

Cu₂O/rGO 修饰阴极对 MFC 产电脱氮性能及菌群结构的影响

郭金燕¹, 马志远², 杨佳琪¹, 廉静^{1*}, 牛艳艳¹, 岳琳¹

(1. 河北科技大学 环境科学与工程学院, 河北省污染防治生物技术实验室, 河北 石家庄 050018; 2. 河北省地质环境监测院, 河北省地质资源环境监测与保护重点实验室, 河北 石家庄 052460)

摘要: 通过还原法制备了 Cu₂O/还原氧化石墨烯 (Cu₂O/rGO) 复合材料, 采用 SEM、FTIR、EDS、XRD、XPS、氮气吸附-脱附、循环伏安曲线对其结构和氧还原性能进行了表征和测试。将 Cu₂O/rGO 复合材料负载于碳布制得了 Cu₂O/rGO 阴极, 以硝酸盐作为模型污染物, 将其作为微生物燃料电池 (MFC) 的阴极, 探究其对 MFC 产电脱氮性能和微生物菌落结构的影响。结果表明, Cu₂O/rGO 复合材料具有大量的介孔结构和良好的氧还原可逆性。与 Pt/C 阴极相比, Cu₂O/rGO 阴极的交换电流密度升高了 47.77%, 电荷转移阻抗降低了 65.53%。Cu₂O/rGO-MFC 在处理 NO₃⁻-N 废水时平均最大输出电压为 662.54 mV、最大功率密度为 26.27 mW/cm²、平均库仑效率为 32.02%、NO₃⁻-N 去除速率为 83.33 mg/(L·h), 均高于 Pt/C-MFC [485.33 mV、16.98 mW/cm²、7.38%、41.67 mg/(L·h)]。Cu₂O/rGO-MFC 阴极生物膜中反硝化关键酶活性和胞外聚合物含量增加, 同时, 功能性微生物 *Betaproteobacteria* 和 *Alphaproteobacteria* 纲的丰度分别较 Pt/C-MFC 增加了 35.66%和 36.96%。

关键词: Cu₂O/rGO 复合材料; 微生物燃料电池; 电化学性能; 输出电压; 脱氮; 微生物群落; 水处理技术
中图分类号: X703; TM911.45 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2022) 12-2550-12

Effects of Cu₂O/rGO modified cathode on MFC electricity generation, denitrification performance and bacterial community structure

GUO Jinyan¹, MA Zhiyuan², YANG Jiaqi¹, LIAN Jing^{1*}, NIU Yanyan¹, YUE Lin¹

(1. College of Environmental Sciences and Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, Hebei, China; 2. Key Laboratory of Geological Resources and Environment Monitoring and Protection of Hebei Province, Hebei Institute of Geological Environment Monitoring, Shijiazhuang 052460, Hebei, China)

Abstract: Cuprous oxide/reduced graphene oxide (Cu₂O/rGO) composites were synthesized *via* reduction methods, characterized and tested by SEM, FTIR, EDS, XRD, XPS, N₂ adsorption-desorption and cyclic voltammetry curves for analysis on structure and oxygen reduction performance. Cu₂O/rGO cathode was then prepared by loading Cu₂O/rGO composites obtained on carbon fabric and used as the cathode of microbial fuel cell (MFC) with nitrate as model pollutant, followed by investigation on the effect of Cu₂O/rGO cathode on the performance of MFC for electricity generation, nitrogen removal and the structure of microbial colony. The results showed that Cu₂O/rGO composites had a mesopore-rich structure and good redox reversibility. Compared with those of Pt/C cathode, the exchange current density of Cu₂O/rGO cathode increased by 47.77%, while the charge transfer impedance decreased by 65.53%. Moreover, Cu₂O/rGO-MFC exhibited higher average maximum output voltage (662.54 mV), maximum power density (26.27 mW/cm²), NO₃⁻-N removal rate [83.33 mg/(L·h)], and average coulomb efficiency (32.02%) than Pt/C-MFC [485.33 mV, 16.98 mW/cm², 7.38%, 41.67 mg/(L·h)]. Meanwhile, the activity of denitrification key enzymes and content of extracellular polymer in Cu₂O/rGO-MFC cathode biofilm were

收稿日期: 2022-04-14; 定用日期: 2022-07-06; DOI: 10.13550/j.jxhg.20220351

基金项目: 国家自然科学基金 (51678387); 河北省人才工程资助项目 (A201902019)

作者简介: 郭金燕 (1995—), 女, 硕士生, E-mail: 962708136@qq.com。联系人: 廉静 (1980—), 女, 教授, E-mail: ningjingzhiyuan98@163.com。

increased. The abundance of functional microorganisms *Betaproteobacteria* and *Alphaproteobacteria* were also increased by 35.66% and 36.96%, respectively.

Key words: $\text{Cu}_2\text{O}/\text{rGO}$ composites; microbial fuel cell; electrochemical properties; power generation; denitrification; microbial community; water treatment technology

微生物燃料电池 (MFC) 是一种利用微生物将废水中有机物化学能转化为电能的装置, 因具有回收能源和净化废水的双重功效而备受关注^[1-2]。在 MFC 中, 微生物降解有机物的同时可以去除废水中的离子 (如 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 ClO_4^- 和金属离子等)。 NO_3^- 的还原电位为 +0.74 V (NO_3^-/N_2), 具有被 MFC 去除的优势^[3-4]。然而, MFC 阴极材料的理化特性制约着 MFC 能源回收和废水净化性能的提高^[5]。

贵金属材料如 Pt 常被用来改善 MFC 阴极材料的理化特性^[6], 但成本高和储存量少限制了其应用。同时, ZHANG 等^[7]报道阴极表面的非功能性微生物占据非生物阴极材料的活性位点, 使 MFC 的产电性能降低。因此, 在阴极引入具有抗菌活性的物质对提高 MFC 性能至关重要。INDUJA 等^[8]研究表明, Cu_2O 具有抗菌活性, 将其固定在石墨相氮化碳 ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) 表面, 不仅可以抑制微生物的生长, 还可以增强微生物降解过程中的电荷转移效率。还原氧化石墨烯 (rGO) 具有与 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 相似的二维片状结构及电导率高的优点。另外, GEIOUSHY 等^[9]报道 rGO 还具有可以改善 Cu_2O 因易聚集而降低其抗菌活性的问题及增加催化还原活性位点的优点, 在 rGO 上负载 Cu_2O , 制得的 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{rGO}$ 复合材料因成本低和稳定性好而在电化学传感器^[10]和催化还原^[11]领域受到广泛关注。 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{rGO}$ 复合材料是否可用于修饰 MFC 阴极并对含 NO_3^- -N 废水和有机物进行处理和产电的相关研究及 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{rGO}$ 复合材料修饰阴极后对其表面微生物菌落结构的影响的相关研究均较少。

因此, 本研究通过还原法制备 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{rGO}$ 复合材料, 并对其结构和氧还原特性进行表征; 将 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{rGO}$ 复合材料负载于阴极碳布上, 采用 Tafel 和交流阻抗 (EIS) 曲线评价其电化学性能; 最后将 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{rGO}$ 阴极应用于单室 MFC 反应器中, 探究其对 MFC 产电和脱氮性能的影响; 此外, 为了深入了解 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{rGO}$ 复合材料对 MFC 阴极微生物群落结构的影响, 测量 MFC 阴极微生物中反硝化相关酶的活性、胞外聚合物 (EPS) 的组分和微生物群落结构, 并在门和纲水平上比较 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{rGO}$ 复合材料对 MFC 阴极微生物丰度和多样性的影响。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

乙酸铜 [$\text{Cu}(\text{AC})_2$]、二甘醇 (DEG)、乙酸钠

(CH_3COONa)、 NaNO_3 、浓硝酸、无水乙醇, AR, 天津市永大化学试剂有限公司; 聚四氟乙烯 (PTFE) 乳液 (体积分数为 60%/40%, 溶剂为水), AR, 安徽瑞邦新能源科技有限公司; 炭黑、萘酚, AR, 上海何森电气有限公司; 丙酮、Pt/C (Pt 质量分数为 20%), AR, 天津市博迪化工有限公司; 疏水碳布 (5 cm×5 cm, W1S1009)、亲水碳布 (5 cm×5 cm, W0S1009), 碳能科技股份有限公司。

S-4800 型扫描电子显微镜 (SEM), 并配有 X 射线光谱仪 (EDS), 日本 Hitachi 公司; Nicolet iS5 型傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR), 美国赛默飞世尔科技公司; SmartLab 型 X 射线衍射仪 (XRD), 日本 Rigaku 公司; Axis Ultra DLD 型多功能 X 射线光子能谱仪 (XPS), 英国 Kratos 公司; NOVA 2000e 型全自动比表面积和孔径分布分析仪 (BET), 美国 Quantachrome 公司; CHI660E 型电化学工作站, 上海辰华仪器有限公司; DAM-3039 型数据采集卡, 北京阿尔泰科技发展有限公司; Aqualog 型同步吸收三维荧光光谱仪 (EEM), 法国 Horiba 公司。

1.2 制备方法

1.2.1 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{rGO}$ 复合材料的制备

采用改良的 Hummers 方法制备片状氧化石墨烯 (GO)^[12]。将 450 mg $\text{Cu}(\text{AC})_2$ 和 50 mg GO 混合分散在 100 mL DEG 中, 超声 4 h 后放在 180 °C 油浴锅里继续搅拌 4 h, 离心, 得到的沉淀物用无水乙醇反复清洗后, 放入 50 °C 烘箱干燥 10 h, 密封保存备用^[13]。

1.2.2 阴极的制备

先用 1 mL PTFE 乳液 (体积分数为 40%) 与 50 mg 炭黑混合涂抹在疏水碳布 (5 cm×5 cm) 表面, 置于 350 °C 马弗炉焙烧 15 min; 再用 1 mL PTFE 乳液 (体积分数为 60%) 涂抹, 置于 350 °C 的马弗炉 10 min, 该过程重复 3 次, 厚约 0.15 mm; 接着, 将 60 mg $\text{Cu}_2\text{O}/\text{rGO}$ 或 60 mg Pt/C 分别与 40 μL 萘酚和 20 μL 丙酮混合; 然后均匀涂于疏水碳布另一面, 最终获得 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{rGO}$ 阴极或 Pt/C 阴极。

1.2.3 阳极的制备

浓硝酸浸泡亲水碳布 24 h 后洗至中性, 无水乙醇浸泡 2 h, 105 °C 干燥 2 h。

1.3 MFC 组装和运行

采用有效体积为 28 mL 的单室空气阴极 MFC 反应器, 其由有机玻璃制成, 外部尺寸为 5 cm×5 cm×

5 cm。MFC 阴阳极外部连接 1000 Ω 电阻和数据采集卡, 频率为 1 min/次, 采集 MFC 输出电压。接种液为接种污泥(石家庄市某污水处理厂二沉池)和模拟废水〔 $V(\text{接种污泥}): V(\text{模拟废水})=1:3$ 〕, 其中模拟废水由质量浓度为 1.47 g/L CH_3COONa 、质量浓度为 250 mg/L NO_3^- -N、磷酸缓冲液(PBS, pH=7)、1.0 mL 微生物溶液(体积分数为 0.1%)和 0.5 mL 微量元素溶液(体积分数为 0.05%)组成^[14]。每 48 h 更换模拟废水, 为确保可重复电压输出, MFC 连续运行 3 个周期。

1.4 表征与性能测试

SEM 测试: 将制备的材料粘在导电胶上进行喷金后放入扫描电子显微镜样品室中, 在操作电压为 3.0 kV 下观察样品的表面形貌, 同时使用 EDS 测量样品元素的分布情况。FTIR 测试: 分辨率为 4 cm^{-1} , 扫描次数为 4 次, 扫描范围为 4000~400 cm^{-1} 。XRD 测试: 以 Cu 为辐射源, 电流 150 mA, 电压 18 kV, 扫描范围为 0°~100°, 扫描速度为 2 ($^\circ$)/min。XPS 测试: Al K_α 靶为 X 射线源, 管电压为 15 kV, 功率为 300 W, 并以 C 1s (284.6 eV) 为基准对光电子能谱仪进行校正。BET 测试: 准确称量 1.0 g 样品置于试管内, 在 300 $^\circ\text{C}$ 氮气吹扫下测量吸附-脱附曲线。

以 0.1 mol/L PBS (pH=7) 为电解液, 对电极为铂丝电极, 参比电极为饱和甘汞电极(SCE), 工作电极为制备的材料或者负载材料的阴极, 测量制备材料的循环伏安曲线(CV)表征其氧化还原性能, 测试电压范围为 -1.5~1.0 V, 扫描速度为 0.02 V/s。测量 MFC 阴极的 Tafel 和 EIS 曲线表征制备材料修饰阴极的电化学性能。Tafel 曲线测试电压范围为 -3~2 V, 扫描速度为 0.01 V/s; EIS 曲线测试频率范围为 1.0×10^{-2} ~ 1.0×10^5 kHz, 交流振幅为 5 mV, EIS 曲线所得实验数据使用 Zview 软件进行拟合。

采用数据采集卡记录 MFC 还原 NO_3^- -N 过程中的输出电压, 功率密度曲线和电极电势曲线均采用线性扫描伏安法(LSV)测量^[15], 另外化学需氧量(COD)、 NO_3^- -N 和 NO_2^- -N 的质量浓度均按照 GB 11914—1989 测定, 其中, COD 或 NO_3^- -N 的去除率按式(1)进行计算:

$$\eta / \% = \frac{\rho_1 - \rho_2}{\rho_1} \times 100 \quad (1)$$

式中: η 为去除率, %; ρ_1 为进水 COD (或 NO_3^- -N) 的质量浓度, mg/L; ρ_2 为出水 COD (或 NO_3^- -N) 的质量浓度, mg/L。

库仑效率按式(2)进行计算:

$$\text{CE} / \% = \frac{M \int_0^t I dt}{4F \Delta \text{COD}} \times 100 \quad (2)$$

式中: CE 为库仑效率, %; M 为 O_2 的摩尔质量, 32 g/mol; t 为数据采集时间, s; I 为 MFC 输出电流, A; V 为 MFC 有效体积, 28 mL; F 为法拉第常数, 96485 C/mol; ΔCOD 为数据采集时间 t 前后 MFC 中 COD 的质量浓度的变化量, mg/L。

测量 MFC 阴极微生物中硝酸盐还原酶(NAR)和亚硝酸盐还原酶(NIR)活性^[16], 同时, 提取微生物中的 EPS, 通过考马斯亮蓝法和蒽酮比色法测定蛋白质(PN)和多糖(PS)的含量, 并采用 EEM 对 EPS 进行扫描, 对结果进行平行因子(PARAFAC)建模, 确定 EPS 中溶解性有机物组分及其最大荧光强度(FI), 采用高通量测序方法对 MFC 阴极表面微生物群落结构进行测序。建库和测序工作委托上海生物科技有限公司完成, 在 V3~V4 区域进行 PCR 扩增, 341F(5'-CCTACGGGNGGCWGCAG-3') 和 805R(5'-GACTACHVGGGTATCTAATCC-3') 为测序引物。

2 结果与讨论

2.1 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{rGO}$ 复合材料的表征

采用 SEM 对 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{rGO}$ 复合材料进行了表征, 结果如图 1a、b 所示。由图 1a 可见, 成层的片状结构上负载着颗粒状物质, 此形貌与 XIN 等^[17]的报道一致, 这是颗粒状 Cu_2O 负载于片状 rGO 表面的结果。由图 1b 可以看出, Cu_2O 颗粒大小均匀, 且高度分散在具有层状结构的 rGO 间隙中, 此结构可为 MFC 阴极提供较大的比表面积和暴露更多的活性位点^[18]。

采用 FTIR 对 GO 及 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{rGO}$ 复合材料进行了表征, 结果如图 1c 所示。由图 1c 可知, GO 在 1050、1614、1731 和 3176 cm^{-1} 附近的吸收峰分别归属于 C—O—C、C=C、C=O 键的伸缩振动和吸附水 OH 的伸缩振动。在 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{rGO}$ 谱图中, 在 955、1282、1470、2250 和 3273 cm^{-1} 附近分别出现 CH=CH 中 C—H 键的伸缩振动、C—OH 键的伸缩振动、苯环骨架伸缩振动、C≡C 键的伸缩振动和自由水分子伸缩振动等特征峰。值得注意的是, $\text{Cu}_2\text{O}/\text{rGO}$ 复合材料未出现与 GO 相关的—COOH (1731 cm^{-1}) 含氧官能团, 这可能是 GO 被 DEG 还原为 rGO, 改变了 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{rGO}$ 复合材料表面的官能团^[10,19]。同时, 在 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{rGO}$ 复合材料的 FTIR 谱图中, 650 cm^{-1} 处出现 Cu—O 键的伸缩振动吸收峰, 这可能是 Cu_2O 负载于 rGO 表面, 表明合成了 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{rGO}$ 复合材料^[20], 此结果与 SEM 结果一致。

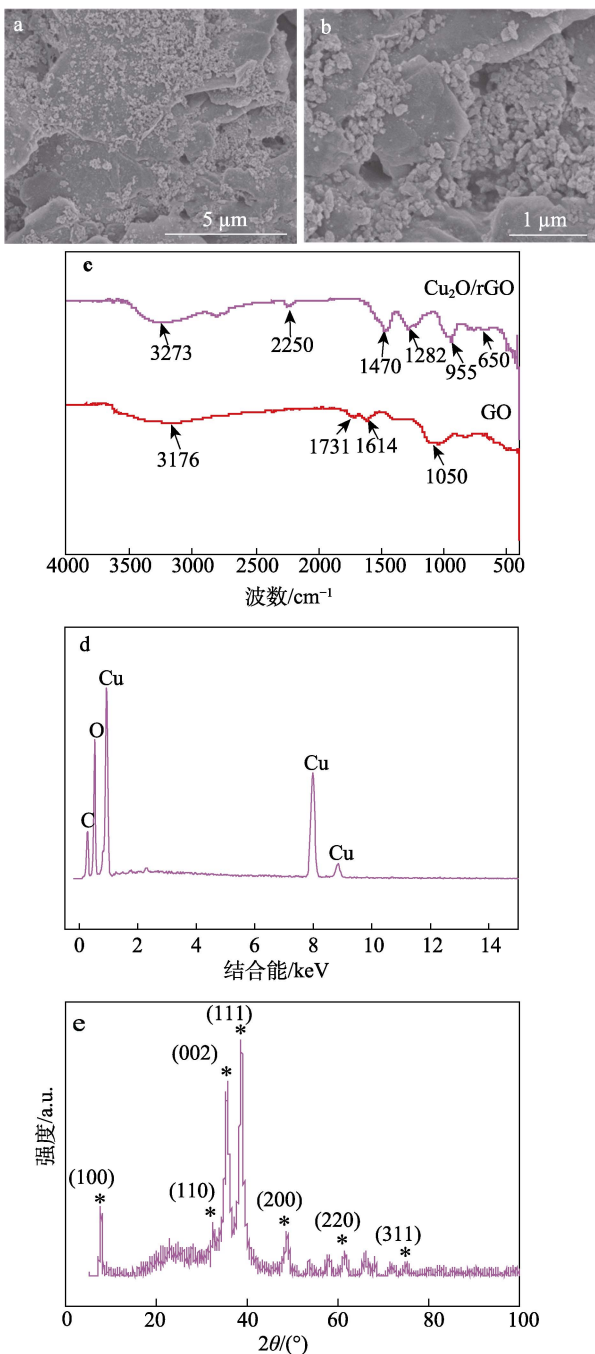


图 1 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{rGO}$ 复合材料的 SEM 图 (a、b)、FTIR 谱图 (c)、EDS 谱图 (d) 和 XRD 谱图 (e)

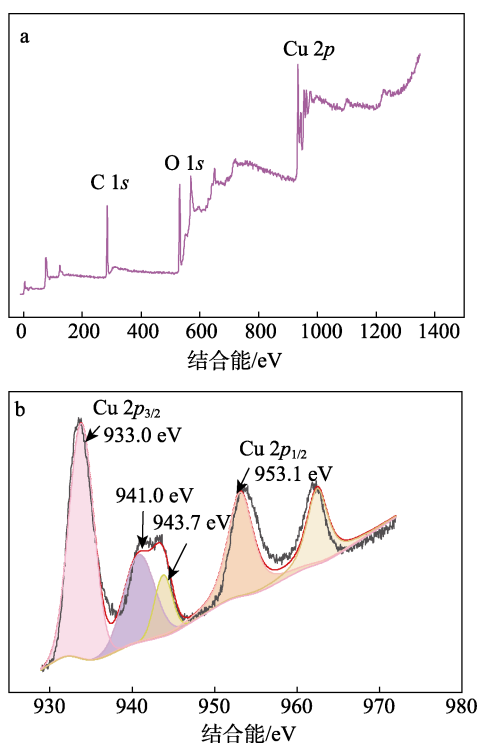
Fig. 1 SEM images (a, b), FTIR spectrum (c), EDS spectrum (d) and XRD pattern (e) of $\text{Cu}_2\text{O}/\text{rGO}$ composites

采用 EDS 来确定 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{rGO}$ 复合材料表面特定元素组成, 结果如图 1d 所示。由图 1d 可知, $\text{Cu}_2\text{O}/\text{rGO}$ 复合材料 Cu 元素的质量分数和摩尔分数分别为 30.27% 和 8.82%; O 元素的质量分数和摩尔分数分别为 42.52% 和 49.23%。 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{rGO}$ 复合材料表面特定元素中除了 O 和 Cu 元素之外, 还检测到 C 元素, 其质量分数和摩尔分数分别为 27.20% 和 41.95%, 这是 Cu_2O 负载于 rGO 表面的结果。

图 1e 为 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{rGO}$ 复合材料的 XRD 谱图。由

图 1e 可知, 在 $2\theta=31.61^\circ$ 、 38.65° 、 48.66° 、 61.31° 、 74.87° 出现了 Cu_2O 的 (110)、(111)、(200)、(220)、(311) 晶面衍射峰 (JCPDS No. 05-0667)^[21], 特别是为氧还原反应提供活性位点的 (111) 晶面特征峰表现出较高的强度^[22]。此外, 在 $2\theta=7.55^\circ$ 和 35.49° 分别出现石墨碳的 (100) 晶面衍射峰^[23] 和 rGO 的 (002) 晶面衍射峰^[24], 但 (100) 晶面衍射峰强度明显小于 (002) 晶面衍射峰, 表明 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{rGO}$ 复合材料中的 C 主要以 rGO 的 (002) 晶面存在^[25], 进一步说明 $\text{Cu}(\text{AC})_2$ 与 GO 被 DEG 还原生成 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{rGO}$ 复合材料。

通过 XPS 分析了 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{rGO}$ 复合材料表面元素组成和 Cu 元素化合价状态, 结果如图 2 所示。由图 2a 可知, $\text{Cu}_2\text{O}/\text{rGO}$ 复合材料含有 Cu、O 和 C 元素特征峰, 此结果与 EDS 结果一致。在 Cu 2p XPS 谱图 (图 2b) 中, 在 933.0、953.1 eV 处分别出现 $\text{Cu } 2p_{3/2}$ (Cu^+) 和 $\text{Cu } 2p_{1/2}$ (Cu^+) 的特征峰, 同时, 在 941.0、943.7 eV 处出现 2 个特征峰, 说明 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{rGO}$ 复合材料中有 Cu_2O 存在, 这与 Cu_2O 相关报道一致^[26-27]。在 O 1s XPS 谱图 (图 2c) 中, 531.6 和 534.0 eV 处分别对应 Cu—O 和 C—OH 的特征峰, 分别归属于 Cu_2O 的 Cu—O 键和 rGO 的 C—OH 键。另外, 在 529.8 eV 处还存在表面吸附氧 (O_{ads}) 的特征峰, O_{ads} 的存在有助于提高材料的催化性能^[28]。在 C 1s XPS 谱图 (图 2d) 中, 284.4、285.9 和 288.1 eV 处分别出现来自 rGO 的 C=C—C (无氧碳)、C—O—H (羟基碳) 和 C=O (酮羰基) 特征峰, 此结果与 FTIR 测试结果一致。综上所述, 制备的材料为 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{rGO}$ 复合材料。



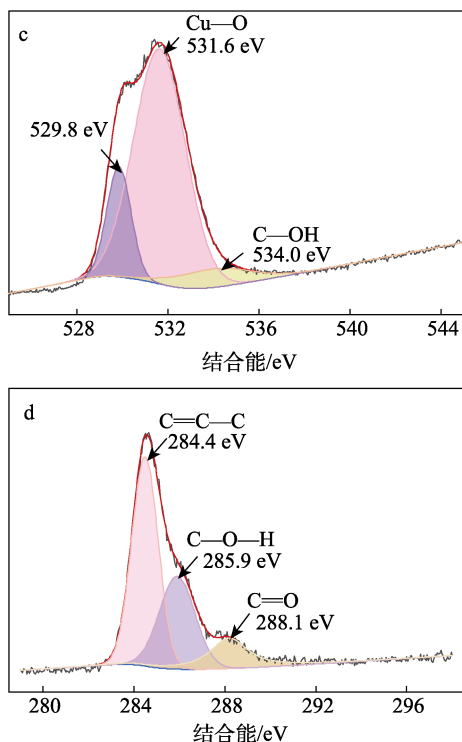


图 2 Cu₂O/rGO 复合材料的 XPS 全谱图 (a)、Cu 2p (b)、O 1s (c) 和 C 1s 的高倍率谱图 (d)

Fig. 2 Full XPS spectra (a), high-resolution XPS spectra of Cu 2p (b), O 1s (c) and C 1s (d) of Cu₂O/rGO composites

图 3 为 Cu₂O/rGO 复合材料的氮气吸附-脱附曲线和孔径分布图, 用来了解 Cu₂O/rGO 复合材料的孔结构、孔体积和孔径分布情况。

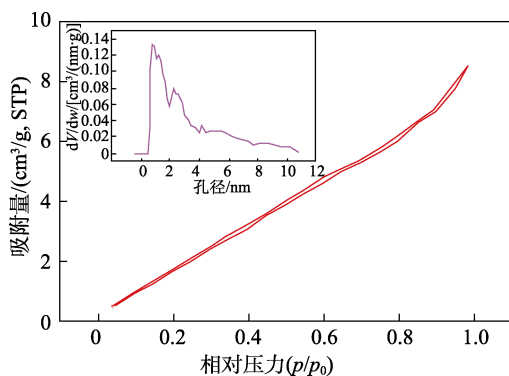


图 3 Cu₂O/rGO 复合材料的氮气吸附-脱附曲线和孔径分布图

Fig. 3 N₂ adsorption-desorption isotherms and pore diameter distributions of Cu₂O/rGO composites

由图 3 可知, 当相对压力 $p/p_0=1.0$ 时, Cu₂O/rGO 复合材料的吸附量为 8.56 cm³/g, 使用 BET^[29] 方法计算得出 Cu₂O/rGO 复合材料的比表面积和平均孔体积分别为 374.15 m²/g 和 0.35 cm³/g, 孔径主要集中于 2.77~6.81 nm 之间。基于密度泛函理论的计算结果表明, Cu₂O/rGO 复合材料的孔隙属于介孔, 且具有较宽的孔径分布, 并且有利于电解质的迁移

和对电极的渗透, 有利于增强材料的电化学性能^[30]。

为了分析 Cu₂O/rGO 复合材料的氧化还原性能, 并评估其作为阴极修饰材料的可行性, 对其在 0.1 mol/L PBS 溶液中的 CV 曲线进行了测试, 结果见图 4。

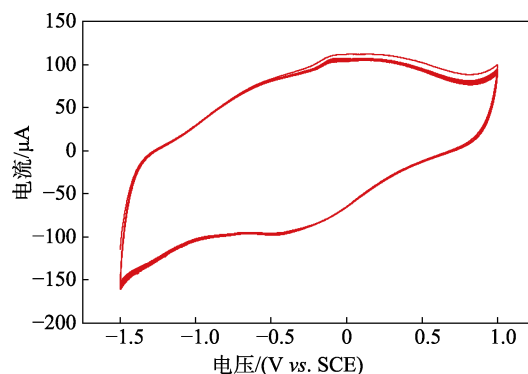


图 4 Cu₂O/rGO 复合材料的 CV 曲线

Fig. 4 CV curves of Cu₂O/rGO composites

由图 4 可知, Cu₂O/rGO 复合材料具有氧化还原峰, 其氧化峰电压 (E_o) 和还原峰电压 (E_r) 大约为 -0.10 和 -0.43 V (vs. SCE), 对应的氧化电流 (i_o) 和还原电流 (i_r) 和分别为 106.03 和 -98.49 μ A, 则两者之比为 1.08, 基本接近 1, 说明 Cu₂O/rGO 复合材料具有良好的氧化还原可逆性, 即制备的 Cu₂O/rGO 复合材料可作为电化学反应的阴极修饰材料。

2.2 Cu₂O/rGO 阴极电化学性能

为了研究经 Cu₂O/rGO 复合材料和 Pt/C 修饰后的 MFC 阴极界面反应和电子传递阻抗的变化, 分别对 Cu₂O/rGO 阴极和 Pt/C 阴极进行了 Tafel 和 EIS 测试。图 5a 为 Cu₂O/rGO 阴极和 Pt/C 阴极的 Tafel 曲线。由图 5a 可以发现, 在 -0.05~2 V 过电压区间与极限电流密度进行拟合 ($R^2>0.99$), 通过计算得出 Pt/C 阴极的交换电流密度 (j) 为 2.24×10^{-3} A/cm², 而 Cu₂O/rGO 阴极的交换电流密度为 3.31×10^{-3} A/cm², 较 Pt/C 阴极升高了 47.77%, 表明 Cu₂O/rGO 阴极表面反应所需的活化能较 Pt/C 阴极低, 且反应速率快^[31]。另外, 有研究称 Tafel 斜率越小, 表明电极与电子受体之间的电荷交换越频繁^[32]。Cu₂O/rGO 阴极 Tafel 斜率 (0.39 mV/dec) 小于 Pt/C 阴极 Tafel 斜率 (0.44 mV/dec), 说明 Cu₂O/rGO 阴极具有较快的电荷交换频率, 同时也具有良好的电化学性能。

图 5b 为 Cu₂O/rGO 阴极和 Pt/C 阴极经 Zview 软件拟合后的 EIS 曲线, 用来评价电子在其表面的转移效率。EIS 曲线是由一个半圆弧和一条直线组成, 半圆与水平轴之间的左交点对应的值是溶液内阻 R_s (Ω), 半圆的直径对应电荷转移阻抗 R_{ct} (Ω), 直线的斜率对应于扩散阻抗 W_o (Ω), CPE (μ F/cm²) 为常相位角元件。由图 5b 可知, Cu₂O/rGO 阴极的

电荷转移阻抗 ($R_{ct}=1620 \Omega$) 和溶液内阻 ($R_s=310 \Omega$) 分别比 Pt/C 阴极 ($R_{ct}=4700 \Omega$ 和 $R_s=560 \Omega$) 降低 65.53% 和 44.64%。 R_{ct} 和 R_s 的降低说明 Cu₂O/rGO 降低了电子在阴极表面的转移阻力, 并提高了电子转移效率^[33]。这可能是因为 rGO 的高导电性和大比表面积, 为电子传递提供了更多的通道和活性位点, 改善了电子在 Cu₂O/rGO 阴极表面的传递效率。综上所述, 经 Cu₂O/rGO 复合材料修饰后的阴极, 具有良好的反应速率和电子转移效率, 有利于提高 MFC 的性能。

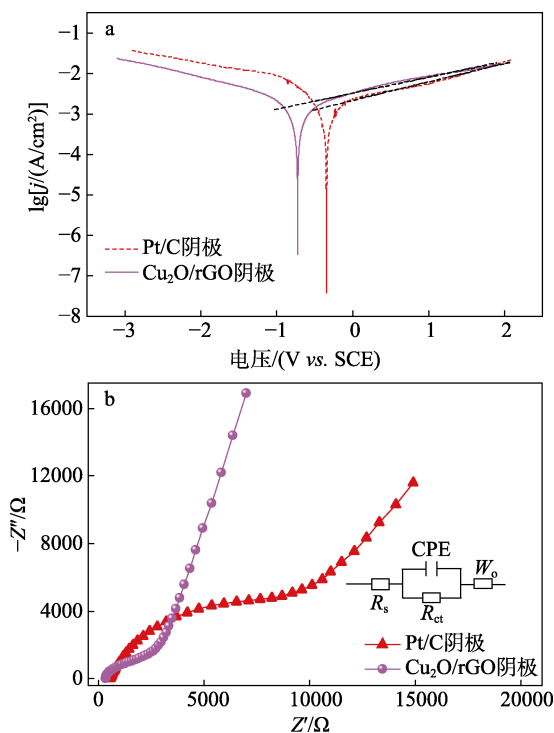


图 5 Pt/C 阴极和 Cu₂O/rGO 阴极的 Tafel 曲线 (a) 和 EIS 曲线 (b)

Fig. 5 Tafel curves (a) and EIS curves (b) of Pt/C and Cu₂O/rGO cathodes

2.3 Cu₂O/rGO 修饰阴极对 MFC 性能的影响

进一步研究 Cu₂O/rGO 复合材料修饰阴极对 MFC 产电和还原 NO₃⁻-N 的影响, 当 MFC 的输出电压达到稳定时, 加入质量浓度为 250 mg/L 的 NO₃⁻-N, 记录 MFC 输出电压, 并计算 COD、NO₃⁻-N 的去除率和 NO₂⁻-N 的积累量。

2.3.1 Cu₂O/rGO 修饰阴极对 MFC 产电性能的影响

图 6 分别为以 Pt/C 修饰阴极的 MFC (记为 Pt/C-MFC) 和以 Cu₂O/rGO 复合材料修饰阴极的 MFC (记为 Cu₂O/rGO-MFC) 的输出电压曲线、功率密度曲线和 EIS 曲线, 用来分析其处理 NO₃⁻-N 时的产电性能和内阻分布情况。由图 6a 可知, 两种 MFC 的输出电压均呈现出随着接种液的更换而升高然后稳定一段时间的趋势。在 3 个运行周期中, Cu₂O/rGO-MFC 的输出电压均高于 Pt/C-MFC 的输出

电压, 并且 Cu₂O/rGO-MFC 在 3 个运行周期中的最大输出电压分别为 678.81、645.91 和 662.90 mV, 平均最大输出电压为 662.54 mV, 而 Pt/C-MFC 的最大输出电压分别为 559.24、447.20 和 449.56 mV, 平均最大输出电压为 485.33 mV, Cu₂O/rGO-MFC 的平均最大输出电压比 Pt/C-MFC 的提高了 36.51%。作为对比, Cu₂O/rGO 复合材料对 MFC 产电性能的改善效果优于 rGO 基底上的其他金属氧化物, 如 MnO₂/rGO (322 mV)^[34] 和 V₂O₅/rGO (271 mV)^[35]。此外, Cu₂O/rGO-MFC 的输出电压在 3 个周期中重现性较 Pt/C-MFC 好, 未出现输出电压突然下降的现象。

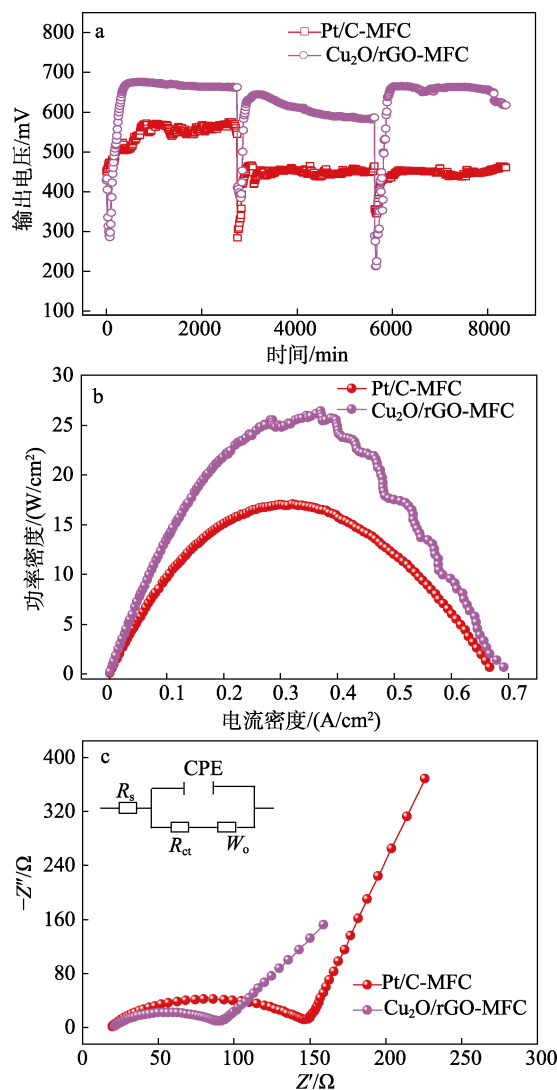


图 6 Pt/C-MFC 和 Cu₂O/rGO-MFC 的输出电压 (a), 功率密度 (b) 及 EIS 曲线 (c)

Fig. 6 Output voltage (a), power density (b) and EIS curves (c) of Pt/C-MFC and Cu₂O/rGO-MFC

由图 6b 可知, 两种 MFC 均满足功率密度与电流密度之间的典型关系。Cu₂O/rGO-MFC 和 Pt/C-MFC 的最大功率密度分别为 26.27 和 16.98 mW/cm², Cu₂O/rGO-MFC 比 Pt/C-MFC 增加了 54.71%, 说明 Cu₂O/rGO-MFC 的产电性能优于 Pt/C-MFC。MFC

内阻是影响功率密度大小的重要因素, 高的最大功率密度建立在低内阻的基础上^[36]。采用 EIS 曲线分析 Pt/C-MFC 和 Cu₂O/rGO-MFC 的内阻分布情况, 结果如图 6c 和表 1 所示。由图 6c 和表 1 可以发现, Cu₂O/rGO-MFC 和 Pt/C-MFC 的 R_s 分别为 20.32 和 19.27 Ω , 两者差别不大, 主要是 Cu₂O/rGO-MFC 和 Pt/C-MFC 体系中的溶液成分、离子浓度和电池结构基本一致。但是 Cu₂O/rGO-MFC 的 R_{ct} (71.64 Ω) 和 W_o (2.13 Ω) 均明显小于 Pt/C-MFC (R_{ct} =130.6 Ω , W_o =4.57 Ω), 说明 Cu₂O/rGO 复合材料修饰阴极后降低了电子转移阻抗和溶液离子的扩散阻抗, 改善了 MFC 的电催化活性和电子转移效率。因此, Cu₂O/rGO-MFC 可以实现更好的产电性能。以上结果表明, Cu₂O/rGO 复合材料修饰阴极改善了 MFC 的产电性能。

表 1 Pt/C-MFC 和 Cu₂O/rGO-MFC 模拟电路的拟合结果
Table 1 Fitting results of Pt/C-MFC and Cu₂O/rGO-MFC based on the equivalent model

反应器	R_s/Ω	R_{ct}/Ω	W_o/Ω	CPE/($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)
Pt/C-MFC	19.27	130.60	4.57	0.72
Cu ₂ O/rGO-MFC	20.32	71.64	2.13	0.63

2.3.2 Cu₂O/rGO 修饰阴极对 MFC 脱氮性能的影响

为研究 Cu₂O/rGO 阴极应用于单室 MFC 的实用性, 测量 Pt/C-MFC 和 Cu₂O/rGO-MFC 对 COD 和 NO₃⁻-N 的去除率、NO₂⁻-N 的积累量, 结果如图 7 所示。由图 7a 可知, Cu₂O/rGO-MFC 在 3 个运行周期中 COD 去除率分别为 82.70%±0.20%、92.58%±0.39%、99.53%±0.42%, 平均去除率为 91.60%。Pt/C-MFC 在 3 个运行周期中 COD 去除率分别为 77.40%±0.45%、92.26%±0.66%、99.47%±0.75%, 平均去除率为 89.71%; 即 Cu₂O/rGO-MFC 对 COD 的去除效果稍高于 Pt/C-MFC, 同时高于 Pt-Fe 修饰阴极的 MFC 处理生活污水的 COD 去除率 (55.7%)^[37], 说明经 Cu₂O/rGO 复合材料修饰阴极后, MFC 还原 COD 产生的理论电子数量并未受到影响, 且较 Pt/C-MFC 稍有提高。但值得关注的是, Cu₂O/rGO-MFC 的输出电压却明显高于 Pt/C-MFC (图 6a)。库仑效率是指在一次循环中以电流形式回收的电子与理论总电子的百分比, 用来评价 MFC 电子回收效率。由图 7b 可知, Cu₂O/rGO-MFC 在 3 个运行周期中库仑效率 (24.63%±0.25%、34.77%±0.21%、36.65%±0.11%) 均高于 Pt/C-MFC (13.48%±0.16%、3.80%±0.16%、4.85%±0.10%), 且 Cu₂O/rGO-MFC 的平均库仑效率 (32.02%) 比 Pt/C-MFC (7.38%) 提高了 333.88%, 而且, 还高于王奥林^[38]报道的 MnO₂/GNS 修饰阴极的 MFC 的库仑效率 (15.4%)。结果表明, Pt/C-MFC 降解有机物产生的电子没有被产电菌充分用于发电, 而更多是被非产电菌用于自身生长来适应 NO₃⁻-N 水环境, 致使 Pt/C-MFC 输出电压低于 Cu₂O/

rGO-MFC; 而 Cu₂O/rGO 阴极因具有良好的电化性能, 提高了 MFC 阴极对电子的消耗, 间接改善了阳极回收电子的效率, 从而促进了 MFC 的产电性能。

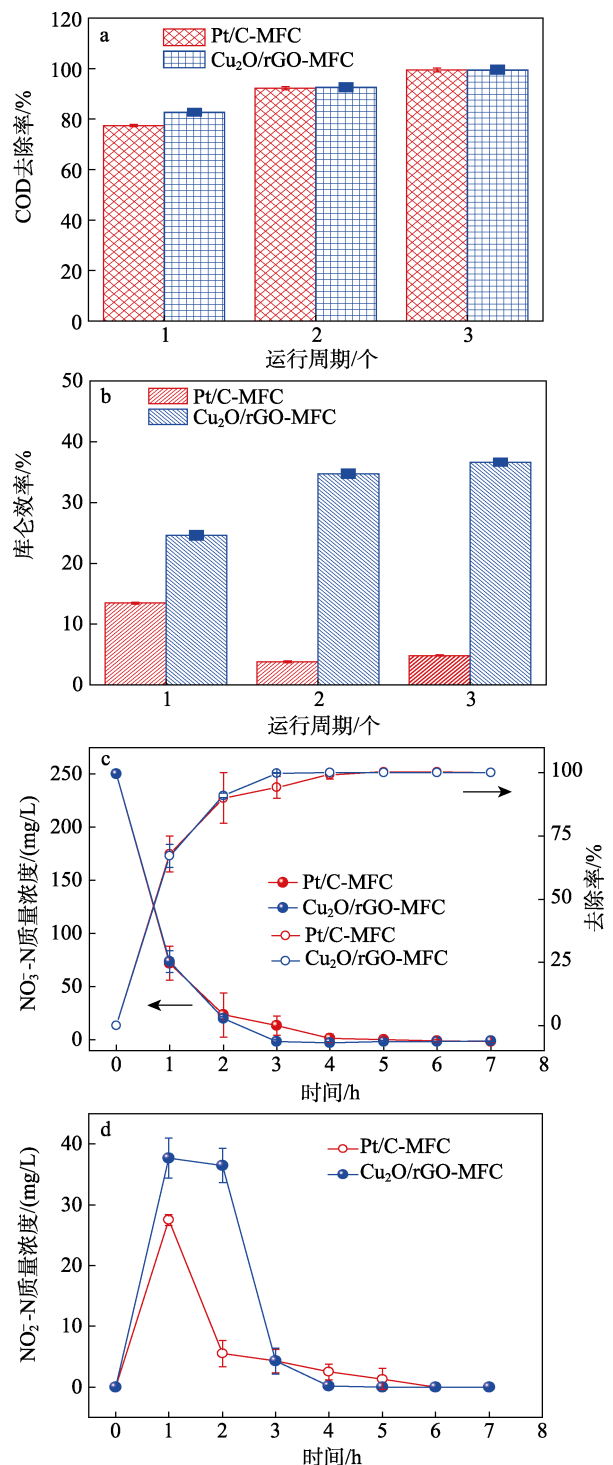


图 7 Pt/C-MFC 和 Cu₂O/rGO-MFC 的 COD 去除率 (a)、库仑效率 (b)、NO₃⁻-N 去除率 (c) 及 NO₂⁻-N 积累量 (d)
Fig. 7 COD removal rate (a), coulomb efficiency (b), NO₃⁻-N removal rate (c) and NO₂⁻-N accumulation (d) of Pt/C-MFC and Cu₂O/rGO-MFC

由图 7c 可知, Cu₂O/rGO-MFC 可以实现对 NO₃⁻-N 的还原, 而且还还原效果较 Pt/C-MFC 优异。在 3 h 时, Cu₂O/rGO-MFC 已完成 NO₃⁻-N 的去除,

去除速率为 $83.33 \text{ mg}/(\text{L}\cdot\text{h})$; 此时, Pt/C-MFC 的 NO_3^- -N 的质量浓度为 $(13.68 \pm 9.04) \text{ mg}/\text{L}$, 去除率为 $94.28\% \pm 4.20\%$, 且在 5 h 时, Pt/C-MFC 仍存在 $(0.36 \pm 2.56) \text{ mg}/\text{L}$ 的 NO_3^- -N, 去除速率为 $41.67 \text{ mg}/(\text{L}\cdot\text{h})$ 。此结果也高于以 rGO/PANI 修饰阴极的 MFC 对 NO_3^- -N 的去除能力^[39], 说明 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{rGO}$ 复合材料修饰阴极改善了 MFC 的脱氮效果。由图 7d 可知, Pt/C-MFC 和 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{rGO}$ -MFC 对 NO_2^- -N 的积累量变化趋势均是先升高后下降, 并且 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{rGO}$ -MFC 中 NO_2^- -N 的最大积累量为 $(37.66 \pm 3.33) \text{ mg}/\text{L}$, 较 Pt/C-MFC 提高了 27.03%。

2.4 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{rGO}$ 修饰阴极对 MFC 阴极微生物群落结构的影响

在 MFC 产电脱氮过程中, 微生物中的反硝化菌将接收的电子经电子传递链传递给反硝化相关酶, NO_3^- -N 在反硝化相关酶的作用下完成还原反应, 其中, NO_3^- -N 去除效率很大程度都依赖 NAR 和 NIR 等酶的活性。WANG 等^[40]研究认为, 可通过提高 NAR 和 NIR 的活性来改善 NO_3^- -N 的去除率。而 EPS 中的 PN、PS 和腐殖质等物质可作为电子转移的瞬态介质, 直接影响 NAR 和 NIR 的活性^[41-42]。为了了解 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{rGO}$ 复合材料对 MFC 阴极表面微生物群落结构的影响。在运行周期结束后, 测量 Pt/C-MFC 和 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{rGO}$ -MFC 阴极微生物中反硝化相关酶的活性、EPS 的含量和组分, 对微生物菌群结构进行测序。

2.4.1 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{rGO}$ 阴极微生物中反硝化酶活性

图 8 为 Pt/C-MFC 和 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{rGO}$ -MFC 阴极脱氮过程中 NAR 和 NIR 的活性。

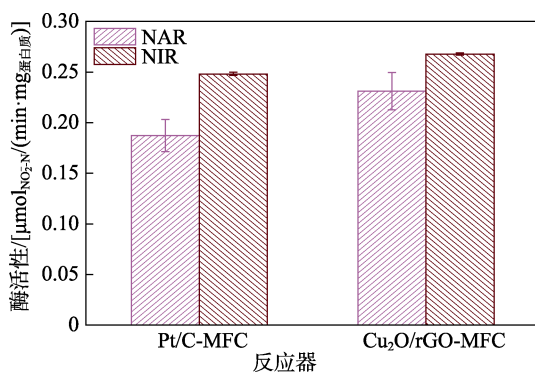


图 8 Pt/C-MFC 和 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{rGO}$ -MFC 阴极酶活性

Fig. 8 Pt/C-MFC and $\text{Cu}_2\text{O}/\text{rGO}$ -MFC cathode enzyme activities

由图 8 可知, Pt/C-MFC 阴极 NAR 活性 [$(0.19 \pm 0.10) \mu\text{mol}_{\text{NO}_2^-}\text{-N}/(\text{min}\cdot\text{mg}_{\text{蛋白质}})$] 和 NIR 活性 [$(0.25 \pm 0.001) \mu\text{mol}_{\text{NO}_2^-}\text{-N}/(\text{min}\cdot\text{mg}_{\text{蛋白质}})$] 均小于 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{rGO}$ -MFC 阴极 NAR 活性 [$(0.23 \pm 0.20) \mu\text{mol}_{\text{NO}_2^-}\text{-N}/(\text{min}\cdot\text{mg}_{\text{蛋白质}})$] 和 NIR 活性 [$(0.27 \pm 0.001) \mu\text{mol}_{\text{NO}_2^-}\text{-N}/(\text{min}\cdot\text{mg}_{\text{蛋白质}})$], 这表明 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{rGO}$ 复合材料提高了 MFC 阴极微生物中的 NAR 和 NIR 活性。

2.4.2 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{rGO}$ 阴极微生物中 EPS 含量和组分

EPS 是细胞絮凝物的主要成分, 具有吸附污染

物和黏合细菌等功能^[43], 污泥中 EPS 含量与 NAR 和 NIR 活性密切相关。EPS 含量主要是 PN 和 PS 的总和^[44]。Pt/C-MFC 和 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{rGO}$ -MFC 阴极微生物表面 PN 和 PS 的含量 (以挥发性悬浮固体的质量计, 下同) 如图 9 所示。

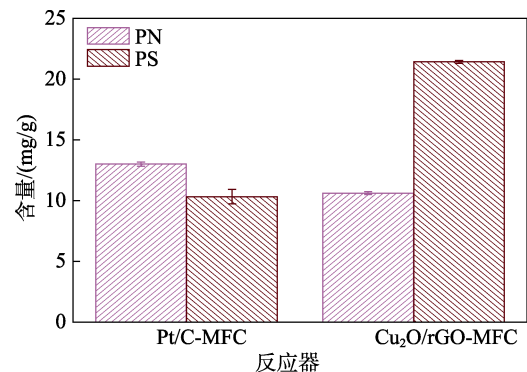


图 9 Pt/C-MFC 和 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{rGO}$ -MFC 阴极 EPS 含量

Fig. 9 EPS content of Pt/C-MFC and $\text{Cu}_2\text{O}/\text{rGO}$ -MFC cathodes

由图 9 可见, Pt/C-MFC 阴极的 EPS 含量为 $(23.32 \pm 0.77) \text{ mg}/\text{g}$, 其中 PN 和 PS 的含量分别为 (13.00 ± 0.17) 和 $(10.32 \pm 0.60) \text{ mg}/\text{g}$; $\text{Cu}_2\text{O}/\text{rGO}$ -MFC 阴极的 EPS 含量为 $(32.04 \pm 0.24) \text{ mg}/\text{g}$, 其中 PN 和 PS 的含量分别为 (10.62 ± 0.11) 和 $(21.42 \pm 0.13) \text{ mg}/\text{g}$ 。 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{rGO}$ -MFC 阴极 PN 含量稍低于 Pt/C-MFC 阴极, 但是 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{rGO}$ -MFC 阴极 EPS 和 PS 含量明显高于 Pt/C-MFC。钱九州等^[45]研究表明, PS 可加速 NO_3^- -N 的还原, 瞬间提高 NO_2^- -N 的积累, 这也解释了 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{rGO}$ -MFC 中 NO_2^- -N 的积累量高于 Pt/C-MFC 的原因; 又由于 EPS 可以作为缓冲物质来减少体系中 NO_2^- -N 对细菌的毒害作用^[46], 所以 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{rGO}$ -MFC 的脱氮速率并未受到 NO_2^- -N 积累量的影响。

采用 EEM 对 EPS 进行定性和定量分析。图 10 为 Pt/C-MFC 和 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{rGO}$ -MFC 阴极微生物的 EEM 谱图, 表 2 为 PARAFAC 模型分析结果。由图 10 和表 2 可知, Pt/C-MFC 阴极有 3 个荧光组分, 组分 C1 有 1 个最大激发波长 ($\lambda_{\text{max}}=280 \text{ nm}$) 和 1 个最大发射波长 ($\lambda_{\text{e}}=330 \text{ nm}$), 判断此组分为类色氨酸。组分 C2 有 1 个激发波长 ($\lambda_{\text{max}}=285 \text{ nm}$) 和 2 个发射波长 ($\lambda_{\text{e}}=310/360 \text{ nm}$), 判断此组分为类酪氨酸。组分 C3 有 2 个激发波长 ($\lambda_{\text{max}}=260/350 \text{ nm}$) 和 1 个发射波长 ($\lambda_{\text{e}}=455 \text{ nm}$), 判断此组分为类腐殖质。 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{rGO}$ -MFC 阴极也具有以上 3 种组分, $\text{Cu}_2\text{O}/\text{rGO}$ -MFC 阴极中 C2 和 C3 荧光强度 (FI=4380, 519) 稍低于 Pt/C-MFC (FI=4400, 569), 但 C1 荧光强度 (FI=6509) 明显强于 Pt/C-MFC (FI=6311)。其中, C1 和 C2 均属于内源类蛋白组分, 主要与微生物降解有关^[47]。蛋白类组分具有加速电子转移的作用, $\text{Cu}_2\text{O}/\text{rGO}$ -MFC 阴极中组分 C1 的增加可促进电活性微生物与其他微生物之间的电子转移^[42,48]。结合 2.4.1 节结果可知,

Cu₂O/rGO 复合材料修饰 MFC 阴极时,提高了 MFC 阴极微生物中的 NAR、NIR 活性和 EPS 中类蛋白的含量,加快了微生物之间的电子转移速率,这可能是 Cu₂O/rGO-MFC 具有良好产电脱氮性能的原因。

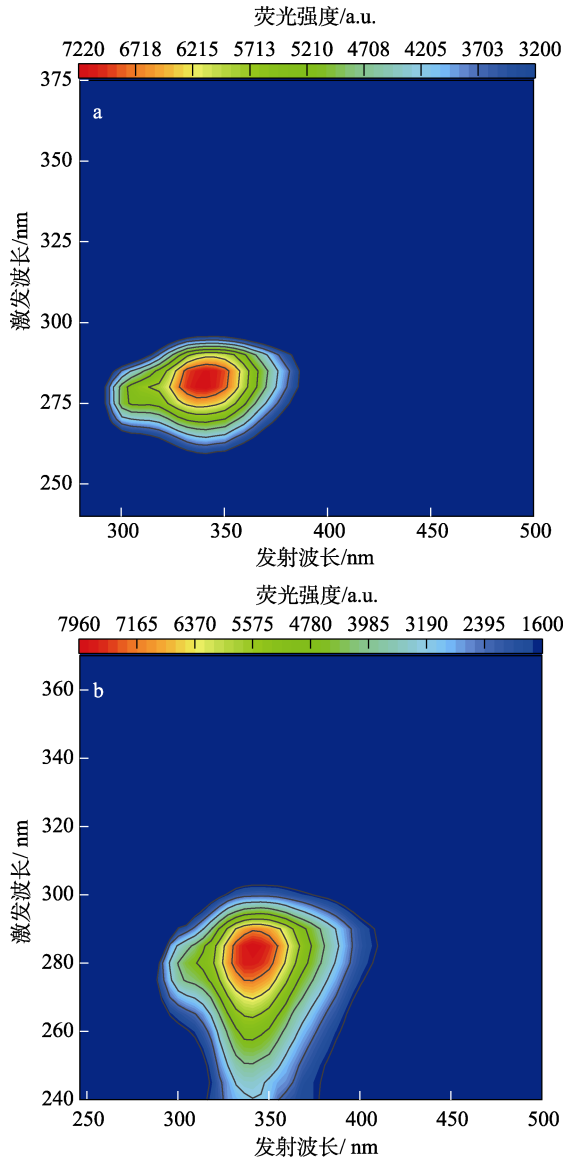


图 10 Pt/C-MFC (a) 和 Cu₂O/rGO-MFC (b) 阴极 EPS 的 EEM 谱图
Fig. 10 EEM spectra of EPS on Pt/C-MFC (a) and Cu₂O/rGO-MFC (b) cathodes

表 2 PARAFAC 模型分析所得阴极微生物组成成分
Table 2 Composition of cathode biofilm obtained by PARAFAC model analysis

成分	λ_{max}/nm	λ_e/nm	物质	FI
C1 ^①	280	330	类色氨酸	6311
C2 ^①	285	310/360	类酪氨酸	4400
C3 ^①	260/350	455	类腐殖质	569
C1 ^②	280	335	类色氨酸	6509
C2 ^②	285	310/360	类酪氨酸	4380
C3 ^②	245/350	455	类腐殖质	519

①Pt/C-MFC; ②Cu₂O/rGO-MFC。

2.4.3 Cu₂O/rGO 阴极微生物中微生物群落结构

为了评估 Cu₂O/rGO 复合材料修饰阴极对 MFC 微生物群落的影响,采用基于 16S rDNA 的高通量测序方法,识别 Pt/C-MFC 和 Cu₂O/rGO-MFC 阴极微生物中的不同微生物群落,结果如表 3 和图 11 所示。

表 3 不同 MFC 生物阴极样品 α 多样性参数
Table 3 α diversity parameters of different MFC biocathode samples

	Chao1 指数	Shannon 指数	Simpson	Good's coverage/%	OTUs
Pt/C-MFC	570.94	3.97	0.05	99.85	530
Cu ₂ O/rGO-MFC	567.14	3.61	0.09	99.88	526

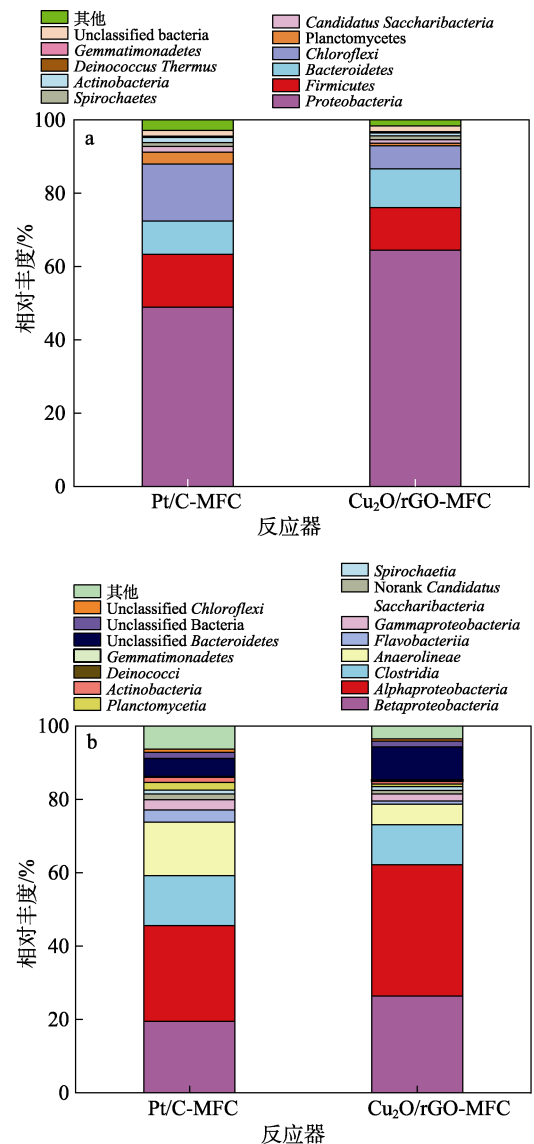


图 11 MFC 阴极在门水平 (a) 和纲水平 (b) 的微生物相对丰度
Fig. 11 Microbial relative abundance of MFC cathode at gate level (a) and class level (b)

由表 3 可知,每个样品的覆盖率均达到了 99.00% 以上,说明测序结果可以代表样品实际情况。Pt/C-MFC 和 Cu₂O/rGO-MFC 阴极的 OTUs 分别为 530 和

526。其中, Chao1 指数和 Shannon 指数可以评价微生物菌落的丰度和多样性^[49]。Cu₂O/rGO-MFC 阴极的 Chao1 指数和 Shannon 指数分别为 567.14 和 3.61, 均低于 Pt/C-MFC (570.94 和 3.97), 说明相较于 Pt/C 材料, Cu₂O/rGO 复合材料修饰阴极时, 降低了 MFC 阴极微生物中微生物的丰度和多样性。这可能是由于 Cu₂O 颗粒的抗菌活性, 抑制了阴极表面微生物的生长^[50]。由此可以推断, Cu₂O/rGO 复合材料修饰阴极时, 可以在 Cu₂O/rGO 阴极上暴露更多的氧化还原活性位点。

由图 11a 可以发现, 在门水平上, MFC 阴极微生物中优势菌门主要为 *Proteobacteria*, 相对丰度分别为 48.87% (Pt/C-MFC) 和 64.46% (Cu₂O/rGO-MFC)。赵婷等^[39]和 DING 等^[51]也报道了 MFC 生物阴极反硝化的优势菌门为 *Proteobacteria*。*Proteobacteria* 门具有获取能量和降解 NO₃-N 的功能^[52], 以上结果可说明, Cu₂O/rGO 复合材料的修饰可能引起了产电脱氮功能性微生物富集。由图 11b 可知, Pt/C-MFC 和 Cu₂O/rGO-MFC 阴极微生物群落优势纲主要为 *Betaproteobacteria* 和 *Alphaproteobacteria*, Pt/C-MFC 阴极 *Betaproteobacteria* 和 *Alphaproteobacteria* 的相对丰度分别为 19.46% 和 26.11%; Cu₂O/rGO-MFC 阴极 *Betaproteobacteria* 和 *Alphaproteobacteria* 的相对丰度分别为 26.40% 和 35.76%, 较 Pt/C-MFC 分别增加了 35.66% 和 36.96%。*Betaproteobacteria* 和 *Alphaproteobacteria* 纲均属于 *Proteobacteria*, 具有胞外电子转移能力和反硝化脱氮能力, 可将电子移动到细胞外来减少固相电子受体, 增加水体中 NO₃-N 电子受体的竞争优势^[53], 进一步说明了 Cu₂O/rGO 复合材料提高了功能性微生物的丰度, 进而改善了 MFC 产电脱氮性能。此结果与 2.4.2 节结果一致。

阴极材料对 MFC 性能的影响, 一方面在于材料电化学活性提高有利于降低电极反应的电子转移阻力; 另一方面在于材料表面形貌改变影响功能性微生物的附着。本研究发现, Cu₂O/rGO-MFC 的产电脱氮性能均高于 Pt/C-MFC。其中, Cu₂O/rGO 复合材料改善了碳纤维光滑形貌 (图 1a), 明显提高了 NO₃-N 还原的活性位点和电子传递通道; Cu₂O/rGO 阴极表面微生物附着量虽然相对较低, 但电化学分析显示, 经 Cu₂O/rGO 修饰后碳布具有更高的电化学活性 (2.2 节), 表明 Cu₂O/rGO 复合材料可以降低电极反应的电子转移阻力, 并且反硝化酶活性、EPS 含量和 16S rDNA 测序结果显示, Cu₂O/rGO-MFC 的微生物多样性降低, 但与反硝化产电过程相关的酶活性、类蛋白量和功能菌群得以提高, Cu₂O/rGO 阴极微生物特性的改善可促进阴极对电子的消耗, 提高阳极传递到阴极的电荷数量, 使得

Cu₂O/rGO-MFC 具有良好产电脱氮性能。

3 结论

考察了 Cu₂O/rGO 复合材料修饰阴极对 MFC 产电脱氮性能及微生物种群结构的影响。制备的 Cu₂O/rGO 复合材料具有大量的介孔结构和良好氧化还原性能, 并且 Cu₂O/rGO 复合材料改善了阴极的电化学性能; 当 NO₃-N 质量浓度为 250 mg/L 时, Cu₂O/rGO-MFC 获得的最大平均输出电压 (662.54 mV)、最大功率密度 (26.27 mW/cm²)、平均库仑效率 (32.02%) 分别较 Pt/C-MFC 增加了 36.51%、54.71% 和 333.88%; 同时 Cu₂O/rGO-MFC 的 COD 平均去除率可达到 91.60%, 并在 3 h 时完成了 NO₃-N 的还原, 说明 Cu₂O/rGO 复合材料改善了 MFC 的产电脱氮性能; 另外, Cu₂O/rGO 复合材料也提高了阴极生物膜中 NAR 和 NIR 的活性以及 EPS 的类蛋白组分含量; Cu₂O/rGO-MFC 阴极的优势功能菌群为 *Betaproteobacteria* 和 *Alphaproteobacteria* 纲, 其丰度较 Pt/C-MFC 增加了 35.66% 和 36.96%, 说明 Cu₂O/rGO 提高了 MFC 阴极功能性菌种。本文采用 Cu₂O/rGO 复合材料修饰阴极在提高 MFC 产电和废水污染物降解方面具有理论意义和实践价值。

参考文献:

- [1] LI W W, YU H Q. Stimulating sediment bioremediation with benthic microbial fuel cells[J]. *Biotechnology Adv*, 2015, 33(1): 1-12.
- [2] NANCHARAI AH Y V, MOHAN S V, LENS P. Recent advances in nutrient removal and recovery in biological and bioelectrochemical systems[J]. *Bioresource Technology*, 2016, 215: 173-185.
- [3] HUANG H B, CHENG S A, LI F J, *et al.* Enhancement of the denitrification activity by exoelectrogens in single-chamber air cathode microbial fuel cells[J]. *Chemosphere*, 2019, 225: 548-556.
- [4] CHENG F, BOOKI M, IRINI A. Nitrate as an oxidant in the cathode chamber of a microbial fuel cell for both power generation and nutrient removal purposes[J]. *Applied Biochemistry & Biotechnology*, 2011, 164(4): 464-474.
- [5] HUA B, ZHANG Y Q, YAN N, *et al.* The excellence of both worlds: Developing effective double perovskite oxide catalyst of oxygen reduction reaction for room and elevated temperature applications[J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, 26(23): 4106-4112.
- [6] YANG T T, LI K X, LIU Z, *et al.* One-step synthesis of hydrangea-like Cu₂O@N-doped activated carbon as air cathode catalyst in microbial fuel cell[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2017, 164(4): f270-f275.
- [7] ZHANG X Y, CHENG S A, WANG X, *et al.* Separator characteristics for increasing performance of microbial fuel cells[J]. *Environmental Science Technology*, 2009, 43: 8456-8461.
- [8] INDUJA M, SIVAPRAKASH K, GOMATHI PRIYA P, *et al.* Facile green synthesis and antimicrobial performance of Cu₂O nanospheres decorated g-C₃N₄ nanocomposite[J]. *Materials Research Bulletin*, 2019, 112: 331-335.
- [9] GEIOUSHY R A, KHALED M M, HAKEEM A S, *et al.* High efficiency graphene/Cu₂O electrode for the electrochemical reduction of carbon dioxide to ethanol[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2017, 785: 138-143.

- [10] KUMAR J S, JANAM, KHANRA P, *et al.* One pot synthesis of Cu₂O/rGO composite using mango bark extract and exploration of its electrochemical properties[J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 193: 104-115.
- [11] CHEN C, LI D, WANG A Q, *et al.* Interfacial enhancement for hydrogen radical transfer on hollow Cu₂O/rGO nanohybrid with efficient catalytic reduction activity[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2020, 590(C): 117331.
- [12] JANA M, SAHA S, SAMANTA P, *et al.* Investigation of the capacitive performance of tobacco solution reduced graphene oxide[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2015, 151: 72-80.
- [13] XIN S S, SHEN J G, LIU G C, *et al.* High electricity generation and COD removal from cattle wastewater in microbial fuel cells with 3D air cathode employed non-precious Cu₂O/reduced graphene oxide as cathode catalyst[J]. *Energy*, 2020, 196(C): 117123.
- [14] WANG Y T (王彦涛), ZHANG Y (张燕), TIAN X L (田秀蕾), *et al.* Effect of the modified anode by graphene-multi walled carbon nanotubes composites material with resazurin on the performance of microbial fuel cells[J]. *Chinese Journal of Microbiology (微生物学报)*, 2017, 44(9): 2029-2036.
- [15] FENG C H, LV Z S, YANG X S, *et al.* Anode modification with capacitive materials for a microbial fuel cell: An increase in transient power or stationary power[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, 16(22): 10464-10472.
- [16] CHEN H (陈红), XIE J (谢静), CHENG Y Y (成钰莹), *et al.* Study on performance and mechanism of enhanced biological nitrification by zero-valent iron[J]. *CIESC Journal (化工学报)*, 2021, 72(10): 5372-5383.
- [17] XIN S S, SHEN J G, LIU G C, *et al.* Electricity generation and microbial community of single-chamber microbial fuel cells in response to Cu₂O nanoparticles/reduced graphene oxide as cathode catalyst[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 380(C): 122446.
- [18] DONG X M, JIN H L, WANG R Y, *et al.* High volumetric capacitance, ultralong life supercapacitors enabled by waxberry-derived hierarchical porous carbon materials[J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 106: 50-57.
- [19] MOGHANLOU A O, BEZAATPOUR A, SADR M H, *et al.* Cu₂O/rGO as an efficient photocatalyst for transferring of nitro group to amine group under visible light irradiation[J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2021, 130: 105838.
- [20] DENG S Z, TJOA V, FAN H M, *et al.* Reduced graphene oxide conjugated Cu₂O nanowire mesocrystals for high-performance NO₂ gas sensor[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(10): 4905-4917.
- [21] CHENG Z P, XU J M, ZHONG H, *et al.* Repeatable synthesis of Cu₂O nanorods by a simple and novel reduction route[J]. *Materials Letters*, 2011, 65(12): 1871-1874.
- [22] ZHANG X, LI K X, YAN P Y, *et al.* N-type Cu₂O doped activated carbon as catalyst for improving power generation of air cathode microbial fuel cells[J]. *Bioresource Technology*, 2015, 187: 299-304.
- [23] CHEN K X, WANG X, XIA P F, *et al.* Efficient removal of 2,2',4,4'-tetrabromodiphenyl ether with a Z-scheme Cu₂O-(rGO-TiO₂) photocatalyst under sunlight irradiation[J]. *Chemosphere*, 2020, 254: 126806.
- [24] MA D, WU J, GAO M C, *et al.* Fabrication of Z-scheme g-C₃N₄/rGO/Bi₂WO₆ photocatalyst with enhanced visible-light photocatalytic activity[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 290: 136-146.
- [25] CHEN B, YU J, WANG R, *et al.* Three-dimensional ordered macroporous g-C₃N₄-Cu₂O-TiO₂ heterojunction for enhanced hydrogen production[J]. *Science China Materials*, 2022, 65(1): 139-146.
- [26] CHENG Z P, XU J M, ZHONG H, *et al.* Repeatable synthesis of Cu₂O nanorods by a simple and novel reduction route[J]. *Materials Letters*, 2011, 65(12): 1871-1874.
- [27] CHEN X P (陈小平), WEI Y S (魏源送), FAN M (范敏), *et al.* Synthesis and photocatalytic activity of monodispersed Cu₂O microcubes prepared by a facile methanol thermal reduction method[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry (无机化学学报)*, 2020, 36(2): 302-308.
- [28] YANG R C, LU X J, ZHANG H, *et al.* Glycol-assisted construction of three-dimensionally ordered macroporous ZnO-Cu₂O-TiO₂ with enhanced photocatalytic properties[J]. *Applied Surface Science*, 2016, 362: 237-243.
- [29] YOUN D H, BAE G H, HAN S H, *et al.* A highly efficient transition metal nitride-based electrocatalyst for oxygen reduction reaction: TiN on a CNT-graphene hybrid support[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1: 8007-8015.
- [30] YONG Q, YE F C, XU J P, *et al.* Synthesis of cuprous oxide (Cu₂O) nanoparticles/graphene composite with an excellent electrocatalytic activity towards glucose[J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2012, 7(10): 10063-10073.
- [31] MODESTRA J A, MOHAN S V. Bioelectro catalyzed electron efflux in gram positive and gram negative bacteria: An insight into disparity in electron transfer kinetics[J]. *RSC Advances*, 2014, 4(64): 34045-34055.
- [32] ZHOU L H, FU P, WEN D H, *et al.* Self-constructed carbon nanoparticles-coated porous biocarbon from plant moss as advanced oxygen reduction catalysts[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 181: 635-643.
- [33] LV Z S, CHEN Y F, WEI H C, *et al.* One-step electrosynthesis of polypyrrole/graphene oxide composites for microbial fuel cell application[J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 111: 366-373.
- [34] XIE M (谢森), XU L J (徐龙君), HU J F (胡金凤), *et al.* Effects of cathode catalyst modification on the performance of microbial fuel cells[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology (燃料化学学报)*, 2017, 45(10): 1275-1280.
- [35] NOORI M T, MUKHERJEE C K, GHANGREKAR M M. Enhancing performance of microbial fuel cell by using graphene supported V₂O₅-nanorod catalytic cathode[J]. *Electrochim Acta*, 2017, 228: 513-521.
- [36] QUAN X C, MEI Y, XU H D, *et al.* Optimization of Pt-Pd alloy catalyst and supporting materials for oxygen reduction in air-cathode microbial fuel cells[J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 165: 72-77.
- [37] CHANG Y Y, ZHAO H Z, ZHONG C, *et al.* Effects of different Pt-M (M=Fe, Co, Ni) alloy as cathodic catalyst on the performance of two chambered microbial fuel cells[J]. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2014, 50(9): 885-890.
- [38] WANG A L (王奥林). Preparation of metal oxides composites and research on the properties in microbial fuel cells[D]. Harbin: Harbin Engineering University (哈尔滨工程大学), 2018.
- [39] ZHAO T (赵婷), QIAN Z N (钱子牛), YI Y (易越), *et al.* Effect of graphene/polyaniline composite modified cathode on performance of MFC with denitrification biocathode[J]. *China Environmental Science*, 2020, 40(12): 5290-5298.
- [40] WANG Z Y, CHEN C, LIU H, *et al.* Effects of carbon nanotube on denitrification performance of *Alcaligenes* sp. TB: Promotion of electron generation, transportation and consumption[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2019, 183(C): 109507.
- [41] DONG X Y, LIU H B, LONG S P, *et al.* Weak electrical stimulation on biological denitrification: Insights from the denitrifying enzymes[J]. *The Science of the Total Environment*, 2021, 806(P4): 150926.
- [42] CHEN Z H, LI K X, ZHANG P, *et al.* The performance of activated carbon treated with H₃PO₄ at 80 °C in the air-cathode microbial fuel cell[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 259: 820-826.
- [43] YANG X B (杨晓贝). Effect of CuO NPs on the treatment of low C/N wastewater by granular sludge[J]. *Environmental Science & Technology (环境科学与技术)*, 2021, 44(1): 94-99.
- [44] LI D (李冬), LI Y (李悦), LI Y M (李雨朦), *et al.* Study on simultaneous nitrification and endogenous denitrification for nitrogen and phosphorus removal by aerobic granular sludge under gradient feeding[J]. *China Environmental Science (中国环境科学)*, 2022, 42(3): 1113-1119.