干燥,即得 BiVO_4 催化剂粉体,用研钵仔细研均匀。

将不锈钢网裁剪为 $2\text{ cm}\times 3\text{ cm}$,于无水乙醇中超声 20 min 后干燥,备用。取一定量的无水乙醇于烧杯中,加入 TEOS,并缓慢滴加浓盐酸与去离子水的混合液,搅拌 0.5 h (其中,TEOS、无水乙醇、浓盐酸、去离子水的物质的量之比为 $1:7.6:0.28:25$)。将制备的 BiVO_4 粉体用酸性硅溶胶涂覆于不锈钢网上,于 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥箱中烘干制得负载型 BiVO_4 光催化剂(负载量约为 0.023 g)。

1.3 光催化实验

将反应电极浸没在模拟废水 RhB 溶液或者氨氮(NH_4^+-N)溶液(100 mL)中,将 50 W 卤素灯置于液面正上方,距液面 10 cm 。在反应器底部注入曝气头,曝气量为 $0.15\text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ 。反应开始后,每 15 min 采样,用紫外-可见分光光度计测其吸光度,分析 RhB (533 nm 处)或者 NH_4^+-N (420 nm 处)的浓度变化。氨氮测定采用纳氏试剂法。

1.4 PEC-MFC 实验

PEC-MFC 反应器构型,如图 1 所示。采用双室

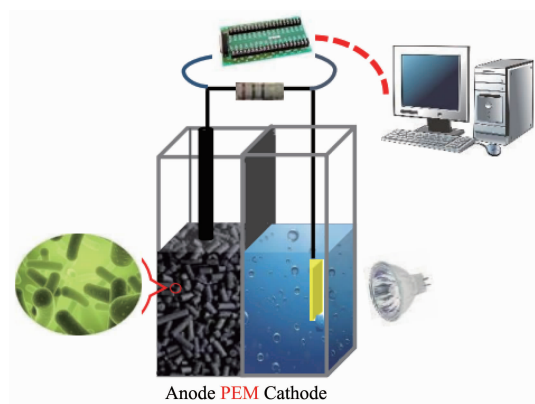


图1 PEC-MFC反应器构造

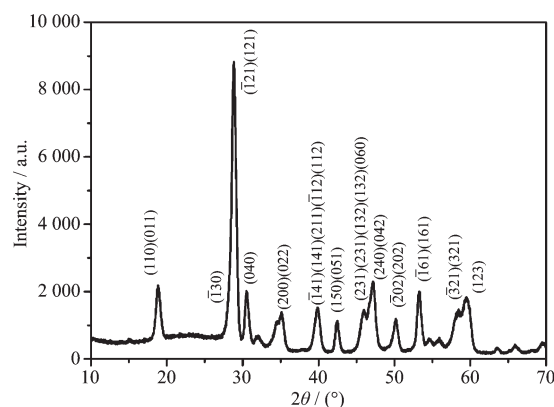
Fig.1 PEC-MFC reactor configurations

反应器,由有机玻璃制成,单室有效容积约为400 mL,阳极室与阴极室由质子交换膜隔开。阳极为厌氧环境,将碳颗粒(约60 g)置于阳极室内接种产电希瓦氏菌,反应时提供200 mL营养液(成分为 CH_3COONa $1.6 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, NaHCO_3 $2.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, KCl $0.1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, NH_4Cl $0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, MgCl_2 $0.1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, CaCl_2 $0.1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, KH_2PO_4 $0.3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$);RhB或氨氮模拟废水(200 mL)置于阴极室,阴极室底部设有曝气装置曝气量为 $0.15 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$;阳极用碳棒做电极,阴极为不锈钢网且负载光催化剂,外连接电阻,用铜线连电路。光源置于阴极室外,透过阴极的石英玻璃照射实验溶液。每15 min采样分析RhB和氨氮的浓度变化。分析RhB或者 NH_4^+-N 溶液浓度变化。闭路及无光条件下,进行EC-MFC实验,测试了污染物的浓度变化。采用数据采集卡记录输出电压,数据采集间隔为1 min。

2 结果与讨论

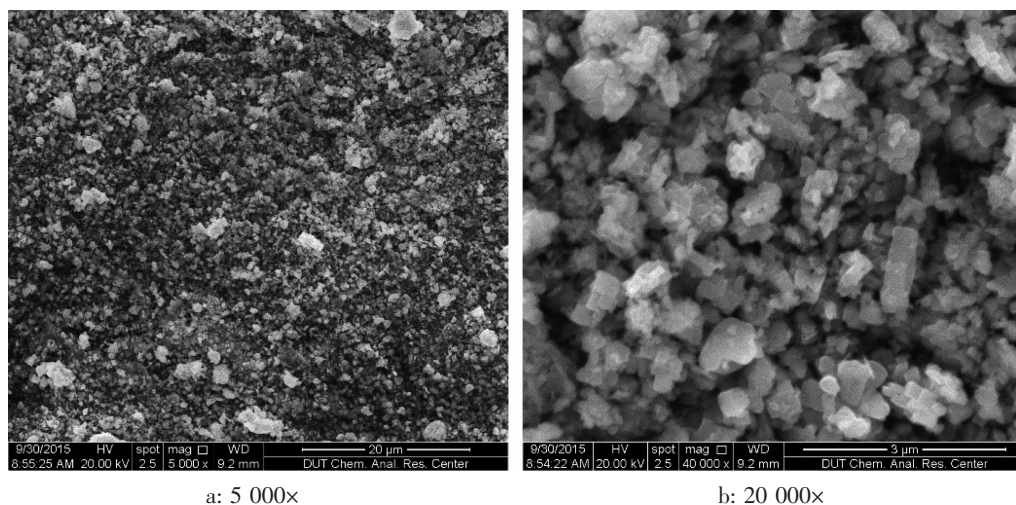
2.1 BiVO_4 粉体 XRD 表征

图2为 BiVO_4 粉体XRD表征图。与 BiVO_4 的标准JCPDS No.140688卡对比,在 2θ 为 28.822° 、 28.947° 的位置出现单斜晶型 BiVO_4 的特征衍射峰。此特征峰可证明实验制备的 BiVO_4 为单斜晶系,且结晶纯度较高。

图2 BiVO_4 的 XRD 表征图Fig.2 XRD patterns of BiVO_4 powder

2.2 BiVO_4 粉体电镜表征

BiVO_4 粉体的表征如图3所示。可以看出本实验中采用水热合成方法制备的 BiVO_4 大部分为纳米级立方或棒状结构。CTAB的加入可以增加反应物的比表面积,降低反应物表面活性能。在合成过程中CTAB可以形成胶团包裹住晶核,抑制颗粒团聚,促进催化剂形貌的控制,形成纳米级 BiVO_4 [13-15]。



a: 5 000×

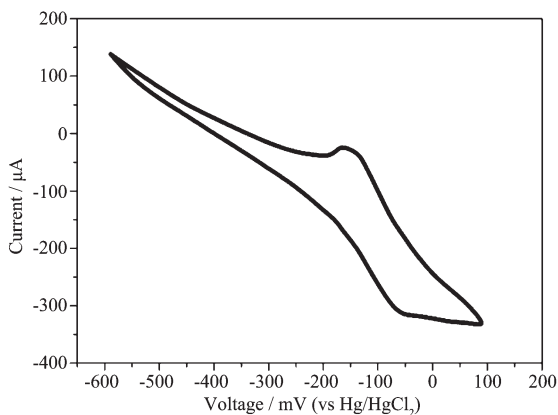
b: 20 000×

图3 钒酸铋的形貌-SEM电镜图

Fig.3 SEM images of BiVO_4 powder

2.3 负载型 BiVO_4 电化学性质-CV 曲线

根据线性扫描循环伏安法测得 CV 曲线图,图中可以看出曲线平缓闭合,制备的 BiVO_4 具有明显的氧化还原峰,双峰较对称。氧化还原电位差为 114.5 mV(vs Hg/HgCl_2)。



$1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ K}_3\text{F}(\text{CN})_6 + 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KCl}$, scan rate $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

图 4 BiVO_4 的 CV 曲线图

Fig.4 Cyclic voltammetry profile of BiVO_4

2.4 BiVO_4 光催化活性实验

RhB 溶液初始浓度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 溶液体积为 100 mL, BiVO_4 光催化活性实验结果如图 5 所示。

实验表明:负载型 BiVO_4 光催化剂光催化作用 2 h 对 RhB 降解率为 25% RhB, 这证明其有一定的光催化活性。其光催化效果不高的主要原因可能为 BiVO_4 负载于 $2 \text{ cm} \times 3 \text{ cm}$ 的不锈钢网上, 与分散型光催化剂相比, 其与污染物的接触面积大大降低, 影响光催化作用。当加入 0.03% 的 H_2O_2 后, 光催化活性显著提升, 2 h 对 RhB 的降解率达到 74%。双氧水在光照条件对 RhB 有一定的氧化降解作用。但

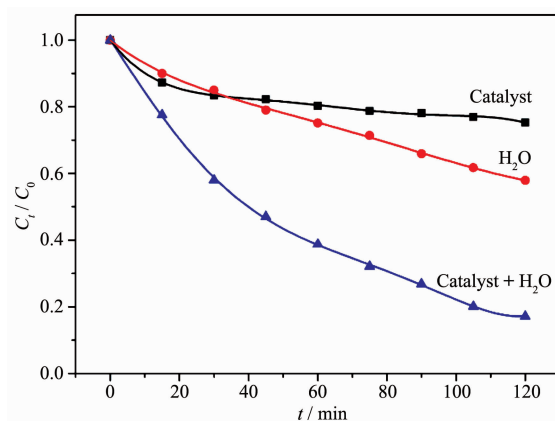


图 5 钒酸铋光催化降解 RhB 效果及 H_2O_2 对光催化作用影响

Fig.5 Photocatalytic removal efficiency of RhB by pure BiVO_4 under visible-light irradiation, and the effect of H_2O_2 in photocatalytic reaction

从图中我们可以看到光催化剂+ H_2O_2 的降解效果比单纯的 BiVO_4 降解和 H_2O_2 光降解之和提高了 15%。这说明 BiVO_4 和 H_2O_2 存在协同作用。 H_2O_2 是一种有效的电子受体, 不仅可以抑制光生电子/空穴的复合, 而且可以被电子还原为强氧化性的 $\cdot\text{OH}$, 为反应体系补充活性自由基。因而适当的添加 H_2O_2 可以促进 BiVO_4 复合催化剂的光催化活性。不少学者在光催化体系中引入 H_2O_2 作为光催化辅助剂, 提高对难降解污染物的降解效果^[16-18]。

2.5 PEC-MFC 耦合系统降解 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 模拟废水

以 NH_4Cl 配制 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NH}_4^+\text{-N}$ 模拟废水($\text{pH}=6.26$), 进行 PEC-MFC 体系降解实验。对比光催化降解 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ (降解率 18%), 我们可以看出 PEC-MFC 体系对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的降解率提高了 57%(图 6a)。EC-MFC

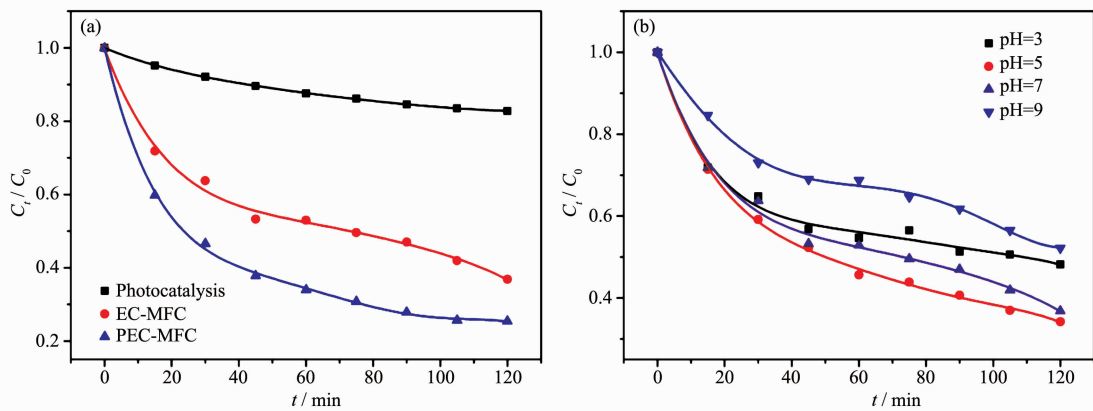


图 6 (a) 不同体系对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的降解效果对比; (b) 不同 pH 对 PEC-MFC 耦合系统降解氨氮效果的影响

Fig.6 (a) Removal efficiency comparison of different system; (b) Removal of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ catalyzed by BiVO_4 in PEC-MFC system under different pH values

去除效率略低于 PEC-MFC。

在弱酸条件下,PEC-MFC 体系对氨氮废水的去除效果较好(图 6b),最佳降解 pH 值为 5。在碱性条件下降解效果降低,这是因为在酸性条件下,催化剂表面带正电,促进了 $\cdot\text{O}_2^-$ 转化为高活性的氧化物种 $\cdot\text{OH}$ 。pH=5 时,EC-MFC 对 NH_4^+-N 同样具有优异的降解潜力,2 h 去除 75%的 NH_4^+-N 。这可能是因为阳极产电微生物通过自身代谢作用提供电子引起电位偏差,激发光催化剂,导致空穴与电子的分离,也降解去除了 NH_4^+-N 。

图 7 表示在有氧和无氧条件下 PEC-MFC 体系对氨氮的降解效率对比,由图可见,在缺氧条件下,氨氮的降解效率显著较低。这是因为 O_2 的氧化还原电位为 -0.13 V ,正于 BiVO_4 的导带价位,因而可以作为电子的捕获剂,生成超氧自由基 $\cdot\text{O}_2^-$,继而在 H^+ 的辅助下生成 $\cdot\text{OH}$ 。缺氧条件中断了自由基反应链,体系中的氧化物种主要为空穴和少量由 H_2O 或 OH^- 生成的 $\cdot\text{OH}$ 。我们可以推断氧气为 PEC-MFC 体系阴极反应主要的影响因素。

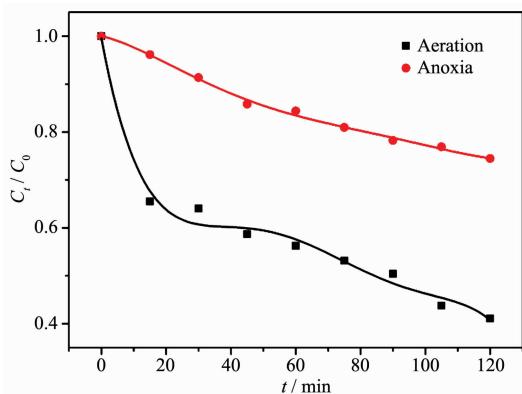


图 7 氧气对 PEC-MFC 耦合系统降解氨氮效果的影响

Fig.7 Removal of NH_4^+-N in PEC-MFC system with and without oxygen

2.6 PEC-MFC 耦合系统降解 RhB 染料废水

RhB 初始浓度为 $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,以 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ Na}_2\text{SO}_4+0.001\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ H}_2\text{SO}_4$ 溶液作为电解质溶液,PEC-MFC 耦合系统和 EC-MFC 耦合系统降解偶氮 RhB 染料废水对比分析结果,如图 8 所示。PEC-MFC 在不加电解质时对罗丹明 B 的降解率为 71% (2 h)。由于电解质的加入,增大了反应器溶液电导率从而可以降低 MFC 欧姆阻力。从图中可以看出 PEC-MFC 和 EC-MFC 耦合体系 2 h 内对 RhB 的降解率分别为 97%和 95%。另外,PEC-MFC 耦合系统 45 min 内对 RhB 的降解效率即可达到 90%以上。

因此,我们证实 PEC-MFC 耦合系统和 EC-MFC 耦合系统对有机废水亦具有优异的降解能力。

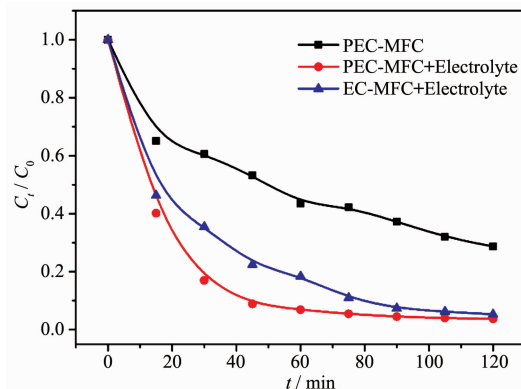


图 8 PEC-MFC 与 EC-MFC 耦合系统降解 RhB 效果

Fig.8 Removal of RhB in PEC-MFC system and EC-MFC system

2.7 能源消耗与电能输出

目前,降低反应器的运行成本也是污水处理研究中亟待解决的问题之一。我们用单位电能消耗量(E_{EO})评估反应体系对外界能源的消耗量。 E_{EO} 表示降解单位体积中 90%的污染物所需要的电能。计算方程式如下所示。

$$E_{\text{EO}} = \frac{P \times t \times 100}{V \times 60 \times \lg(c_0/c)}$$

P 为光照强度,单位 kW ; t 为降解 90%污染物所需的时间,单位 min ; V 为反应液体积,单位 L ; c_0, c 分别表示反应液初始浓度及最终浓度。

研究中采用 50 W 卤素灯,光强为 $1.99\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。通过计算我们得知有光照的 PEC-MFC 体系及无光照的 EC-MFC 体系的单位电能消耗量为 0.895 和 0 $\text{kWh}\cdot\text{m}^{-3}$,而单纯光催化体系单位电能消耗量为 2.687 $\text{kWh}\cdot\text{m}^{-3}$,为 PEC-MFC 体系的 3 倍。

从图 9 我们 PEC-MFC 的最大输出功率可以达到 0.12 V,随着 pH 值的降低,输出功率逐渐升高,当溶液 pH 值为 3 时,最大输出电压可以达到 0.476 V。一方面,pH 值降低可以促进 BiVO_4 表面产生更多高活性的 $\cdot\text{OH}$ 从而促进光电催化反应;另一方面, H^+ 可以提高溶液的导电性,降低 PEC-MFC 的电池内阻。不同 pH 值条件下的功率密度分别为 46.88, 82.06, 755.25 $\text{mW}\cdot\text{m}^{-2}$,虽然目前 PEC-MFC 尚不能满足能量净产出,但其高效低耗或将成为污水处理的新趋势,特别是 EC-MFC 系统不消耗外界能量,在无光条件下亦可降解污染物输出电能。对于 PEC-MFC, EC-MFC 的产电量的提高需要进一步研究。

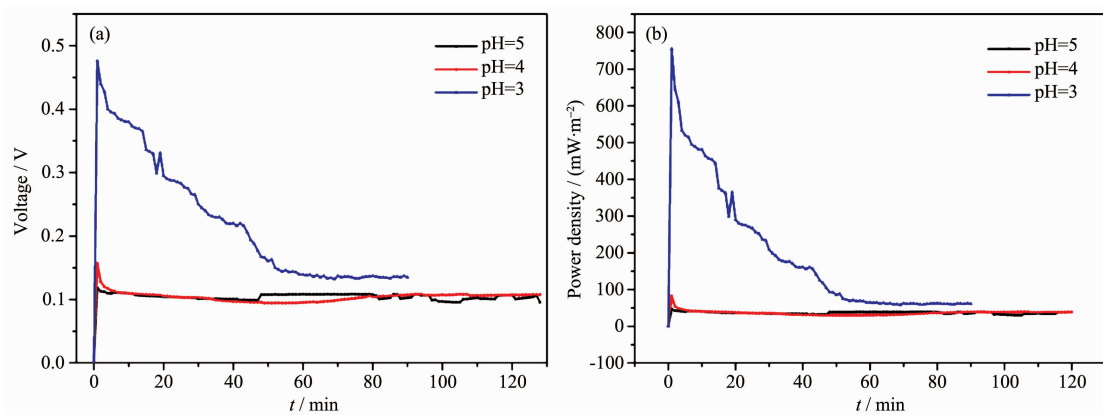


图 9 PEC-MFC 在不同 pH 条件下输出电压(a)与输出功率(b)对比

Fig.9 Voltage and power density of PEC-MFC under different pH values

3 耦合体系阴极降解污染物机理研究与探索

通过以上研究可以证实 PEC-MFC 体系可产生多条污染物氧化降解路径,如图 10 所示。

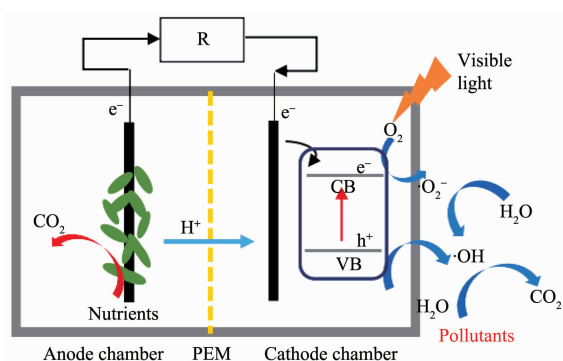


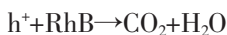
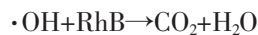
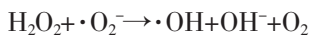
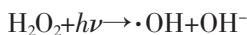
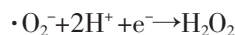
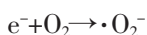
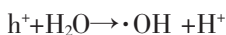
图 10 光催化耦合微生物燃料电池反应器及原理示意图

Fig.10 Schematic illustration of the PEC-MFC mechanism on the BiVO₄ photocatalyst under visible-light irradiation

阳极室反应:



阴极室反应:



(1)

(2)

(3)

(4)

(5)

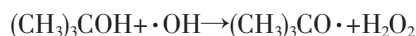
(6)

(7)

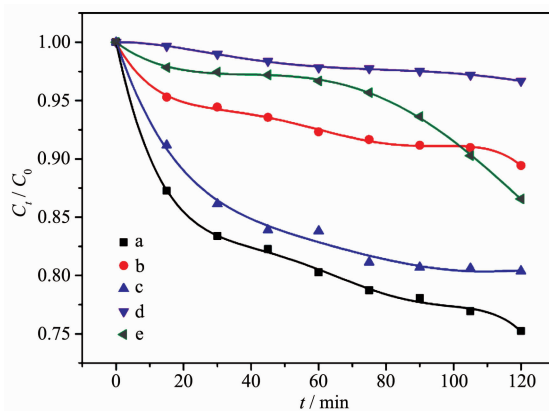
(8)

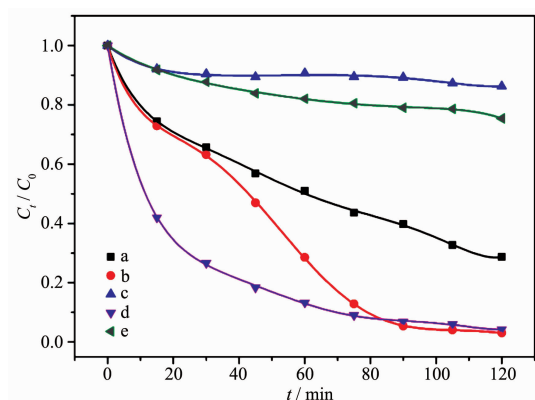
其原理是:在阳极,产电微生物通过新陈代谢作用消耗有机碳源 CH_3COONa ,向外供给电子。电子通过外电路传递到达阴极。在阴极,光催化剂受光激发产生光生电子与空穴,形成高氧化性地光生空穴、 $\cdot\text{O}_2^-$ 及 $\cdot\text{OH}$ 活性氧化物种,实现对污染物的氧化。阳极引起的电极电位偏压促进了光生电子-空穴对的分离,提高光电效率^[19-23]。

为了探究 PEC-MFC 体系中主要氧化物种,实验探究了叔丁醇($0.26 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)对光催化体系,PEC-MFC 体系 EC-MFC 体系的作用。叔丁醇是一种常用的 $\cdot\text{OH}$ 捕获剂,两者间的反应如方程式



实验结果如图 11,12,13,在光催化体系和 EC-MFC 体系中,加入叔丁醇后光催化活性明显降低,这说明 $\cdot\text{OH}$ 作为光催化体系主要的氧化物种,由于

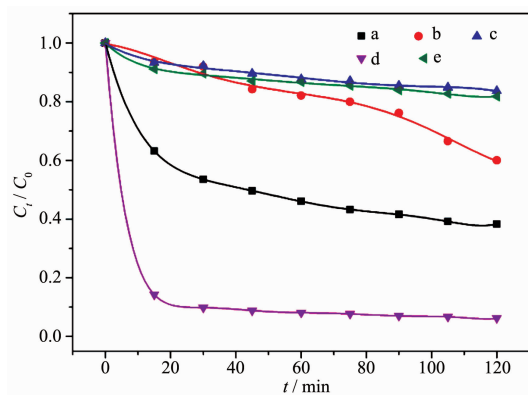
a: control; b: with TBA; c: with TBA and without O₂; d: with KI; e: with KI and without O₂图 11 叔丁醇和 KI 对光催化体系降解效果的影响
Fig.11 Influence of TBA and KI in photocatalytic reaction



a: control; b:with TBA; c:with TBA and without O₂; d: with KI; e: with KI and without O₂

图 12 叔丁醇和 KI 对 PEC-MFC 体系降解效果的影响

Fig.12 Influence of TBA and KI in PEC-MFC system



a: control; b:with TBA; c:with TBA and without O₂; d: with KI; e: with KI and without O₂

图 13 叔丁醇和 KI 对 EC-MFC 体系降解效果的影响

Fig.13 Influence of TBA and KI in EC-MFC system

叔丁醇的加入中断了整个自由基反应链而抑制了 $\cdot\text{OH}$ 对污染物的氧化作用。在 EC-MFC 体系中,反应 1 h 后,其降解速率又逐渐升高,这是因为所添加叔丁醇已被完全反应,从侧面反映出 EC-MFC 体系产 $\cdot\text{OH}$ 速率远远高于光催化体系。而在 PEC-MFC 耦合系统中(图 12),加入叔丁醇不仅未抑制催化活性,反而使得催化活性大幅度提高。这可能是因为叔丁醇不断捕获 $\cdot\text{OH}$,使得反应(3)不断向正方向运行,促进了 $\cdot\text{O}_2^-$ 的生成,此时系统中主要的氧化物种为 $\cdot\text{O}_2^-$ 和空穴。

KI 为常用的空穴捕获剂,当反应体系中加入 $3 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KI 时,从图 12,图 13 我们可以看出 PEC-MFC 耦合系统与 EC-MFC 耦合系统的降解效率骤增,这可能是由于 KI 捕获空穴,促进了偏压激发形成的电子/空穴对的分离,因来自阳极不断输出

而到达阴极的电子形成自由基,未明显影响污染物去除(对照曝气不加 KI 去除曲线)。值得注意的是,在 EC-MFC 耦合系统中加入 KI,仍然提高了污染物的去除效率。可能形成次碘酸的氧化作用也促进氨氮降解和去除。

此外,从图 12,13 中我们可以看出在无氧条件下,污染物降解效率极低,再次证明氧气是 PEC-MFC 耦合系统主要影响因素。

4 结 论

光催化-微生物燃料电池耦合系统将光催化与微生物燃料电池有效结合,不仅提高污染物的降解效率,同时提高产电,是一种高效低耗的水处理方式。本研究结果表明:(1) 采用水热合成法,控制反应温度、时间与前驱液 pH 值等可合成具有光催化活性的单斜晶型 BiVO₄;(2) PEC-MFC 耦合体系在中性偏酸条件下对氨氮废水具有良好的降解效果,且 O₂ 是耦合体系的主要决定因素;(3) PEC-MFC 耦合体系与 EC-MFC 耦合体系对染料废水具有良好的降解效果,偏酸性条件下(pH=5),2 h 内均能达到 95% 以上的降解率;(4) 在最优条件下,PEC-MFC 最大输出电压为 0.476 V,最大输出功率为 755.25 mW $\cdot\text{m}^{-2}$;PEC-MFC 体系与 EC-MFC 体系的单位电能消耗量仅为 0.895 和 0 kWh $\cdot\text{m}^{-3}$,证明了 PEC-MFC 体系与 EC-MFC 体系是一种高效低耗的新体系,或将成为污水处理的新趋势;(5) 机理研究说明 PEC-MFC 体系可产生多条氧化路径,形成具有高氧化性的 $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{O}_2^-$ 、光生空穴等多种活性物种,对难降解污染物具有极大降解潜力。

虽然对光催化-微生物燃料电池耦合系统的研究已经取得了一些进展,但是仍处于初级阶段。今后有待深入研究和发展的方向包括:(1) 提高光催化剂的反应活性和导电性,提高光量子产率及光能利用率;(2) 进一步探究光催化-微生物燃料电池耦合系统反应机理;(3) 选择筛选阳极产电微生物,降低阳极电子采集与运输阻力;(4) 进行光催化-微生物燃料电池耦合系统的放大与工业化等。随着研究的逐步深入,光催化-微生物燃料电池耦合系统将为废物处理及资源化再生利用提供新契机。

参考文献:

[1] Bruce E L, Rabaey K. *Science*, **2012**, **337**:686-690

- [2] Kim J, Kim K, Ye H, et al. *Environ. Sci. Technol.*, **2011**,**45**(2):576-581
- [3] He Z. *Environ. Sci. Technol.*, **2013**,**47**:332-333
- [4] Bruce E L, Wallack M, Kim K, et al. *Environ. Sci. Technol.*, **2015**,**2**:206-214
- [5] Li J R, Ahn R, Logan B. *Environ. Sci. Technol.*, **2014**,**48**:4199-4206
- [6] Rosenbaum M, He Z, Angenent L T. *Curr. Opin. Biotechnol.*, **2010**,**21**:259-264
- [7] Xiao L, Young E B, Berges J A, et al. *Environ. Sci. Technol.*, **2012**,**46**:11459-11466
- [8] Du Y, Feng Y J, Qu Y P, et al. *Environ. Sci. Technol.*, **2014**,**48**:7634-7641
- [9] Cao X X, Huang X, Liang P, et al. *Energy Environ. Sci.*, **2009**,**2**:498-501
- [10] Yuan S J, Sheng G P, Li W W, et al. *Environ. Sci. Technol.*, **2010**,**44**:5575-5580
- [11] Lu A H, Li Y, Jin S, et al. *Energy Fuels*, **2010**,**24**:1184-1190
- [12] Qian F, Wang G M, Li Y. *Nano Lett.*, **2010**,**10**:4686-4691
- [13] Zhou L, Wang W Z, Liu S W, et al. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2006**,**252**:120-124
- [14] Wang F X, Shao M W, Cheng L, et al. *Mater. Res. Bull.*, **2009**,**44**(8):1687-1691
- [15] Yang T, Xia D G, Chen G, et al. *Mater. Chem. Phys.*, **2009**,**114**(1):69-72
- [16] Li Z, Kong C, Lu G X. *J. Phys. Chem. C*, **2016**,**120**(1):56-63
- [17] Zhang Z J, Wang W Z, Shang M, et al. *Catal. Commun.*, **2010**,**11**:982-986
- [18] Shang M, Wang W Z, Sun S M, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2009**,**113**:20228-20233
- [19] Zhang H, Zhu Y F. *J. Phys. Chem. C*, **2010**,**114**:5822-5826
- [20] Zeng J, Liu S L, Cai J, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2010**,**114**:7806-7811
- [21] Long L L, Zhang A Y, Huang Y X, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2014**:1-3
- [22] Liu X, Han Y, Li G, et al. *RSC Adv.*, **2013**,**3**:20824-20828
- [23] Liu X W, Li W W, Yu H Q. *Chem. Soc. Rev.*, **2014**,**43**:7718-7745
- [24] Meng X, Zhang Z, Li X. *J. Photochem. Photobiol. C*, **2015**,**24**:83-101
- [25] Song X, Gao L. *J. Phys. Chem. C*, **2007**,**111**:8180-8187
- [26] Oh I, Kye J, Wang S H. *Nano Lett.*, **2011**,**12**:298-302
- [27] Zhao F, Rahunen N, Varcoe J R, et al. *Biosens. Bioelectron.*, **2009**,**24**:1931-1936
- [28] Li K, Xu Y L, He Y, et al. *Environ. Sci. Technol.*, **2013**,**47**:3490-3497
- [29] Xu X, Zhou B, Ji F Y, et al. *Energy Fuels*, **2015**,**29**:1227-1232
- [30] An T, Xiong Y, Li G, et al. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **2002**,**152**:155-165
- [31] Butterfield I, Christensen P, Hamnett A, et al. *J. Appl. Electrochem.*, **1997**,**27**:385-395
- [32] Zhao X, Qu J, Liu H, et al. *Bioresour. Technol.*, **2010**,**101**:865-869
- [33] Sapkal R T, Shinde S S, Sapkal D M, et al. *Energy Mater.*, **2012**,**7**:417-424
- [34] Yuan H Y, Hou Y, Wen Z H, et al. *Appl. Mater. Interfaces*, **2015**,**7**:18672-18678
- [35] Pajootan E, Arami M, Rahimdokht M. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2013**,**53**:16261-16269
- [36] Fu Y S, Sun X Q, Wang X. *Mater. Chem. Phys.*, **2011**,**131**:325-330
- [37] Xu Y L, He Y, Cao X D, et al. *Environ. Sci. Technol.*, **2008**,**42**:2612-2617
- [38] Ueno H, Nemoto J, Ohnuki K, et al. *J. Appl. Electrochem.*, **2009**,**39**:1897-1905
- [39] Puig S, Coma M, Desloover J, et al. *Environ. Sci. Technol.*, **2012**,**46**:2309-2315