

用于废水处理及发电的光电催化微生物燃料电池研究进展

王玉宝*, 敖慧#

贵州楚天环境检测咨询有限公司, 贵州 贵阳

收稿日期: 2024年3月25日; 录用日期: 2024年5月3日; 发布日期: 2024年6月30日

摘要

环境污染和能源危机成为当今世界关注的问题, 大量的含污废水排入水体中, 造成严重的环境污染问题。然而, 废水中的大部分能源是可以利用的, 光电催化微生物燃料电池(Photo-MFCs)的设计可以实现废水中污染物降解的同时产能的双重收益。本文综述了Photo-MFCs的国内外研究进展, 首先介绍了Photo-MFCs的原理、优势及分类, 然后重点讨论了光阴极催化剂及光阴极电极的制备, 进一步讨论了操作参数对Photo-MFCs性能的影响。最后对Photo-MFCs当前的问题和今后的研究机会进行了展望。

关键词

Photo-MFCs, 光催化剂, 光阴极, 操作参数, 展望

Research Progress of Photocathode Microbial Fuel Cell for Wastewater Treatment and Power Generation

Yubao Wang*, Hui Ao#

Guizhou Chutian Environmental Testing Consulting Co. Ltd., Guiyang Guizhou

Received: Mar. 25th, 2024; accepted: May 3rd, 2024; published: Jun. 30th, 2024

Abstract

Environmental pollution and energy crisis have become the concern of the world today, A large number of wastewater containing sewage is discharged into the water, causing serious environ-

*第一作者。

#通讯作者。

mental pollution. However, most of the energy in the wastewater is available, and the design of photocathode microbial fuel cells (Photo-MFCs) can achieve the dual benefits of degradation of pollutants in the wastewater and productivity. In this paper, the research progress of Photo-MFCs at home and abroad is summarized. Firstly, the principle, advantages and classification of Photo-MFCs are introduced. Then, the preparation of photocathode catalyst and photoelectrode is discussed emphatically, and the influence of operation parameters on the performance of Photo-MFCs is further discussed. Finally, the current problems and future research opportunities for Photo-MFCs are prospected.

Keywords

Photo-MFCs, Photocatalyst, Photocathode, Operating Parameter, Outlook

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

环境污染和能源危机是当今世界面临的两大严峻挑战, 其中, 废水污染被认为是主要的环境污染之一。然而, 废水的处理技术还受到成本和能源的限制。所以, 必须制定一个可持续的方法来处理废水。微生物燃料电池(MFC)作为一种有前途、可再生和清洁环保的废水处理和产能技术, 最大的优势是将废水作为底物, 在处理废水的同时可以产生电能, 这打破了传统的废水处理概念[1]。MFC 利用微生物作为催化剂氧化废水中的有机底物产生电子通过阳极经过外电路传到阴极, 同时产生等量的质子通过质子交换膜传到阴极, 电子和质子在阴极都被消耗掉, 形成闭合的回路, 从而产生电能。但 MFC 发展和应用受到较高的阴极过电位、相对较慢的污染物降解速率和低功率输出的限制。其中较高的阴极反应过电位是 MFC 性能的主要限制因素, 所以提高阴极性能对于 MFC 的实际应用是至关重要的[2] [3]。

光催化法作为一种高级氧化法被广泛应用于废水中污染物的去除。当有光子能量大于或等于半导体的禁带宽度的光线照射半导体时, 半导体价带上的电子会被激发并跃迁到导带上, 从而产生光生电子和光生空穴, 电子/空穴对能直接和污染物进行反应, 也可以与氧化物种反应形成反应性氧化物种(ROS)间接降解污染物[4]。光催化法具有低成本、低毒性、高稳定性等优点。但由于光生电子和空穴易复合, 导致光催化的效率较低[5] [6]。为了防止光生电子/空穴对的复合, 提高光催化降解污染物的效率, 将光催化与外部电势结合构成光电催化是一种有效的方法[7]。但光电催化过程需要考虑的一个重要因素是外部偏置的成本。与光催化相比, 外部偏置需要更多的能量和成本。而 MFC 作为一种经济有效的方法可提供这部分偏压。所以, 将光催化剂作为 MFC 阴极催化剂构成 Photo-MFCs 不仅可以抑制光生空穴和电子的复合, 还可以利用太阳能来激活 MFC 的阴极反应[8]。在 Photo-MFCs 中, 光电阴极上的光生空穴可以与来自阳极的电子结合, 因此可以很好的限制光生空穴/电子对的复合, 使得更多的光生电子可以用于阴极的反应, 从而提升了系统的污染物去除效率和产电性能[9]。Photo-MFCs 将生物阳极和半导体光电阴极结合, 将太阳能引入到 MFC 中, 为废水中污染物的去除和能量的回收提供了有前途的选择。

本文概述了用于废水处理及发电的 Photo-MFCs 的国内外的研究进展(2009~2020), 总结了 Photo-MFCs 的构建及原理并根据不同的阴极反应类型对其进行分类, 重点讨论了 Photo-MFCs 光阴极材料及光阴极电极的制备, 然后讨论了操作参数对 Photo-MFCs 性能的影响, 最后为推进 Photo-MFCs 的实际应用, 对目前的局限性和今后重点研究方向进行了展望。

2. 光电阴极微生物燃料电池原理、优势及分类

Photo-MFCs 作为一种微生物燃料电池和光催化耦合技术, 其构造及原理如图 1 所示, Photo-MFCs 由阳极室和阴极室构成, 阳极室中有碳毡、石墨颗粒或碳刷等作为微生物的载体, 其上方有留小口以便气体逸出, 并设置有进料口和出料口。阴极室中有含光催化剂的光阴极, 上方设置有进样口和取样口, 阴极室侧面材质具备光透性以便光能照进室内, 阴极室和阳极室由质子交换膜隔开。在阳极室中, 微生物氧化有机物释放质子和电子, 质子可通过电解质透过质子交换膜传到阴极, 而电子可以通过外部电路传递到阴极, 阴极室内, 阴极表面的光催化剂在光照射下产生光生电子和光生空穴, 产生的空穴极易与阳极传输过来的电子结合, 阴极表面的光生电子和阴极室内的电子受体与阳极扩散过来的 H^+ 发生还原反应, 此时, Photo-MFCs 构成一个闭合的回路, 能够在耦合光能降解污染物的同时产生电能。Photo-MFCs 性能的影响因素有很多, 包括微生物燃料电池类型、构造及容积、阳极微生物活性、阳极液种类、阳极电极材料、阴极电解液类型、阴极电子受体种类和阴极电极材料等因素, 其中阴极是影响 Photo-MFCs 的性能的主要因素之一, 因为在 Photo-MFCs 的运行过程中存在阴极电位损失, 而阴极电位损失主要来源于阴极活化损失。为降低阴极活化损失, 提升 Photo-MFCs 的整体性能, 通过利用更有效的阴极催化剂来降低阴极活化损失是提高 Photo-MFCs 性能的最有效的方法之一。因此, 本文将从 Photo-MFCs 的阴极出发, 从 Photo-MFCs 阴极的不同电子受体反应类型、光阴极催化剂及光阴极的制备及各参数对 Photo-MFCs 性能的影响等方面来进行论述。

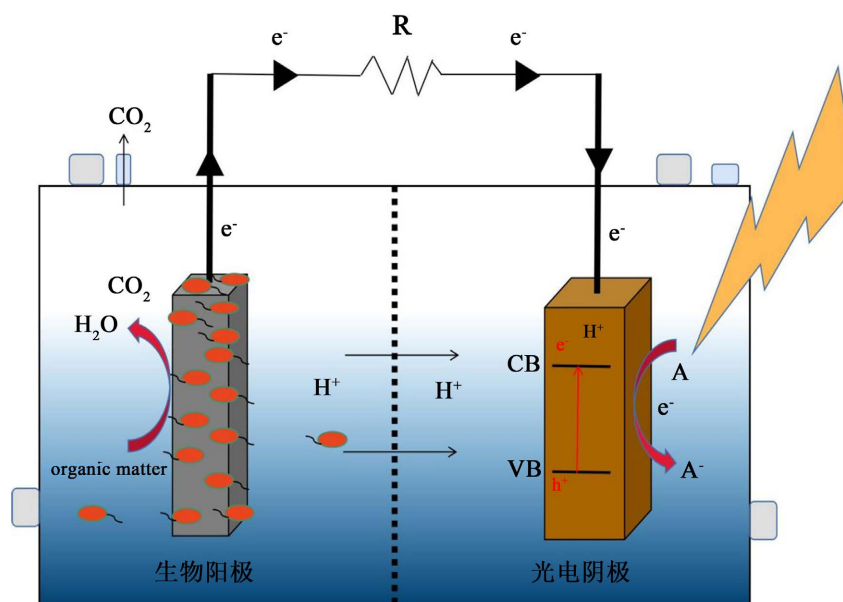


Figure 1. The basic principles of photocathode microbial fuel cells
图 1. 光电阴极微生物燃料电池的基本原理

在 MFC 中, 阳极室中微生物代谢产生的电子经外电路传导到阴极, 这些电子的使用取决于阴极室中的电子受体, 电子受体可以是氧气、有机污染物或者无机污染物。而当生物阳极和光电阴极连接构成 Photo-MFCs 时, 由于电势差的存在, 加速了生物电子从阳极传导到阴极的速率。来至阳极的电子先与光电阴极上的光生空穴结合, 达到一个空穴清除剂的作用, 从而阻碍了光生电子和空穴的复合, 使得更多的光生电子用于阴极还原反应[10]。在 Photo-MFCs 中, 太阳能被光阴极吸收转化从而增加微生物的发电量, 在光照下的最大功率密度要比黑暗中高得多[11]。在此基础上, 开展 Photo-MFCs 系统的污染物去除

和产能的研究工作。如表 1 所示, 总结了 Photo-MFCs 的国内外研究进展及其数据, 包括固有参数(阴阳极材料), 运行参数(氧气、光源、阴极电解液、污染物和功率输出)等。根据 Photo-MFCs 阴极室中阴极反应类型, 把 Photo-MFCs 分为三大类, 下面介绍三种不同系统的反应机制及特点。

Table 1. Summary table of cathode and anode materials, operating parameters, and power output of photocathode microbial fuel cells

表 1. 光电阴极微生物燃料电池阴阳极材料、操作参数及功率输出汇总表

阳极	阴极	电解质	光源	氧气	污染物	功率输出 mW cm ⁻²	参考文献
石墨板	金红石	1 M KCl	UV-Vis	/	Cr(VI)	/	Yan, 2009
石墨颗粒	金红石	1 M KCl	UV-Vis	/	MO	/	Hong, 2010
碳粒	CuInS ₂	0.1 M PBS	Vis	有	/	0.108	Siwen, 2014
碳纤维刷	CuO	0.5 M Na ₂ SO ₄	UV-Vis	有	/	0.004644	Zhe, 2015
碳纸	PtOx@M-TiO ₂	0.2 M PBS	Vis	有	/	0.000434	Sajid, 2015
粒状活性炭	Fe ⁰ /TiO ₂	PBS	Vis	有	MB/Tetracycline	/	Chao, 2016
活性炭	Ag ₃ PO ₄	/	UV-Vis	有	RhB	0.00349	袁华, 2016
碳纸	TiO ₂	0.01M Na ₂ SO ₄	UV	/	Nitrate	/	Zhi, 2017
碳毡	Pd-SiNW	0.5 M Na ₂ SO ₄	Vis	/	MO	0.0119	He, 2017
碳毡	Bi-TiO ₂	自来水	UV-Vis	有	/	0.0224	G.D, 2018
碳毡	g-C ₃ N ₄ /Cu ₂ O/CF	海水	UV-Vis	有	/	0.01107	ZHANG, 2019
碳毡	Cu ₂ O	海水	UV-Vis	有	/	0.0249	Yu, 2019
石墨颗粒	BTNA	KH ₂ PO ₄	UV	有	ABRX3	0.00001	Xize, 2019
碳毡	Pd/SiNW	PBS	Vis	/	Cr(VI)	/	He, 2019
石墨烯气凝胶	Cu ₂ O@AuNA	PBS	Vis	/	/	0.2849	Dan, 2019
聚苯胺-碳纳米管/不锈钢	LiNbO ₃ /CF	0.1 M Na ₂ SO ₄	UV-Vis	有	ofloxacin	0.0546	Peng, 2020
石墨板	CuO/ZnO	0.1 M KCl	Vis	有	/	0.005184	Rana, 2020
碳毡	MoS ₂ /TiO ₂	0.1 M PBS	Vis	/	Cr(VI)	0.01474	Yu, 2020
石墨板	AgBr/CuO	PB	Vis	/	RB5 dye	0.006111	Tai, 2020
聚苯胺-碳纳米管/不锈钢	CuInS ₂	0.1 M KCl	Vis	有	IBU	0.0119	Peng, 2020
石墨片	PANI-CdS	PB	Vis	/	Cr(VI)	0.016693	Elahe, 2020
活性炭纤维	Cu ₂ O	0.01 M PBS	Vis	/	Cr(VI)	0.1107	Amol, 2020

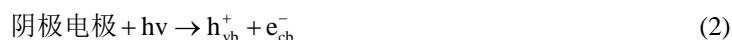
2.1. 污染物的还原降解

在 Photo-MFCs 中, 当阴极室内没有氧气但有污染物存在时, 污染物作为唯一的电子受体被还原。Photo-MFCs 的阴极室中含污染物的电解液要保持无氧状态, 以保证氧气不会和污染物竞争电子, 从而在降解污染物的同时实现产能。从表 1 可以看到, 一半以上的 Photo-MFCs 属于这种类型, 系统中主要反应式为:

阳极室:



阴极室:



这类 Photo-MFCs 还原降解的污染物主要是一些本身能被还原或含有能被还原的基团的污染物,如六价铬和偶氮染料。系统中来至阳极微生物代谢产生的电子通过外电路与阴极上的光生空穴结合,光生电子用于阴极还原反应,从而实现 MFC 和光阴极的耦合。Yan Li 等[12]利用金红石包裹的石墨作为光阴极与生物阳极组成的 MFC 中成功地实现了六价铬(Cr(VI))的阴极还原和同步发电,为研究光照对该装置性能的影响,分别在光照和黑暗情况下进行实验,研究表明,光照下系统的 Cr(VI)降解效率和产电性能要明显优于黑暗情况。在光照射下, Cr(VI) (初始浓度为 26 mg/L)在 26 小时内的降解率是 97%,是黑暗情况下的 1.6 倍。光照和黑暗下产生的最大阴极电位分别为 0.8 V 和 0.55 V,光照下电流也比黑暗情况下高。这项研究的结果表明,在可见光照射下,生物阳极和金红石包裹的石墨光阴极之间的协同作用可以提升系统功率输出和 Cr(VI)降解效率。

2.2. 氧还原反应

当 Photo-MFCs 阴极室中只具有一定量溶解氧的电解液时,阴极发生的是氧还原反应,相对于污染物如 MO 的还原反应来说,氧还原反应更容易在 MFC 阴极发生,这是由于氧气相对于 MO 来说具有更高的氧化还原电位。这也是当有氧气存在的时候,系统产生了更高的阴极电势和产电性能的原因之一[13]。所以在研究这类 Photo-MFCs 的性能时,应把重心放在系统电化学性能的提升上,如光照下拥有更高的功率输出,更低的内阻。系统中阴极的主要反应为氧还原反应:

酸性条件下:



碱性条件下:



在酸性条件下,还可能会产生自由基及相关物质,如超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$) [14]、氢过氧化物自由基($\text{HO}_2\cdot$) [15]和氧气两电子还原产生的过氧化氢(H_2O_2) [16]。

和典型的 Photo-MFCs 一样,来至阳极的电子与阴极的光生空穴结合。但光生电子与氧结合进行氧还原反应。Zhe Sun 等[17]采用 CuO 纳米线阵列光电阴极和碳刷生物阳极构成 Photo-MFCs,阴极室含有 0.5 M Na_2SO_4 溶液作为电解液,用于保持电导率。空气连续喷射到阴极室,以保证充足的氧气作为电子受体。研究了光照对 Photo-MFCs 光电性能的影响。研究表明,在光照射下, MFC 产生的最大功率密度为 46.44 mWm^{-2} ,高于黑暗中的 36.99 mWm^{-2} 。在光照射下, MFC 的开路电压为 466 mV,高于黑暗中的 412 mV。并用电化学工作站对光照和黑暗下的 MFC 的电化学性能进行了评价, CuO 光电阴极的线性扫描伏安图(LSV)证明了 CuO 阴极在光照下的电流比在黑暗中要大, CuO 光电阴极的电化学阻抗谱(EIS)证明了光照下欧姆电阻(R_o)和电子传递电阻(R_{ct})都要比黑暗中的要低。光照下产电性能有所提升,表明 Photo-MFCs 实现了太阳能与生物质的耦合。

在 Photo-MFCs 中, 污染物一般是在阴极被还原, 基本不会在阳极反应。但 Rana Tajdid Khajeh 等[18] 采用生物膜改性石墨板和 CuO/ZnO 改性石墨板分别作为 Photo-MFCs 的阳极和阴极, 阴极中用一个气泵在腔内曝气提供氧气作为电子受体, 阳极室中用 K_2HPO_4/KH_2PO_4 作为缓冲溶液, 牛奶和偶氮染料(AO7) 作为有机底物被消耗。研究表明, CuO/ZnO 修饰电极有降低氧还原反应过电位的能力。在可见光照射和不照射的情况下对 MFC 的性能进行了评估, 发现改性石墨电极的 MFC 在 47 h 光照射下的最大电压为 363.5 mV, 比裸石墨电极的最大电压提高了 32.22%; 在可见光照射下的最大的功率密度是 51.84 mW/m^2 , 是裸石墨电极的 2.74 倍。并用电化学阻抗谱(EIS)和循环伏安法(CV)评价了修饰电极的电化学性能, 发现修饰石墨电极的电化学性能比未修饰的石墨电极好。对 CuO/ZnO 修饰石墨阴极的 MFC 体系在阳极液中的 COD 去除率和脱色效率进行测试, 发现在光照射下的 COD 去除率为 82.42%, 脱色率为 92.41%, COD 的去除和脱色是生物膜活性和阳极反应的结果。

2.3. 污染物的氧化分解

当 Photo-MFCs 阴极室中氧气和污染物同时存在时, 阴极室里的反应相对复杂, 污染物可以直接被降解, 也可以被生成的反应性氧化物种(ROS)氧化分解。ROS 来自于光照时阴极催化剂产生的光生电子与氧气结合生成的超氧自由基($\cdot O_2^-$), 或者是光生空穴与水或羟基反应产生的羟基自由基($\cdot OH$) [19]。可通过 TOC 测试、紫外可见光谱[20]、活性氧化物物质分析[21]以及液质联用等方法来推测阴极室里的反应过程, 如表 1 所示, 这类 Photo-MFCs 研究得相对较少, 系统阴极室中的主要反应为:



阳极微生物代谢产生的电子通过外电路不断传导到阴极, 这些电子很容易和阴极上的光生空穴结合, 从阳极来的其余电子、光生电子和来至阳极的质子 H 与氧气进行反应[22], 光生空穴可以直接氧化污染物或产生自由基氧化污染物[23]。此时, Photo-MFCs 形成了一个完整的电路, 在降解有机物的同时耦合光能产生电能。Peng Xu 等[21]采用聚苯胺-碳纳米管不锈钢阳极和 $CuInS_2$ 光催化阴极作为 Photo-MFCs 的阳极和阴极并用于用于布洛芬(IBU)降解和同时发电。在最佳条件下光照, IBU 去除率为 75.94%, 对应的最大功率密度为 0.119 W/m^2 , 电流密度为 0.75 A/m^2 、电压可达到 950 mV, 库伦效率为 31%, 能量转换回收率为 11%, 阴极 H_2O_2 效率为 52%, 矿化电流效率为 65.1%。此外, 自由基捕获实验证明, $\cdot O_2^-$ 和 $\cdot OH$ 是主要的反应氧化物种, 并且动力学数据证实了 IBU 在不同初始浓度和不同 pH 条件下的降解过程符合拟一级动力学模型。最后通过液质联用分析 IBU 降解机理, 提出了一种可能的电子传递机制和 IBU 降解途径。结果表明, Photo-MFCs 可以改善半导体光载流子的分离, 增强阴极对污染物的降解, 是一种长期稳定的难降解污染物的新型生态处理技术。

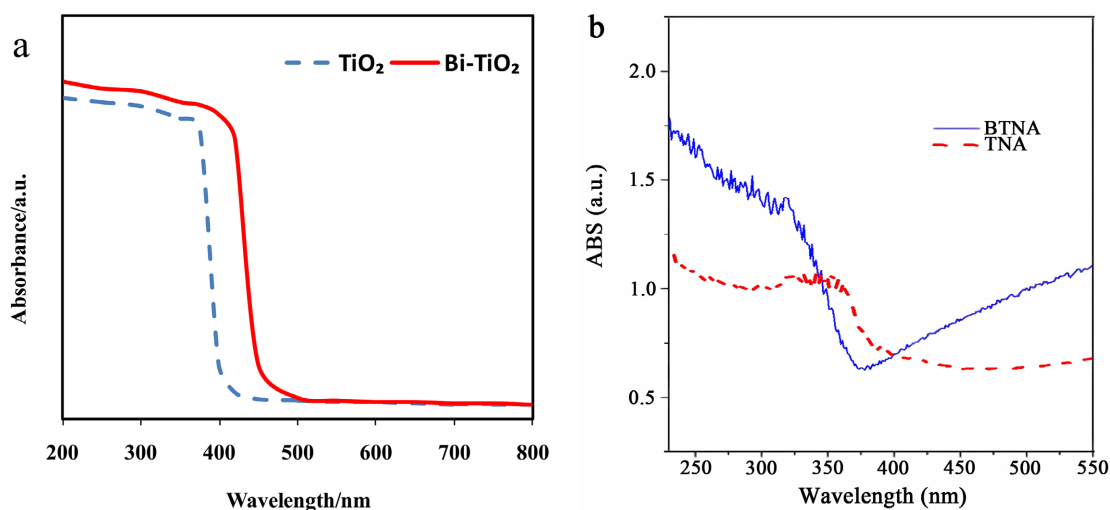
3. 光阴极催化剂及光阴极的制备

3.1. 光阴极催化剂

光阴极催化剂是 Photo-MFCs 最重要的组件之一, 是 MFC 和光催化能产生耦合的关键所在, 系统的产电性能和污染物降解效率都与光阴极催化剂的性能有直接关系。所以, 开发光催化性能好、稳定性高、成本低和带隙良好的光催化剂对 Photo-MFCs 来说是至关重要的。下面主要介绍用于光阴极的催化剂。

3.1.1. TiO_2 及其复合材料

TiO_2 是环境修复中使用最多的金属氧化物光催化剂, 它是一种具有三种主要晶体结构的 n 型半导体, 即金红石、锐钛石和溴铁矿。其中金红石最先被用作 Photo-MFCs 的光阴极材料来降解 Cr(VI) 和偶氮染料。 TiO_2 使用存在的一个问题是带隙大, 只吸收紫外线, 为了充分利用太阳能, 提高光催化效率, TiO_2 的带隙必须减小到可见光(Vis)的范围。克服这个问题的一个方法是通过把元素掺杂到 TiO_2 。G.D. Bhowmick 等[24] 采用湿浸法合成了 Bi- TiO_2 , 将 Bi- TiO_2 作为 Photo-MFCs 的光阴极催化剂, 在光照时获得比 Pt 电极 MFC 更高的功率密度。如图 2(a)所示: 利用 UV-Vis 吸收光谱仪对 TiO_2 和 Bi- TiO_2 进行了详细的光谱需求对比, TiO_2 在 380 nm 处出现明显的吸光度峰; 在可见光谱范围内, 在 442 nm 处观察到 Bi- TiO_2 的吸光度值发生红移, 并且 Bi- TiO_2 的带隙能要小于 TiO_2 的带隙能, 说明铋的掺杂通过增加吸收边到更高的波长范围, 提高了可见光谱的吸光度值。另外, 二氧化钛纳米管阵列(TNA)是提高二氧化钛光催化活性的一种合适的方法[25]。Xizi Long 等[20]在 KH_2PO_4 电解液中通过阴极还原合成了高性能的蓝色二氧化钛纳米管阵列(BTNA)材料, 将 TNA 和 BTNA 分别作为 Photo-MFCs 的阳极和阴极材料来降解偶氮染料。如图 2(b)显示了 BTNA 和 TNA 紫外-可见漫反射光谱, 可以看到, BTNA 和 TNA 在可见(>400 nm)区域都出现吸收峰, 并且 BTNA 在紫外(<350 nm)和可见(>400 nm)区域的吸收峰都要强于 TNA, 而 TiO_2 只在紫外区域有吸收峰, 说明 TNA 比 TiO_2 更能充分利用太阳光。另一种方法是制备 TiO_2 复合材料, 在 TiO_2 中加入另一种窄带隙半导体使 TiO_2 带隙变小。Yujie Shan 等[2020]以天然辉钼矿为原料, 通过液相剥离和原位水解法制备了 MoS_2 纳米板修饰的 TiO_2 纳米复合材料 $\text{MoS}_2/\text{TiO}_2$ 。将 $\text{MoS}_2/\text{TiO}_2$ 作为 Photo-MFCs 的光阴极来降解 Cr(VI), 在光照下功率输出和 Cr(VI)还原效率都有所提高。Photo-MFCs 性能的提高与阴极催化剂的性质密切相关, 如图 2(c)和图 2(d)显示了 $\text{MoS}_2/\text{TiO}_2$ 和 TiO_2 的紫外-可见漫反射光谱和带隙能, 可以看到, 纯 TiO_2 在小于 400 nm 处有明显的吸收峰, 在 MoS_2 掺杂的情况下, 在可见光区超过 400 nm 处观察到吸收峰边缘的红移, 并且 $\text{MoS}_2/\text{TiO}_2$ 带隙能小于 TiO_2 的带隙能。此外, MoS_2 纳米片的复合不仅提供了额外的活性位点还有助于电子的迁移。



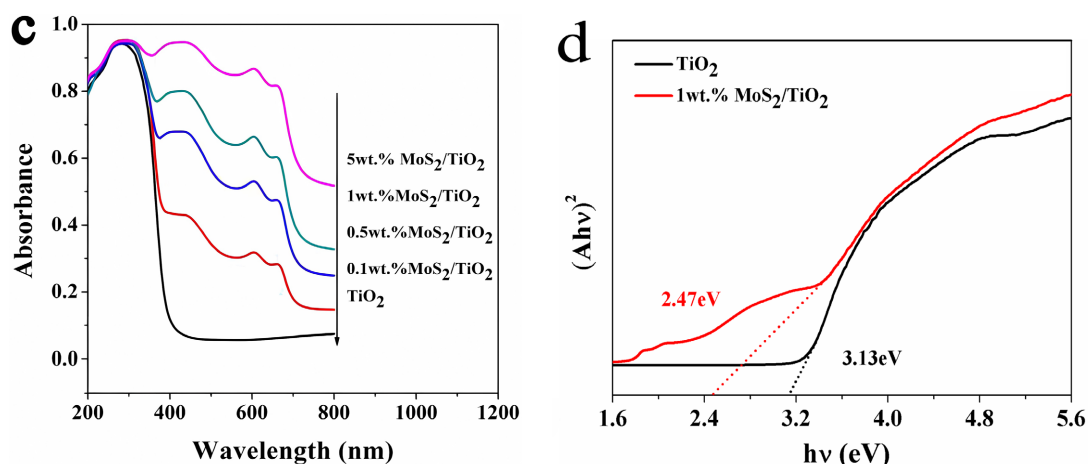


Figure 2. (a) UV Vis diagram; (b) BTNA and TNA UV visible diffuse reflectance spectra; (c) UV visible diffuse reflectance spectra of MoS₂/TiO₂ and TiO₂; (d) Band gap energy of MoS₂/TiO₂ and TiO₂

图 2. (a) UV-Vis 图; (b) BTNA 和 TNA 紫外 - 可见漫反射光谱; (c) MoS₂/TiO₂ 和 TiO₂ 的紫外 - 可见漫反射光谱; (d) MoS₂/TiO₂ 和 TiO₂ 的带隙能

3.1.2. CuO、Cu₂O 及其复合材料

氧化铜(CuO)作为一种窄带隙(1.2 eV)的 P 型半导体, 因其价格低廉、合成简单、环境友好以及优异的光导和光化学性能等特点, 在光电化学储能领域得到了广泛的研究。在 MFC 中, CuO 作为光阴极可以提升 MFC 的产电性能[26]。Zhe Sun 等[17]用丙酮、乙醇和蒸馏水先后对铜箔进行超声处理, 然后浸入含有 NaOH 和(NH₄)₂S₂O₈的水溶液中, 最后将干燥过后蓝色的铜箔在马弗炉中 450℃焙烧 1 h 得到 CuO 电极。将 CuO 电极作为 Photo-MFCs 的光阴极, 研究发现, 该系统对可见光有明显的响应, 并且在光照下最大功率密度明显升高, 内阻明显降低。虽然窄带隙半导体在可见光区域具有高度的光响应性, 但是所产生的电子 - 空穴对易复合阻止了其光催化活性的提升。将窄带隙半导体与宽带隙光催化剂结合以产生异质结或 p-n 结是制备高活性光催化剂的另一种方法[27]。Taiebeh Ahmadpour 等[28]采用沉淀法在暗条件下制备了 AgBr/CuO 光催化剂, 以改善 AgBr 的光催化性能, 并用作双室 MFC 的光阴极催化剂来降解染料。研究发现, AgBr/CuO 作为光阴极催化剂的 MFC 的染料降解效率和最大功率密度都要高于单独的 AgBr 光阴极 MFC 和 CuO 光阴极 MFC。原因是 AgBr 和 CuO 的复合可以防止 AgBr 的不必要光分解, 也可以防止 CuO 光生电子空穴的复合, 从而提升了 Photo-MFCs 的整体性能。另外, AgBr/CuO 的光学性能要优于 AgBr, 从 AgBr 和 AgBr/CuO 复合材料的 UV-Vis 漫反射光谱图(图 3(a))和带隙能(图 3(b))可以看到, AgBr/CuO 在可见光谱区的吸收峰要高于 AgBr, 这是由于 AgBr 和 CuO 都存在于单元结构中。AgBr/CuO 的带隙能要大于 AgBr, 并且都高于 CuO 的带隙能(1.2 eV), 说明在复合以后由于量子限制效应的存在, 使得带隙能随着粒子尺寸的减小而增大。

氧化亚铜(Cu₂O)作为一种窄带隙的 p 型半导体(2.0~2.2 eV), 具有制作成本低、清洁环保等优点, 在传感器, 光伏器件和光电化学系统中有很好的应用[23]。通过在铜箔上进行简单有效的阳极氧化, 可以制备出 Cu₂O [29]。但据报道, Cu₂O 的氧化还原电位位于带隙范围内, 在光照下, 可通过空穴或电子引起自氧化或自还原, 导致其在水溶液中稳定性不佳。因此, 可以把 Cu₂O 和碳纳米材料、贵金属或其他半导体结合来保护 Cu₂O 的活性表面。Yuhong Jia 等[30]在碳毡为工作电极, 铂箔作为对电极, 银/氯化银电极作为参比电极; 电解液为 CuSO₄、酒石酸和 NaOH 的三电极系统中电沉积制备 Cu₂O 光阴极。然后在葡萄糖水溶液中浸泡, 室温干燥过后, 在 N₂ 气氛下退火形成 C/Cu₂O/碳毡电极。经炭化处理在其表面形成一层薄碳层, 碳层的形成可以防止 Cu₂O 直接与电解质接触, 有效地将光生电子驱动到电极/电解液

界面, 从而提高 Cu_2O 的光催化性能和稳定性。光照下, Cu_2O 除了在水溶液中不稳定之外, 还存在光转换效率低下的问题, 其根本原因是 Cu_2O 的带隙较窄, 光生电子和光生空穴易复合。克服这个问题的一个方法是与其他半导体进行复合, 复合后不仅能拓宽激发光谱范围, 且两者能级差可以有效抑制光生电子-空穴对的复合, 能有效提高 Cu_2O 的光电催化性能[31]。张茗迪等[32]通过电沉积法制备 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CF}$ (碳毡)电极, 然后将碘、 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和丙酮超声过后的溶液在三电极系统中以 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CF}$ 电极为工作电极再一次进行电沉积得到 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Cu}_2\text{O}/\text{CF}$ 电极。 Cu_2O 呈现八面体颗粒状形貌, 均匀分布于碳毡表面。电沉积制备的 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Cu}_2\text{O}/\text{CF}$ 电极上 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 颗粒比 Cu_2O 颗粒大, 且分布在 Cu_2O 颗粒之间, 结合红外光谱及 XPS 能谱分析, 附着在 Cu_2O 表面的物质为 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 。通过比较两个电极的光电流和内阻, 发现 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Cu}_2\text{O}/\text{CF}$ 电极的光电流密度要大于 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CF}$ 电极, 内阻要小于 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CF}$ 电极。说明改性后电极表面的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 与 Cu_2O 复合形成内建电场, 加快了光生电子的传输速率, 有利于光生电子和空穴的分离, 表现出优异的光电性能。

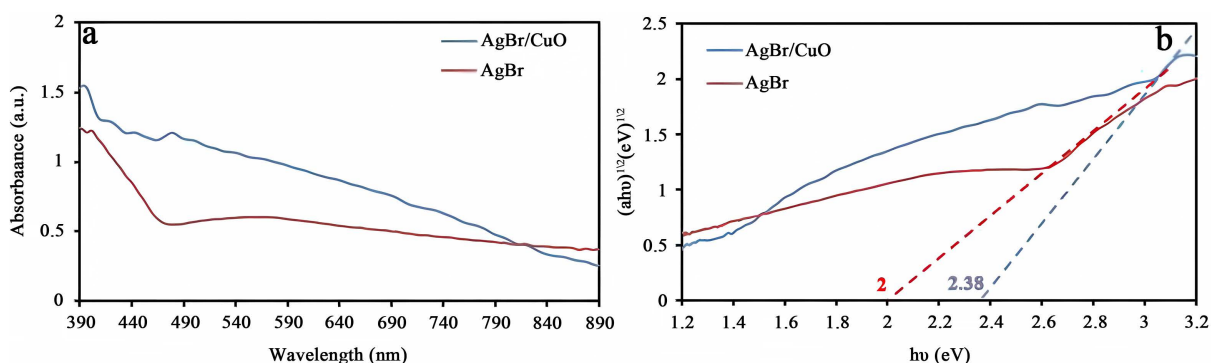


Figure 3. (a) UV Vis diffuse reflectance spectra of AgBr/CuO composite materials; (b) Band gap energy of AgBr/CuO composite materials

图 3. (a) AgBr/CuO 复合材料的 UV-Vis 漫反射光谱图; (b) AgBr/CuO 复合材料的带隙能

3.1.3. CuInS_2

CuInS_2 是一种重要的 I-III-VI 族半导体材料, 具有合适的禁带宽度(1.5 eV), 接近太阳能电池材料的最佳禁带宽度 1.45eV, 能吸收大部分太阳光, 并且被认为是潜在的毒性较小的材料, 常被应用于光电化学等领域[33]。相对于 TiO_2 较宽的带隙, CuInS_2 作为一种带隙较窄的光阴极材料, 具有较高的量子效率和光催化性能。而相对于 Cu_2O 的光腐蚀和较差的稳定性, CuInS_2 是一种可持续性的光阴极催化剂。所以, 在光照下, CuInS_2 可以在 MFCs 的阴极反应中很好地实现太阳能转换。Peng Xu 等[21]先用丙酮、乙醇和去离子水冲洗铜片, 同时将硫代乙酰胺溶于乙二醇溶液中, 并加 $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 直到溶液清澈为止。最后将铜片和上述溶液放到高压釜中进行水热反应得到 CuInS_2 电极。如图 4(a)所示是 CuInS_2 的扫描电镜图, 电极表面有整齐、有序、大规模的纳米线阵列。图 4(b)是其紫外-可见漫反射光谱, 可以看到, CuInS_2 电极在 200~900 nm 处有较好光吸收能力, 最大吸收峰在 550 nm 处, 说明该样品对可见光的吸收最大, 是一种理想的光电极材料。将 CuInS_2 光催化阴极和聚苯胺-碳纳米管/不锈钢生物阳极进行耦合, 构建了一种新型的 Photo-MFCs 氧化体系, 能在加强了有机物降解的同时发电。另外, 可以通过控制 CuInS_2 形态和形貌来改善 CuInS_2 光阴极的性能。分层结构的多孔材料可以提供分散的活性位点, 并且有利于光线的传输和透射, 已被应用于新开发的储能和能源转换系统中。在许多类型的分层次结构材料中, 花状结构的材料已被证明有利于可见光的进入并可以加强光的散射[34]。Siwen Wang 等[35]用 CuCl 、 $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和升华硫溶于三甘醇中, 然后将该溶液加入不锈钢高压釜中进行水热反应得到 CuInS_2 。图 4(c)所示, 扫

描电镜图像显示了 CuInS_2 的球形花状类分层结构。由图 4(d)可见, 球形花状是由许多交错填充的二维薄片构成的, 这种花状的层级结构和多孔结构不仅能够提高光采集能力, 还有利于光生电子的传输。从而使得 CuInS_2 在太阳能辅助应用中是一种有效的光催化剂。将 CuInS_2 作为 Photo-MFCs 的光阴极催化剂用来提升其产电性能, 研究表明, 阴极在光照下产生光电流, 加快了电子的传输速率, 提高了 MFC 的发电量, 并且具有与 Pt/C 电极 MFC 相当的功率密度。

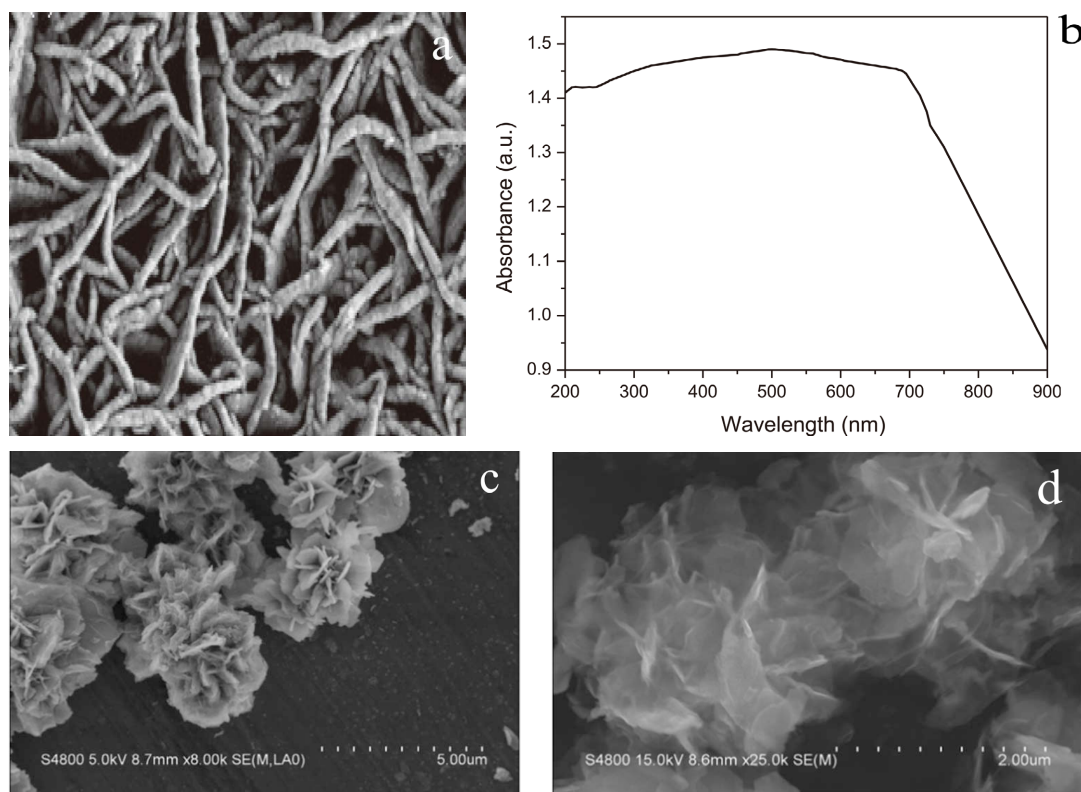


Figure 4. (a) Scanning electron microscopy image of linear CuInS_2 ; (b) UV visible diffuse reflectance spectroscopy; (c) Scanning electron microscopy image of spherical flower shaped CuInS_2 ; (d) High magnification scanning electron microscopy image of spherical flower shaped CuInS_2

图 4. (a) 线状 CuInS_2 的扫描电镜图; (b) 紫外 - 可见漫反射光谱; (c) 球形花状 CuInS_2 扫描电镜图; (d) 球形花状 CuInS_2 高倍率扫描电镜图

3.1.4. 硅纳米线(SiNW)

硅作为带隙为 1.12 eV 的 p 型半导体, 与太阳光谱匹配良好, 容易通过带负电荷的光电子, 但较低的发光效率限制了其在光电化学领域和传感方面的应用[36]。随着纳米技术的发展, 硅纳米材料逐渐被开发出来。其中, SiNW 是作为一种典型的一维光电硅纳米材料, 具有较大比表面积和环境友好等特点。并且在到达纳米级别以后, 由于量子尺寸效应的存在, 费米能级附近的电子能级被分裂成许多分裂能级, 从而增加了硅的禁带宽度, 由间接带隙转换为直接带隙材料, 能很大程度上提高发光效率[37]。另外, 通过掺杂部分贵金属可以显著提升 SiNW 的光电性能。He-Xing Han 等[38]将硅片浸入 AgNO_3 和 HF 溶液中反应 1 h 后, 再用 HNO_3 浸泡半小时去除残留的 Ag。然后, 用 N_2 干燥硅纳米线, 并用 0.1% HF 溶液浸泡以去除残余氧化层。采用电沉积法将钯(Pd)沉积在 SiNW 上得到 Pd 纳米粒子修饰的硅纳米线(Pd/SiNW)。如图 5(a)所示, 显示了硅纳米线的 SEM 图, 经过化学腐蚀处理后, 硅表面形成了平均直径为 50~100 nm 的纳米线, 说明硅片转化为硅纳米线。将硅纳米线作为光阴极, 能提高电极与电解液的接触面积, 从而

能够为阴极反应提供更多的活性位点。在电化学沉积后, 在硅纳米线表面形成了约 100 nm 的 Pd 纳米粒子, Pd 纳米粒子不仅为阴极反应提供更多的活性位点。而且还有利于光电子的传输。研究发现, 在光照下将 Pd/SiNW 作为 Photo-MFCs 的光阴极可提升系统的产电性能以及 Cr(VI) 的还原降解效率, 说明 Pd/SiNW 具有良好的光电性能。He-Xing Han 等[39]采用上述 AgNO_3 辅助 HF 刻蚀硅片的方法制备 SiNW, 将制备的 SiNW 浸入含 Na_2PdCl_4 的 HF 溶液中反应得到 Pd/SiNW。如图 5(b) 是未抛光的硅和制备的 SiNW 的红外漫反射光谱, 可以看到, 与未抛光硅相比, SiNW 的反射率相对较低, 这是由于 SiNW 之间形成了深裂纹使其光反射效率较低, 光吸收能力增强。如图 5(c) 所示, 排列整齐的纳米线上随机分布有少量的纳米粒子, 通过 EDS 证明有 Pd 的存在, 说明通过 Na_2PdCl_4 化学反应的方法也能成功的将 Pd 负载在硅纳米线上。将 Pd/SiNW 作为 Photo-MFCs 的光阴极来提升系统产电性能并还原降解偶氮染料。研究表明, 在光照下, 偶氮染料的降解效率以及系统的产电性能都有所提升, 说明 Pd/SiNW 是一种良好的光阴极催化剂。

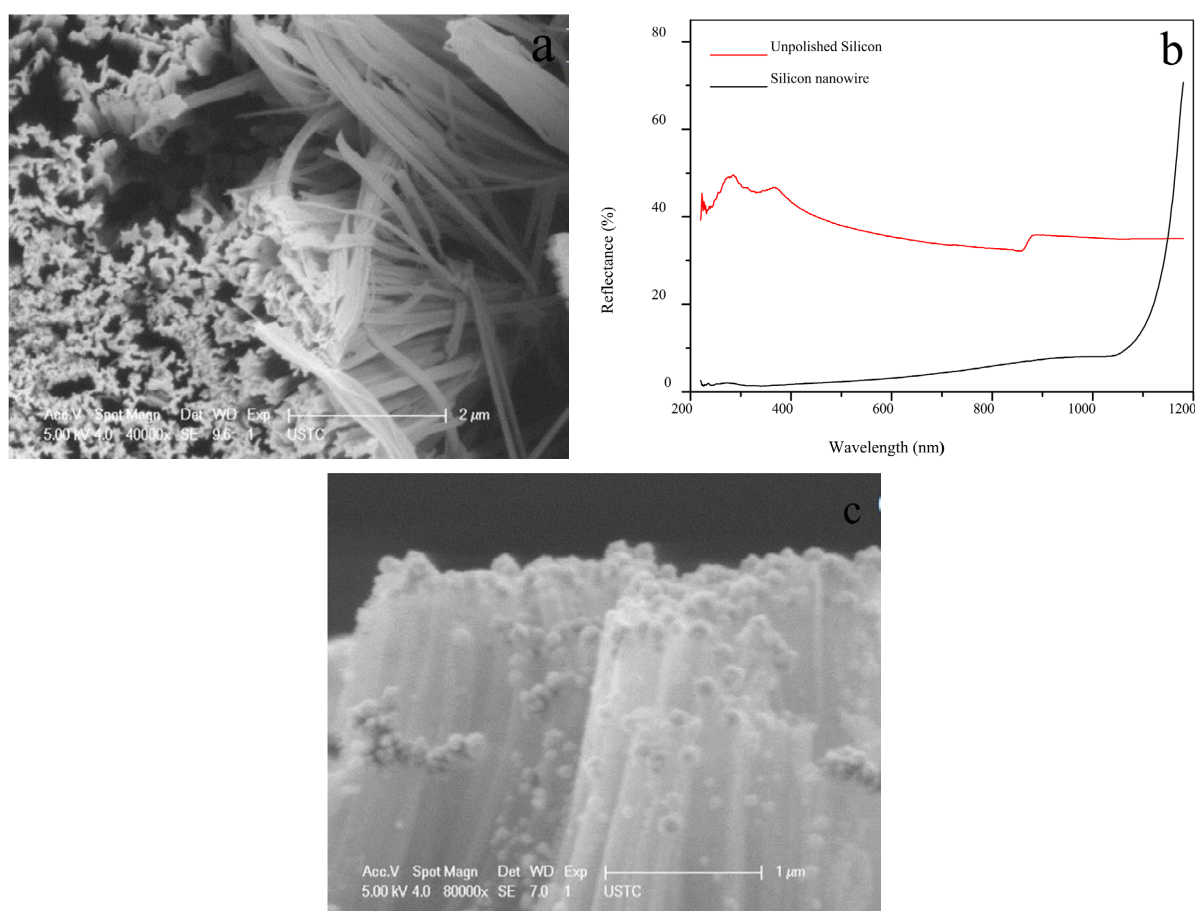


Figure 5. (a) SEM images of silicon nanowires; (b) Infrared diffuse reflectance spectroscopy; (c) SEM image of Pd/SiNW
图 5. (a) 硅纳米线的 SEM 图; (b) 红外漫反射光谱; (c) Pd/SiNW SEM 图

3.2. 光阴极的制备

光阴极是 Photo-MFCs 的核心组件, 由光催化剂和基底材料构成。由于光阴极能有效利用光能, Photo-MFCs 才能够耦合光能实现污染物降解的同时产电。所以, 除了光催化剂外, 光阴极的制备也直接影响着 Photo-MFCs 的性能。此外, 由于光催化剂是固定在阴极上的, 光阴极的制备还可以解决光催化剂

回收的问题[40]。光阴极的制备与光催化剂的物理化学性质密切相关。目前, 光阴极的制备方法主要包括在碳材料、导电玻璃和不锈钢网等基底材料上负载光催化剂或直接在金属基板或硅片上生成光催化剂等。

粉体材料的性质导致其不能被直接制备成光阴极, 大多是通过把粉体材料负载到基底材料上构成光阴极。常见的负载方法是将一定量的粉体材料与适当溶剂和粘合剂混合均匀后, 通过喷涂的方式将混合溶液均匀的负载在基底材料上。有时为增加电极导电性, 需要加一定比例的炭黑与粉体材料进行混合。其中溶剂一般为水、无水乙醇、丙酮或水与有机溶剂的混

合溶液等。粘合剂使得材料具有一定的粘性, 不容易从电极上脱落, 常用的粘合剂包括 Nafion 溶液、聚四氟乙烯和乙基纤维素等。刘畅等[41]将 $\text{MoS}_2/\text{TiO}_2$ 与炭黑按照 7:3 的质量比进行混合, 并加入适量的 Nafion 溶液和无水乙醇充分混合均匀。Nafion 溶液是经改良导电性的粘结剂, 炭黑用于改良电极石墨板与材料之间的导电性。混合完成后, 用移液枪移取混合液, 使混合液均匀地分布在石墨板上, 自然干燥得到光阴极。该方法存在一些缺点, 首先炭黑的加入容易遮挡住光线, 对光照具有一定的屏蔽作用, 会影响光催化剂吸收光能。其次, 材料通过有机粘合剂进行粘接, 容易产生接触不良的现象, 继而影响光生电子在光电极上的传导[13]。

电沉积法是一种操作简便, 节能有效的催化剂制备方法, 用电化学工作站就可以控制催化剂的生长过程及形貌结构, 并且制备的催化剂的重现性良好。可以选择碳毡、碳布、碳纸、金属及硅片等导电基底来制备各类催化材料, 催化材料可以在导电基底上生成, 不用另外把催化剂负载到电极上, 并且催化剂与电极之间良好的连接更有利于电子的传输和反应的进行[39]。电沉积法也用于光阴极的制备, Dan Guo 等[42]将泡沫铜(CF, 1 厘米 × 1 厘米)在碱溶液(3MNaOH)中恒电流密度下进行阳极氧化, 在 CF 上形成氢氧化铜纳米线阵列前驱体($\text{Cu}(\text{OH})_2\text{NA}$)。随后, $\text{Cu}(\text{OH})_2\text{NA}$ 前驱体在 N_2 气氛下 600°C 热退火 4h 后转化为三维 Cu_2ONA 光阴极。也可以通过电沉积的方式将材料固定在基底材料上。Taiebeh Ahmadpour 等[28]将合成的光催化剂 AgBr/CuO 分散在异丙醇中超声处理 20 min, 然后将不锈钢阳极电极和石墨板阴极电极水平浸入含有光催化剂的容器中, 两个电极之间的距离为 1 cm, 在 40 V 情况下施加直流电场, 将制备的复合材料固定在石墨板上形成光阴极。虽然电沉积法迅速发展并表现出良好的前景, 但对催化剂的生长机理的研究还不够深入, 需要完善相应的反应机理和理论体系。

除了上述方法外, 通过化学反应的方法在金属、硅片等导电基底上制备光催化材料也是制备光阴极的方法之一。Peng Xu 等[21]先用丙酮、乙醇和去离子水依次冲洗铜片, 同时将硫代乙酰胺溶于乙二醇溶液中, 并加 $\text{InCl}_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 直到溶液清澈为止。最后将铜片和上述溶液放到高压釜中在 180°C 下进行水热反应 18 小时。最后, 将制备好的 CuInS_2 光电极用乙醇和蒸馏水依次洗涤使用。该方法制备的光阴极可利用光催化剂与基底材料的自然连接来取代繁琐的催化剂负载步骤。不仅能避免光被遮挡的问题, 还有利于电子的传递和系统反应的进行。

4. 操作参数对 Photo-MFCs 性能的影响

Photo-MFCs 的产电性能和污染物降解效率除了受到核心组件光阴极及其催化剂的影响外, 还受到如电解质、pH 以及污染物的性质和浓度的影响, 下面主要介绍一下这些参数对 Photo-MFCs 性能的影响。

4.1. 电解质

在 Photo-MFCs 中, 为增强电子及质子传输, 降低电池的内阻, 会在反应介质中加入一定量的电解质。据报道, 适当增加电解质浓度可以提高反应室电导率, 促进电荷转移, 从而提高系统整体的能量输出[43]。由表一可以看到, Photo-MFCs 阴极中常用的电解液有磷酸缓冲盐溶液(PBS)、磷酸缓冲溶液(PB)、氯化钾(KCl)和硫酸钠(Na_2SO_4)等。PBS 和 PB 缓冲溶液作为电解液, 能阻碍反应中 pH 的变化, 使反应始终在

中性条件下进行, 相对于酸性和碱性电解液来说, 中性电解液具有更低的腐蚀性和更高的安全性[44]。另外, 添加不同的电解质会产生不同的电荷转移机制, 从而发生不同的反应。特别是阴离子对光催化过程有显著影响。据报道, SO_4^{2-} 、 Cl^- 等阴离子可以与污染物竞争活性氧(ROS)或减少 $\text{OH}\cdot$ 的形成, 对光催化造成负面影响[45]。但 SO_4^{2-} 、 Cl^- 对光催化也有积极的影响, 因为 SO_4^{2-} 、 Cl^- 在光照下可以生成 $\text{SO}_4\cdot^-$ 、 $\text{OH}\cdot$ [46]、 $\text{Cl}_2\cdot$ 和 $\text{Cl}\cdot$ [47]等自由基会进一步氧化污染物。Tan 等[48]研究表明光催化燃料电池(PFC)对甲基橙(MO)去除效果随着 Na_2SO_4 浓度的增加而增加。是因为随着 Na_2SO_4 浓度的增加, $\text{SO}_4\cdot^-$ 也随之增加, 从而促进电荷转移和 MO 的降解。由此可见, 电解质种类和浓度都对系统的性能有影响。另外, 电解质的选择与光电极材料性质密切相关, 在选择电解质时, 要考虑到光电极在电解液中是否稳定, 会不会和电解质发生反应, 反应对系统性能是促进作用还是抑制作用等。

4.2. pH

阴极室中溶液的 pH 与电解质的性质密切相关, 是 Photo-MFCs 中一个重要的参数, pH 不仅会影响光阴极的稳定性和腐蚀性, 还会强烈影响到污染物在光阴极催化剂上的吸附及解吸、电荷在光电极表面的分布以及 CB 和 VB 的电位等[49]。而污染物和光阴极的吸附作用取决于光阴极催化剂的零电荷点(pzc)和污染物的电荷。当污染物呈阴离子的形式带负电荷, 为了有效吸附, 光催化剂表面必须带正电荷, 也就是 pH 值必须低于 pzc, 才有利于光电极吸附污染物[50]。Peng Xu 等[21]用 CuInS_2 光阴极微生物燃料电池在 pH 分别为 2、5、7 和 9 时降解布洛芬(IBU)。研究发现, 当 pH 为 5 时降解效率最佳。因为此时的 pH 在 IBU 的 pKa 范围内, 并且 CuInS_2 的 pzc 为 6.0, 有利于 IBU 在阴极上吸附, 增加了 IBU 与带电活性基团之间的接触概率, 从而改善了 IBU 的降解。当 pH 过低时, 羟基的减少导致 OH^- 的减少, 从而导致 IBU 降解效率下降。在碱性环境中由于光催化剂和 IBU 都带负电荷, 不利于 IBU 的吸附, 从而影响了系统对污染物的降解效果。另外, 当阴极发生的是偶氮染料或 Cr(VI)的还原降解时, 污染物的降解效率会呈现出随 pH 的降低而升高的趋势。这是因为随着 pH 的升高, 质子受到了限制, 而质子是还原反应所需的反应物, 所以质子的减少限制了污染物的还原降解。对于 Cr(VI)来说, 较低的 pH 值可以热力学地促进 Cr(VI)还原为 Cr(III)。另外, 当 pH 增加到 6 时, 除了受到质子的限制外, 产生的 Cr(III)可能在电极表面生成 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 沉淀也会阻碍 Cr(VI)的还原反应。

4.3. 污染物

在 Photo-MFCs 中, 污染物在阴极被降解, 污染物的性质和浓度影响到污染物的降解效率和系统的产电性能。由表 1 可以看到, Photo-MFCs 中被用于来降解的污染物有 Cr(VI)、染料(MO、MB、RhB、ABRX₃、RB₅)及药物(Ofloxacin、IBU)等。在选择污染物时, 要考虑污染物的结构是否有利于降解的进行, 阴离子偶氮染料(MO)与阳离子非偶氮染料(MB)的比较表明了这一点, MO 是含有官能团 $\text{R}-\text{N}=\text{N}-\text{R}'$ 的有机化合物, 其中 R 和 R' 通常是芳基, MO 阴离子的特性来自于磺酸基团的存在。而 MB 是一种阳离子噻嗪类染料, 具有三种介聚物结构, 正电荷存在于硫原子或胺氮原子上。在光照情况下, 以带正电荷的 ZnO 作为光催化剂在光催化燃料电池(PFC)中对 MO 和 MB 进行脱色, 研究发现, 阴离子污染物 MO 在短时间内完全脱色, 而阳离子污染物 MB 脱色效果较差。是因为在光照下带负电荷的 MO 能有效吸附在光催化剂表面进行反应, 而 MB 带正电荷, 不能有效吸附在光催化剂表面, 不利于 MB 脱色反应的进行[51]。另外, 不同的污染物会有不同的反应机制, Cr(VI)和偶氮染料由于能被还原降解, 所以容易在阴极得到电子被还原降解。由于氧气的氧化还原电位较高, 会和污染物竞争电子, 所以保持厌氧条件有利于污染物进行还原降解。另一方面, 对于其他有机污染物的降解来说, 要么直接被空穴氧化分解, 要么被生成的自由基氧化分解, 氧气的存在能生成部分自由基, 所以保持好氧条件能促进污染物的降解。

就浓度而言, 在降解过程中电极附近的污染物一直被消耗, 在电极表面和本体溶液中形成浓度梯度, 并有利于污染物向电极扩散, 从而能在一定程度上提高系统的性能[52]。但污染物降解效率与污染物初始浓度呈负相关, 可能的原因有以下几点:

(1) 污染物浓度的增加会导致更多的光被其吸收, 使得光的穿透延迟, 能够进入电极的光子变少, 从而导致产生的活性物质减少, 以至于污染物降解效率降低。

(2) 在光阴极上的活性位点的量是一定的, 随着污染物浓度的增加, 大量的污染物积累在光阴极表面导致活性位点的比例下降, 从而降低了污染物的去除率[53]。

(3) 随着污染物浓度的增加, 越来越多的污染物被吸附在光阴极表面, 导致其吸附速率大于降解速率, 从而影响活性物质的产生, 不利于污染物的降解。

(4) 在较高浓度下, 会形成和积累更多的中间产物与污染物竞争氧化活性物质, 导致矿化率降低。

而在一定浓度范围内, Photo-MFCs 的产电性能与污染物初始浓度呈正相关, 说明在一定浓度范围内, 阴极室中污染物越多, 来至阳极的电子和光生电子被消耗得越快, 阴极上的还原反应动力学就越得到改善。从而导致系统得到更高的电流密度。

5. 结论与展望

本文从 Photo-MFCs 的阴极出发, 对 Photo-MFCs 近几年的研究进展进行了综述, 首先通过归纳总结, 根据 Photo-MFCs 中不同的阴极反应类型, 把 Photo-MFCs 分为三大类, 并介绍三种不同系统的反应机制及特点。然后对 Photo-MFCs 常用的光阴极催化剂及光阴极的制备方法进行了总结, 最后分析了阴极各操作参数对 Photo-MFCs 性能的影响。文本对 Photo-MFCs 性能特别是 Photo-MFCs 阴极性能的研究具有一定指导作用。但是, 目前 Photo-MFCs 的产电性能和污染物降解效率还处于较低水平, 这限制了 Photo-MFCs 的发展和实际应用, 为克服这些问题, 可以从以下几个方面进行深入研究:

(1) 阳极和阴极材料的性能直接影响到 Photo-MFCs 性能。目前, Photo-MFCs 中的阴阳极材料都比较传统, 所以, 应把研究重心放在开发新型的阴阳极材料上, 把先进的纳米技术纳入到系统中来。对阴极来说, 急需开发易制备、成本低、稳定性好、光响应效果好以及带隙良好的阴极材料。在 Photo-MFCs 中, 对阳极的研究较少, 阳极材料要有利于微生物的富集及电子的传输, 尽量减少装置的内阻。要加强对于阴阳极材料的研究, 并且要弄清楚电极材料与电池性能之间的关系。

(2) Photo-MFCs 反应器构型直接决定了系统内阻的大小、流体的流动状态和光子的传输等。目前系统的构型一般为双室 H 型, 可以适当对反应器的构型和材质进行优化, 尽量缩短阴极和阳极之间的距离, 以减少反应器的内阻, 增强系统功率输出, 建立低成本、高稳定性以及高效率的 Photo-MFCs。

(3) 固有参数和运行参数对 Photo-MFCs 的污染物去除和产电性能存在不同趋势的影响。如 Photo-MFCs 在进行还原降解污染物时, 在有氧气的情况下产电性能会有所提升, 但污染物降解效率会有所下降。在一定浓度范围内, 污染物浓度升高时, 产电性能有所提升, 而污染物降解效率却有所下降。因此通过适当的方式平衡各种参数, 可以优化 Photo-MFCs 的性能, 使得产电性能和污染物去除率都达到预期的效果。

参考文献

- [1] Do, M.H., Ngo, H.H., Guo, W.S., Liu, Y., Chang, S.W., Nguyen, D.D., *et al.* (2018) Challenges in the Application of Microbial Fuel Cells to Wastewater Treatment and Energy Production: A Mini Review. *Science of the Total Environment*, **639**, 910-920. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.05.136>
- [2] Janicek, A., Fan, Y. and Liu, H. (2015) Performance and Stability of Different Cathode Base Materials for Use in Microbial Fuel Cells. *Journal of Power Sources*, **280**, 159-165. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.01.098>

- [3] Wei, J., Liang, P. and Huang, X. (2011) Recent Progress in Electrodes for Microbial Fuel Cells. *Bioresource Technology*, **102**, 9335-9344. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.07.019>
- [4] Lianos, P. (2017) Review of Recent Trends in Photoelectrocatalytic Conversion of Solar Energy to Electricity and Hydrogen. *Applied Catalysis B: Environmental*, **210**, 235-254. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.03.067>
- [5] Liang, H., Jia, Z., Zhang, H., Wang, X. and Wang, J. (2017) Photocatalysis Oxidation Activity Regulation of Ag/TiO₂ Composites Evaluated by the Selective Oxidation of Rhodamine B. *Applied Surface Science*, **422**, 1-10. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.05.211>
- [6] Hu, Y., Chen, W., Fu, J., Ba, M., Sun, F., Zhang, P., et al. (2018) Hydrothermal Synthesis of BiVO₄/TiO₂ Composites and Their Application for Degradation of Gaseous Benzene under Visible Light Irradiation. *Applied Surface Science*, **436**, 319-326. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.12.054>
- [7] Jung, H.S., Lee, J., Lee, S., Hong, K.S. and Shin, H. (2008) Acid Adsorption on TiO₂ Nanoparticles—An Electrochemical Properties Study. *The Journal of Physical Chemistry C*, **112**, 8476-8480. <https://doi.org/10.1021/jp711689u>
- [8] Kudo, A. and Miseki, Y. (2009) Heterogeneous Photocatalyst Materials for Water Splitting. *Chemical Society Reviews*, **38**, 253-278. <https://doi.org/10.1039/b800489g>
- [9] Fischer, F. (2018) Photoelectrode, Photovoltaic and Photosynthetic Microbial Fuel Cells. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **90**, 16-27. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.03.053>
- [10] Qian, F., Wang, G. and Li, Y. (2010) Solar-Driven Microbial Photoelectrochemical Cells with a Nanowire Photocathode. *Nano Letters*, **10**, 4686-4691. <https://doi.org/10.1021/nl102977n>
- [11] Lu, A., Li, Y., Jin, S., Ding, H., Zeng, C., Wang, X., et al. (2009) Microbial Fuel Cell Equipped with a Photocatalytic Rutile-Coated Cathode. *Energy & Fuels*, **24**, 1184-1190. <https://doi.org/10.1021/ef901053j>
- [12] Li, Y., Lu, A., Ding, H., Jin, S., Yan, Y., Wang, C., et al. (2009) Cr(VI) Reduction at Rutile-Catalyzed Cathode in Microbial Fuel Cells. *Electrochemistry Communications*, **11**, 1496-1499. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2009.05.039>
- [13] 孔德勇. 生物电化学系统阴极还原降解典型抗生素研究[D]: [博士学位论文]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2015: 143.
- [14] Liu, Y., Xie, J., Ong, C.N., Vecitis, C.D. and Zhou, Z. (2015) Electrochemical Wastewater Treatment with Carbon Nanotube Filters Coupled with in Situ Generated H₂O₂. *Environmental Science: Water Research & Technology*, **1**, 769-778. <https://doi.org/10.1039/c5ew00128e>
- [15] Raptis, D., Ploumistos, A., Zagoraiou, E., Thomou, E., Daletou, M., Sygellou, L., et al. (2018) Co-N Doped Reduced Graphene Oxide as Oxygen Reduction Electrocatalyst Applied to Photocatalytic Fuel Cells. *Catalysis Today*, **315**, 31-35. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.02.047>
- [16] Zhao, K., Zeng, Q., Bai, J., Li, J., Xia, L., Chen, S., et al. (2017) Enhanced Organic Pollutants Degradation and Electricity Production Simultaneously via Strengthening the Radicals Reaction in a Novel Fenton-Photocatalytic Fuel Cell System. *Water Research*, **108**, 293-300. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.11.002>
- [17] Sun, Z., Cao, R., Huang, M., Chen, D., Zheng, W. and Lin, L. (2015) Effect of Light Irradiation on the Photoelectricity Performance of Microbial Fuel Cell with a Copper Oxide Nanowire Photocathode. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **300**, 38-43. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2014.12.003>
- [18] Tajdid Khajeh, R., Aber, S. and Nofouzi, K. (2020) Efficient Improvement of Microbial Fuel Cell Performance by the Modification of Graphite Cathode via Electrophoretic Deposition of CuO/ZnO. *Materials Chemistry and Physics*, **240**, Article 122208. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122208>
- [19] Khalil, A., Nasser, W.S., Osman, T.A., Toprak, M.S., Muhammed, M. and Uheida, A. (2019) Surface Modified of Polyacrylonitrile Nanofibers by TiO₂/MWCNT for Photodegradation of Organic Dyes and Pharmaceutical Drugs under Visible Light Irradiation. *Environmental Research*, **179**, Article 108788. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2019.108788>
- [20] Long, X., Wang, H., Wang, C., Cao, X. and Li, X. (2019) Enhancement of Azo Dye Degradation and Power Generation in a Photoelectrocatalytic Microbial Fuel Cell by Simple Cathodic Reduction on Titania Nanotube Arrays Electrode. *Journal of Power Sources*, **415**, 145-153. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.01.069>
- [21] Xu, P., Zheng, D., Xie, Z., He, Q. and Yu, J. (2020) The Degradation of Ibuprofen in a Novel Microbial Fuel Cell with PANi@CNTs/SS Bio-Anode and CuInS₂ Photocatalytic Cathode: Property, Efficiency and Mechanism. *Journal of Cleaner Production*, **265**, Article 121872. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121872>
- [22] Reza, K.M., Kurny, A. and Gulshan, F. (2015) Parameters Affecting the Photocatalytic Degradation of Dyes Using TiO₂: A Review. *Applied Water Science*, **7**, 1569-1578. <https://doi.org/10.1007/s13201-015-0367-y>
- [23] Wu, H., Lee, S., Lu, W. and Chang, K. (2015) Piezoresistive Effects Enhanced the Photocatalytic Properties of Cu₂O/CuO Nanorods. *Applied Surface Science*, **344**, 236-241. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.03.122>
- [24] Bhowmick, G.D., Noori, M.T., Das, I., Neethu, B., Ghangrekar, M.M. and Mitra, A. (2018) Bismuth Doped TiO₂ as an Excellent Photocathode Catalyst to Enhance the Performance of Microbial Fuel Cell. *International Journal of Hydro-*

- gen Energy*, **43**, 7501-7510. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.02.188>
- [25] Ye, Y., Bruning, H., Li, X., Yntema, D. and Rijnaarts, H.H.M. (2018) Significant Enhancement of Micropollutant Photocatalytic Degradation Using a TiO₂ Nanotube Array Photoanode Based Photocatalytic Fuel Cell. *Chemical Engineering Journal*, **354**, 553-562. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.08.064>
- [26] Zhang, J., Yu, J., Zhang, Y., Li, Q. and Gong, J.R. (2011) Visible Light Photocatalytic H₂-Production Activity of CuS/ZnS Porous Nanosheets Based on Photoinduced Interfacial Charge Transfer. *Nano Letters*, **11**, 4774-4779. <https://doi.org/10.1021/nl202587b>
- [27] Reza, K.M., Kurny, A. and Gulshan, F. (2015) Parameters Affecting the Photocatalytic Degradation of Dyes Using TiO₂: A Review. *Applied Water Science*, **7**, 1569-1578. <https://doi.org/10.1007/s13201-015-0367-y>
- [28] Ahmadpour, T., Aber, S. and Hosseini, M.G. (2020) Improved Dye Degradation and Simultaneous Electricity Generation in a Photoelectrocatalytic Microbial Fuel Cell Equipped with AgBr/CuO Hybrid Photocathode. *Journal of Power Sources*, **474**, Article 228589. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228589>
- [29] Shao, F., Hernández-Ramírez, F., Prades, J.D., Fàbrega, C., Andreu, T. and Morante, J.R. (2014) Copper (II) Oxide Nanowires for P-Type Conductometric NH₃ Sensing. *Applied Surface Science*, **311**, 177-181. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.05.038>
- [30] Jia, Y., Zhang, D., You, H., Li, W. and Jiang, K. (2018) Benthic Microbial Fuel Cell Equipped with a Photocatalytic Cu₂O-Coated Cathode. *Journal of Nanoparticle Research*, **21**, Article No. 3. <https://doi.org/10.1007/s11051-018-4444-7>
- [31] 张杰, 李会鹏, 赵华, 等. 高比表面积 g-C₃N₄ 的制备及其在光催化制氢中的应用研究进展[J]. 现代化工, 2018, 38(11): 67-71.
- [32] 张茗迪, 贾玉红, 尤宏, 付亮, 李维国. g-C₃N₄/Cu₂O/CF 电极制备及在微生物燃料电池中的应用[J]. 环境科学学报, 2019, 39(9): 2945-2952.
- [33] Meng, W., Zhou, X., Qiu, Z., Liu, C., Chen, J., Yue, W., *et al.* (2016) Reduced Graphene Oxide-Supported Aggregates of CuInS₂ Quantum Dots as an Effective Hybrid Electron Acceptor for Polymer-Based Solar Cells. *Carbon*, **96**, 532-540. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.09.068>
- [34] Zhu, J., Wang, S., Wang, J., Zhang, D. and Li, H. (2011) Highly Active and Durable Bi₂O₃/TiO₂ Visible Photocatalyst in Flower-Like Spheres with Surface-Enriched Bi₂O₃ Quantum Dots. *Applied Catalysis B: Environmental*, **102**, 120-125. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.11.032>
- [35] Wang, S., Yang, X., Zhu, Y., Su, Y. and Li, C. (2014) Solar-Assisted Dual Chamber Microbial Fuel Cell with a CuInS₂ Photocathode. *RSC Advances*, **4**, 23790-23796. <https://doi.org/10.1039/c4ra02488e>
- [36] Hou, Y., Abrams, B.L., Vesborg, P.C.K., Björketun, M.E., Herbst, K., Bech, L., *et al.* (2011) Bioinspired Molecular Co-Catalysts Bonded to a Silicon Photocathode for Solar Hydrogen Evolution. *Nature Materials*, **10**, 434-438. <https://doi.org/10.1038/nmat3008>
- [37] 王珊珊, 殷淑静, 梁海锋, 等. 金催化的硅纳米线的可控制备及光学特性研究[J]. 应用光学, 2019, 40(5): 738-745.
- [38] Han, H., Shi, C., Zhang, N., Yuan, L. and Sheng, G. (2018) Visible-Light-Enhanced Cr (VI) Reduction at Pd-Decorated Silicon Nanowire Photocathode in Photoelectrocatalytic Microbial Fuel Cell. *Science of the Total Environment*, **639**, 1512-1519. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.05.271>
- [39] Han, H., Shi, C., Yuan, L. and Sheng, G. (2017) Enhancement of Methyl Orange Degradation and Power Generation in a Photoelectrocatalytic Microbial Fuel Cell. *Applied Energy*, **204**, 382-389. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.07.032>
- [40] Payan, A., Fattahi, M. and Roozbehani, B. (2018) Synthesis, Characterization and Evaluations of TiO₂ Nanostructures Prepared from Different Titania Precursors for Photocatalytic Degradation of 4-Chlorophenol in Aqueous Solution. *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, **16**, 41-54. <https://doi.org/10.1007/s40201-018-0295-5>
- [41] 刘畅. 天然辉钼矿与 TiO₂ 的负载材料对微生物燃料电池阴极的协同作用[D]: [博士学位论文]. 呼和浩特: 内蒙古大学, 2018.
- [42] Guo, D., Wei, H.-F., Yu, X.-Y., Xia, Q., Chen, Z., Zhang, J.-R., Song, R.-B. and Zhu, J.-J. (2018) Plasmon-Enhanced Cathodic Reduction for Accelerating Electricity Generation in Visible-Light Assisted Microbial Fuel Cells. *Nano Energy*, **57**, Article 30948. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.12.043>
- [43] Liao, Q., Li, L., Chen, R., Zhu, X., Wang, H., Ye, D., *et al.* (2015) Respective Electrode Potential Characteristics of Photocatalytic Fuel Cell with Visible-Light Responsive Photoanode and Air-Breathing Cathode. *International Journal of Hydrogen Energy*, **40**, 16547-16555. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.10.002>
- [44] Yan, K., Yang, Y., Zhu, Y. and Zhang, J. (2017) Highly Selective Self-Powered Sensing Platform for p-Nitrophenol Detection Constructed with a Photocathode-Based Photocatalytic Fuel Cell. *Analytical Chemistry*, **89**, 8599-8603.

- <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.7b02402>
- [45] Xin, Y., Wang, G., Zhu, X., Gao, M., Liu, Y. and Chen, Q. (2017) Photodegradation Performance and Mechanism of 4-Nonylphenol by WO_3/TiO_2 and TiO_2 Nanotube Array Photoelectrodes. *Environmental Technology*, **38**, 3084-3092. <https://doi.org/10.1080/09593330.2017.1290143>
- [46] Ajmal, A., Majeed, I., Malik, R.N., Idriss, H. and Nadeem, M.A. (2014) Principles and Mechanisms of Photocatalytic Dye Degradation on TiO_2 -based Photocatalysts: A Comparative Overview. *RSC Advances*, **4**, 37003-37026. <https://doi.org/10.1039/c4ra06658h>
- [47] Hasegawa, K. and Neta, P. (1978) Rate Constants and Mechanisms of Reaction of Chloride (Cl_2^-) Radicals. *The Journal of Physical Chemistry*, **82**, 854-857. <https://doi.org/10.1021/j100497a003>
- [48] Tan, X., Bai, J., Zheng, J., Zhang, Y., Li, J., Zhou, T., *et al.* (2019) Photocatalytic Fuel Cell Based on Sulfate Radicals Converted from Sulfates in Situ for Wastewater Treatment and Chemical Energy Utilization. *Catalysis Today*, **335**, 485-491. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.02.014>
- [49] Daghrir, R., Drogui, P. and Robert, D. (2012) Photoelectrocatalytic Technologies for Environmental Applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **238**, 41-52. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2012.04.009>
- [50] Antolini, E. (2019) Photoelectrocatalytic Fuel Cells and Photoelectrode Microbial Fuel Cells for Wastewater Treatment and Power Generation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **7**, Article 103241. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103241>
- [51] Lee, S., Ho, L., Ong, S., Wong, Y., Voon, C., Khalik, W.F., *et al.* (2017) A Highly Efficient Immobilized ZnO/Zn Photoanode for Degradation of Azo Dye Reactive Green 19 in a Photocatalytic Fuel Cell. *Chemosphere*, **166**, 118-125. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.09.082>
- [52] Soltani, T. and Entezari, M.H. (2013) Photolysis and Photocatalysis of Methylene Blue by Ferrite Bismuth Nanoparticles under Sunlight Irradiation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **377**, 197-203. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2013.05.004>
- [53] Talooki, E.F., Ghorbani, M., Rahimnejad, M. and Lashkenari, M.S. (2020) Evaluation of a Visible Light-Responsive Polyaniline Nanofiber-Cadmium Sulfide Quantum Dots Photocathode for Simultaneous Hexavalent Chromium Reduction and Electricity Generation in Photo-Microbial Fuel Cell. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **873**, Article 114469. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.114469>