



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106941179 A

(43)申请公布日 2017.07.11

(21)申请号 201710164379.3

(22)申请日 2017.03.20

(71)申请人 哈尔滨工业大学

地址 150001 黑龙江省哈尔滨市南岗区西
大直街92号

(72)发明人 王爱杰 林小秋 李智灵 姚正
朱颖颖

(74)专利代理机构 哈尔滨市文洋专利代理事务
所(普通合伙) 23210

代理人 王艳萍

(51)Int.Cl.

H01M 4/86(2006.01)

H01M 4/88(2006.01)

H01M 8/16(2006.01)

C02F 3/00(2006.01)

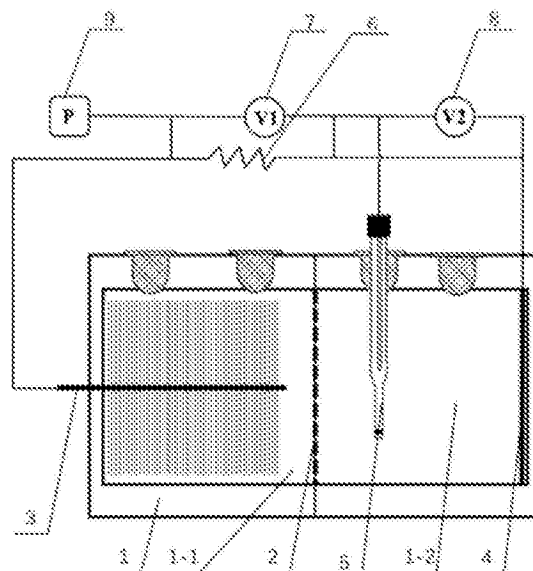
权利要求书2页 说明书6页 附图3页

(54)发明名称

一种石墨烯聚苯胺修饰碳布电极材料的制
备和加速生物阳极驯化的方法

(57)摘要

一种石墨烯聚苯胺修饰碳布电极材料的制
备和加速生物阳极驯化的方法,它涉及电极制备
及生物阳极驯化的方法。它是要解决现有生物电
化学阳极电子传递效率差的技术问题。本发明的
石墨烯聚苯胺修饰碳布电极材料的制备方法:将
氧化石墨烯负载到碳布上,然后浸入硼氢化钠溶
液中还原,再将负载石墨烯的碳布浸入苯胺单体
溶液中,滴入固化剂溶液进行聚合,得到石墨烯
聚苯胺修饰碳布电极材料。将该石墨烯聚苯胺修
饰碳布电极材料做为生物电化学系统反应器中的
阳极,启动后运行至输出电位稳定后,完成驯化。
本发明的电极材料可用于废水处理中。



1. 一种石墨烯聚苯胺修饰碳布电极材料的制备方法, 其特征在于该方法按以下步骤进行:

一、将氧化石墨烯加入水中, 再置于超声波清洗仪中的冰水浴中超声处理2~3小时得到氧化石墨烯浆液;

二、将亲水碳布用丙酮浸泡清洗, 然后再用蒸馏水清洗, 干燥, 得到洁净碳布; 再将该洁净碳布分散于十二烷基硫酸钠水溶液中, 超声处理2~2.5小时后, 加入步骤一得到的氧化石墨烯浆液, 混合液体继续超声处理0.5~1小时;

三、将碳布从混合液体中取出, 置于抽滤皿中, 然后将混合液体滴到碳布上, 至碳布上、下两表面均负载氧化石墨烯, 其中每平方厘米碳布表面的负载量为0.4~0.5mg; 然后用去离子水洗净表面残留的试剂, 置于空气中干燥;

四、将负载氧化石墨烯的碳布浸入硼氢化钠溶液中浸泡进行还原, 然后用去离子水将材料冲洗干净, 置于真空干燥箱中干燥, 得到负载石墨烯的碳布;

五、按过硫酸铵的浓度为2~2.5mmol/L、高氯酸的浓度为1~1.2mol/L配制固化剂溶液; 并将固化剂溶液降温至0~5℃; 按苯胺的浓度为30~35mmol/L、高氯酸的浓度为1~1.2mol/L配制单体溶液;

六、将单体溶液置于0~5℃冰水浴中, 再将负载石墨烯的碳布浸于单体溶液中, 加入无水乙醇防止溶液冻住并通入N₂保护, 搅拌条件下, 逐滴加入预冷的固化剂溶液进行聚合, 7~10小时后, 取出碳布, 用去离子水清洗, 真空干燥, 得到石墨烯聚苯胺修饰碳布电极材料。

2. 根据权利要求1所述的一种石墨烯聚苯胺修饰碳布电极材料的制备方法, 其特征在于步骤一中浆液中氧化石墨烯的浓度为1~2g/L。

3. 根据权利要求1或2所述的一种石墨烯聚苯胺修饰碳布电极材料的制备方法, 其特征在于步骤二中十二烷基硫酸钠水溶液的浓度为10~15g/L。

4. 根据权利要求1或2所述的一种石墨烯聚苯胺修饰碳布电极材料的制备方法, 其特征在于步骤四中硼氢化钠溶液的浓度为1.5~2.0mM, 浸泡还原的时间为2~5小时。

5. 根据权利要求1或2所述的一种石墨烯聚苯胺修饰碳布电极材料的制备方法, 其特征在于步骤四中真空干燥的温度为40~50℃, 干燥时间为8~10小时。

6. 根据权利要求1或2所述的一种石墨烯聚苯胺修饰碳布电极材料的制备方法, 其特征在于步骤六中真空干燥是在40~50℃条件下真空干燥6~8小时。

7. 利用权利要求1所述的石墨烯聚苯胺修饰碳布电极材料做为阳极加速生物阳极驯化的方法, 其特征在于该方法按以下步骤进行:

一、生物电化学系统反应器的搭建: 该生物电化学系统反应器由槽体(1)、阳离子交换膜(2)、碳刷电极(3)、石墨烯聚苯胺修饰碳布电极(4)、饱和甘汞电极(5)组成, 其中阳离子交换膜(2)将槽体(1)分隔成阴极室(1-1)和阳极室(1-2), 碳刷电极(3)置于阴极室(1-1)中, 石墨烯聚苯胺修饰碳布电极(4)置于阳极室(1-2)一端, 饱和甘汞电极(5)插入阳极室(1-2)内; 碳刷电极(3)与石墨烯聚苯胺修饰碳布电极(4)通过电阻(6)连接形成一个闭合回路, 第一电压测试装置(7)监测电阻(6)两端输出电位V₁, 用于计算可得系统电流值, 第二电压测试装置(8)与石墨烯聚苯胺修饰碳布电极(4)和饱和甘汞电极(5)相连, 监测阳极的电位V₂, 数据记录仪(9)记录电压测试装置(6)和电压测试装置(7)检测到的电位V₁和V₂;

二、生物电化学系统反应器的启动: 将100mM的铁氰化钾溶液加入到阴极室内; 取污水

厂二沉池污泥,按照污泥与厌氧培养液的体积比为1:(10~15)将厌氧培养液和污泥混合均匀加入到阳极室内,曝氮气15~20分钟,第一监测电压测试装置(7)和第二电压测试装置(8)的电位变化并由数据记录仪9记录;

三、生物电化学系统反应器的运行:观察系统两个输出电压的变化,当系统输出电位V1低于0.05V时更换阳极室内物质,更换后阳极室内物质是由污泥与厌氧培养液按体积比为1:(5~10)混合而成,连续更换阳极室内物质两次后不再更换,直到观察到系统输出电位V1和V2呈现稳定变化趋势时,生物阳极驯化完成。

8.根据权利要求7所述的利用石墨烯聚苯胺修饰碳布电极材料做为阳极加速生物阳极驯化的方法,其特征在于步骤二和三中的厌氧培养液的配置:按每1000mL厌氧培养液由11.55g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 、2.77g $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、0.31g NH_4Cl 、0.13g KCl 、0.41g CH_3COONa 、1mL维生素液、1mL矿质元素液和余量的蒸馏水配制而成;其中所述的维生素液为每1000mL维生素液由20mg生物素、20mg叶酸、100mg盐酸吡哆醇、50mg核黄素、50mg硫胺素B1、50mg烟酸、50mg D-泛酸钙、50mg对氨基苯甲酸、50mg硫辛酸、1mg维生素B12和余量的蒸馏水配制而成;所述的矿质元素液为每1000mL矿质元素液由1.5g次氨基三乙酸、3.0g $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、0.5g $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、1.0g NaCl 、0.1g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、0.1g $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、0.1g CaCl_2 、0.1g $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、0.01g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、0.01g $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 、0.01g H_3BO_3 、0.01g $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和余量的蒸馏水配制而成。

9.根据权利要求7或8所述的利用石墨烯聚苯胺修饰碳布电极材料做为阳极加速生物阳极驯化的方法,其特征在于步骤四中输出电位V1和V2呈现稳定变化趋势是指反应器在连续24小时之内电位V1和V2的变化在5%之内,并且电位绝对值达到最大值时。

一种石墨烯聚苯胺修饰碳布电极材料的制备和加速生物阳极驯化的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及电极制备及生物阳极驯化的方法。

技术背景

[0002] 生物电化学系统(BESs)利用微生物催化不同电化学反应,是将废物或废水中能量转化为电能等多种产品的发展前景广阔的新技术。目前BESs应用范围广泛,如小分子合成(产氢产甲烷等)和难降解有机/无机污染物修复。随着研究工作的不断深入和拓展,传统的BESs的电极由于其电阻大,电子传递效率低,同时也存在比表面积小、亲水性差的情况,使得微生物不容易附着于电极,从而难以形成生物膜,直接影响到电极电子传递效率,制约其广泛应用。

发明内容

[0003] 本发明是要解决现有生物电化学阳极电子传递效率差的技术问题,提供一种石墨烯聚苯胺修饰碳布电极材料的制备方法和加速生物阳极驯化的方法。

[0004] 本发明的石墨烯聚苯胺修饰碳布电极材料的制备方法,按以下步骤进行:

[0005] 一、将氧化石墨烯加入水中,再置于超声波清洗仪中的冰水浴中超声处理2~3小时得到氧化石墨烯浆液;

[0006] 二、将亲水碳布用丙酮浸泡清洗,然后再用蒸馏水清洗,干燥,得到洁净碳布;再将洁净碳布分散于十二烷基硫酸钠水溶液中,超声处理2~2.5小时后,加入步骤一得到的氧化石墨烯浆液,混合液体继续超声处理0.5~1小时;

[0007] 三、将碳布从混合液体中取出,置于抽滤皿中,然后将混合液体滴到碳布上,至碳布上、下两表面均负载氧化石墨烯,其中每平方厘米碳布表面的负载量为0.4~0.5mg;然后用去离子水洗净表面残留的试剂,置于空气中干燥;

[0008] 四、将负载氧化石墨烯的碳布浸入硼氢化钠(NaBH_4)溶液中浸泡进行还原,然后用去离子水将材料冲洗干净,置于真空干燥箱中干燥,得到负载石墨烯的碳布;

[0009] 五、按过硫酸铵的浓度为20~25mmol/L、高氯酸(HClO_4)的浓度为1~1.2mol/L配制固化剂溶液;并将固化剂溶液降温至0~5℃;按苯胺的浓度为30~35mmol/L、高氯酸(HClO_4)的浓度为1~1.5mol/L配制单体溶液;

[0010] 六、将单体溶液置于0~5℃冰水浴中,再将负载石墨烯的碳布浸于单体溶液中,加入无水乙醇防止溶液冻住并通入 N_2 保护,搅拌条件下,逐滴加入预冷的固化剂溶液进行聚合,直到固化剂和单体溶液的体积比为3:7,7~10小时后,取出碳布,用去离子水清洗,真空干燥,得到石墨烯聚苯胺修饰碳布电极材料。

[0011] 利用上述的石墨烯聚苯胺修饰碳布电极材料做为阳极加速生物阳极驯化的方法,按以下步骤进行:

[0012] 一、生物电化学系统反应器的搭建:该生物电化学系统反应器由槽体、阳离子交换

膜、碳刷电极、石墨烯聚苯胺修饰碳布电极、饱和甘汞电极组成,其中阳离子交换膜将槽体1分隔成阴极室和阳极室,碳刷电极置于阴极室中,石墨烯聚苯胺修饰碳布电极置于阳极室一端,饱和甘汞电极插入阳极室内;碳刷电极与石墨烯聚苯胺修饰碳布电极通过电阻连接形成一个闭合回路,第一电压测试装置监测电阻两端输出电位V1,用于计算可得系统电流值,第二电压测试装置与石墨烯聚苯胺修饰碳布电极和饱和甘汞电极相连,监测阳极的电位V2,数据记录仪记录第一电压测试装置和第二电压测试装置检测到的电位V1和V2;

[0013] 二、生物电化学系统反应器的启动:将100mM的铁氰化钾溶液加入到阴极室内;取污水厂二沉池污泥,按照污泥与厌氧培养液的体积比为1:(10~15)将厌氧培养液和污泥混合均匀加入到阳极室内,曝氮气15~20分钟;第一监测电压测试装置和第二电压测试装置的电位变化并由数据记录仪记录;

[0014] 三、生物电化学系统反应器的运行:观察系统两个输出电压的变化,当系统输出电位V1低于0.05V时更换阳极室内物质,更换后阳极室内物质是由污泥与厌氧培养液按体积比为1:(5~10)混合而成,连续更换阳极室内物质两次后不再更换,直到观察到系统输出电位V1和V2呈现稳定变化趋势时,生物阳极驯化完成。

[0015] 本发明是一种利用生物电化学系统(BES)通过增加电极比表面积和强化电极表面微生物相容性从而加速生物阳极驯化的方法。本发明利用石墨烯的表面性质增强电极的比表面积同时降低电极电阻,从而很大程度上增强电极电子传递效率,聚苯胺的加入为电极表面增加大量N元素,增强电极表面亲水性,由于微生物自带负离子,电极表面的N形成的正离子很容易吸附微生物,使得电极表面微生物亲和能力大大增强。本发明的石墨烯聚苯胺修饰碳布电极材料具有较大的比表面积的同时又有良好的生物相容性,有助于附着更多的电容微生物,而材料较高的导电性有助于减小电极的过电势,从而减小电荷转移阻力。生物电化学系统中采用该电极之后能加速阳极驯化过程,形成稳定的生物膜。电极的制备过程不易掺杂杂质,加工容易。

附图说明

[0016] 图1具体实施方式七所述的生物电化学系统反应器结构示意图;其中1为槽体,2为阳离子交换膜,3为碳刷电极,4为石墨烯聚苯胺修饰碳布电极,5为饱和甘汞电极,6为电阻,7为第一电压测试装置,8为第二电压测试装置,9为数据记录仪;

[0017] 图2为试验1制备的墨烯聚苯胺修饰碳布电极与碳布电极在扫速为1mV/s条件下循环伏安曲线图;

[0018] 图3为石墨烯聚苯胺修饰碳布电极的生物电化学系统运行期间的电流和电位变化图;

[0019] 图4为碳布电极的生物电化学系统运行期间的电流和电位变化图。

具体实施方式

[0020] 具体实施方式一:本实施方式的石墨烯聚苯胺修饰碳布电极材料的制备方法,按以下步骤进行:

[0021] 一、将氧化石墨烯加入水中,再置于超声波清洗仪中的冰水浴中超声处理2~3小时得到氧化石墨烯浆液;

[0022] 二、将亲水碳布用丙酮浸泡清洗,然后再用蒸馏水清洗,干燥,得到洁净碳布;再将该洁净碳布分散于十二烷基硫酸钠水溶液中,超声处理2~2.5小时后,加入步骤一得到的氧化石墨烯浆液,混合液继续超声处理0.5~1小时;

[0023] 三、将碳布从混合液体中取出,置于抽滤皿中,然后将混合液体滴到碳布上,至碳布上、下两表面均负载氧化石墨烯,其中每平方厘米碳布表面的负载量为0.4~0.5mg;然后用去离子水洗净表面残留的试剂,置于空气中干燥;

[0024] 四、将负载氧化石墨烯的碳布浸入硼氢化钠(NaBH_4)溶液中浸泡进行还原,然后用去离子水将材料冲洗干净,置于真空干燥箱中干燥,得到负载石墨烯的碳布;

[0025] 五、按过硫酸铵的浓度为2~2.5mmol/L、高氯酸(HClO_4)的浓度为1~1.2mol/L配制固化剂溶液;并将固化剂溶液降温至0~5℃;按苯胺的浓度为30~35mmol/L、高氯酸(HClO_4)的浓度为1~1.2mol/L配制单体溶液;

[0026] 六、将单体溶液置于0~5℃冰水浴中,再将负载石墨烯的碳布浸于单体溶液中,加入无水乙醇防止溶液冻住并通入 N_2 保护,搅拌条件下,逐滴加入预冷的固化剂溶液进行聚合,7~10小时后,取出碳布,用去离子水清洗,真空干燥,得到石墨烯聚苯胺修饰碳布电极材料。

[0027] 具体实施方式二:本实施方式与具体实施方式一不同的是步骤一中浆液中氧化石墨烯的浓度为1~2g/L;其它与具体实施方式一相同。

[0028] 具体实施方式三:本实施方式与具体实施方式一或二不同的是步骤二中十二烷基硫酸钠水溶液的浓度为10~15g/L;其它与具体实施方式一或二相同。

[0029] 具体实施方式四:本实施方式与具体实施方式一至三之一不同的是步骤四中硼氢化钠(NaBH_4)溶液的浓度为1.5~2.0mM,浸泡还原的时间为2~5小时;其它与具体实施方式一至三之一相同。

[0030] 具体实施方式五:本实施方式与具体实施方式一至四之一不同的是步骤四中真空干燥的温度为40~50℃,干燥时间为8~10小时;其它与具体实施方式一至四之一相同。

[0031] 具体实施方式六:本实施方式与具体实施方式一至五之一不同的是步骤六中真空干燥是在40~50℃条件下真空干燥6~8小时;其它与具体实施方式一至五之一相同。

[0032] 具体实施方式七:利用具体实施方式一所述的石墨烯聚苯胺修饰碳布电极材料做为阳极加速生物阳极驯化的方法,按以下步骤进行:

[0033] 一、生物电化学系统反应器的搭建:该生物电化学系统反应器由槽体1、阳离子交换膜2、碳刷电极3、石墨烯聚苯胺修饰碳布电极4、饱和甘汞电极5组成,其中阳离子交换膜2将槽体1分隔成阴极室1-1和阳极室1-2,碳刷电极3置于阴极室1-1中,石墨烯聚苯胺修饰碳布电极4置于阳极室1-2一端,饱和甘汞电极5插入阳极室1-2内;碳刷电极3与石墨烯聚苯胺修饰碳布电极4通过电阻6连接形成一个闭合回路,第一电压测试装置7监测电阻6两端输出电位V1,用于计算可得系统电流值,第二电压测试装置8与石墨烯聚苯胺修饰碳布电极4和饱和甘汞电极5相连,监测阳极的电位V2,数据记录仪9记录第一电压测试装置7和第二电压测试装置8检测到的电位V1和V2;

[0034] 二、生物电化学系统反应器的启动:将100mM的铁氰化钾溶液加入到阴极室内;取污水厂二沉池污泥,按照污泥与厌氧培养液的体积比为1:(10~15)将厌氧培养液和污泥混合均匀加入到阳极室内,曝氮气15~20分钟,第一监测电压测试装置6和第二电压测试装置

8的电位变化并由数据记录仪9记录;

[0035] 三、生物电化学系统反应器的运行:观察系统两个输出电压的变化,当系统输出电压V1低于0.05V时更换阳极室内物质,更换后阳极室内物质是由污泥与厌氧培养液按体积比为1:(5~10)混合而成,连续更换阳极室内物质两次后不再更换,直到观察到系统输出电压V1和V2呈现稳定变化趋势时,生物阳极驯化完成。

[0036] 具体实施方式八:本实施方式与具体实施方式七不同的是步骤二和三中的厌氧培养液的配置:按每1000mL厌氧培养液由11.55g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 、2.77g $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、0.31g NH_4Cl 、0.13g KCl 、0.41g CH_3COONa 、1mL维生素液、1mL矿质元素液和余量的蒸馏水配制而成;其中所述的维生素液为每1000mL维生素液由20mg生物素、20mg叶酸、100mg盐酸吡哆醇、50mg核黄素、50mg硫胺素B1、50mg烟酸、50mg D-泛酸钙、50mg对氨基苯甲酸、50mg硫辛酸、1mg维生素B12和余量的蒸馏水配制而成;所述的矿质元素液为每1000mL矿质元素液由1.5g次氨基三乙酸、3.0g $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、0.5g $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、1.0g NaCl 、0.1g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、0.1g $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、0.1g CaCl_2 、0.1g $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、0.01g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、0.01g $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 、0.01g H_3BO_3 、0.01g $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和余量的蒸馏水配制而成;其它与具体实施方式七相同。

[0037] 具体实施方式九:本实施方式与具体实施方式七或八不同的是步骤四中输出电压V1和V2呈现稳定变化趋势是指反应器在连续24小时之内电位V1和V2的变化在5%之内,并且电位绝对值达到最大值时;其它与具体实施方式七或八相同。

[0038] 用以下试验验证本发明的有益效果:

[0039] 试验1:本试验的石墨烯聚苯胺修饰碳布电极材料的制备方法,按以下步骤进行:

[0040] 一、按氧化石墨烯的浓度为1g/L将氧化石墨烯加入水中,再置于超声波清洗仪中的冰水浴中超声处理2小时,得到氧化石墨烯浆液;

[0041] 二、裁好直径为6.5cm的圆形亲水碳布若干并浸泡于丙酮中5小时,之后用蒸馏水清洗多遍直至丙酮完全洗净,置于温度为60℃烘箱中干燥,得到洁净碳布;再将该洁净碳布分散于浓度为10g/L的十二烷基硫酸钠水溶液中,超声处理2小时后,加入步骤一得到的氧化石墨烯浆液,继续超声处理0.5小时;

[0042] 三、先用镊子将碳布从混合液体中取出,置于滤膜为0.45 μm 的抽滤皿中,然后将混合液体用胶头滴管向碳布上滴,至碳布上、下两表面均负载氧化石墨烯,其中每块圆形碳布表面的负载量为15mg;然后用去离子水小心洗净表面残留的表面活性剂,置于空气中干燥;

[0043] 四、将负载氧化石墨烯的碳布浸入浓度为1.50mM的硼氢化钠(NaBH_4)溶液中浸泡2小时进行还原,然后用去离子水将材料冲洗干净,置于温度为40℃真空干燥箱中干燥8小时,得到负载石墨烯的碳布;

[0044] 五、按过硫酸铵的浓度为2mmol/L、高氯酸(HClO_4)的浓度为1mol/L配制固化剂溶液;并将固化剂溶液降温至5℃;按苯胺的浓度为30mmol/L、高氯酸(HClO_4)的浓度为1mol/L配制单体溶液;

[0045] 六、将单体溶液置于0℃冰水浴中,再将负载石墨烯的碳布浸于单体溶液中,加入无水乙醇防止溶液冻住,浸泡30min后,通入 N_2 保护,在搅拌条件下,逐滴加入预冷的固化剂溶液进行聚合,其中单体溶液中苯胺与固化剂溶液中的过硫酸铵的摩尔比为3:1,聚合7小时后,取出碳布,用去离子水清洗,在40℃条件下真空干燥6小时,得到石墨烯聚苯胺修饰碳

布电极。

[0046] 将本试验制作好的石墨烯聚苯胺修饰碳布电极和碳布进行X射线光子能谱分析测试,其中碳、氮、氧三种元素的含量如表1所示,

[0047] 表1.碳布和石墨烯聚苯胺修饰碳布电极中碳原子、氮原子、氧原子所占百分比

元素	材料	石墨烯聚苯胺修饰碳布电极	
		碳布	石墨烯聚苯胺修饰碳布电极
[0048]	C	84.32%	59.61%
	N	0.89%	11.14%
	O	14.79%	29.25%

[0049] 如表1所示,石墨烯聚苯胺修饰碳布电极(PANI/RGO/CC)材料的氧含量和氮含量明显高于碳布(CC),石墨烯与聚苯胺的掺杂带入许多含氧/氮基团,增加电极比表面积的情况下同时增加表面亲水基团。

[0050] 将本试验制作好的石墨烯聚苯胺修饰碳布电极和碳布进行循环伏安曲线测试,循环伏安曲线图如图2所示,从图2的循环伏安曲线可以看出,聚苯胺/石墨烯/碳布电极相对于单纯碳布电极相比很大程度上提高了电极的电化学特性,增强了电极电子传递能力。

[0051] 试验2:利用试验1制备的石墨烯聚苯胺修饰碳布电极加速生物阳极驯化的方法,按以下步骤进行:

[0052] 一、生物电化学系统反应器的搭建:该生物电化学系统反应器由槽体1、阳离子交换膜2、碳刷电极3、石墨烯聚苯胺修饰碳布电极4、饱和甘汞电极5组成,其中阳离子交换膜2将槽体1分隔成阴极室1-1和阳极室1-2,碳刷电极3置于阴极室1-1中,石墨烯聚苯胺修饰碳布电极4置于阳极室1-2内远离阳离子交换膜2的一端,饱和甘汞电极5插入阳极室1-2内;碳刷电极3与石墨烯聚苯胺修饰碳布电极4通过电阻6连接形成一个闭合回路,第一电压测试装置7监测电阻6两端输出电位V1,用于计算可得系统电流值,第二电压测试装置8与石墨烯聚苯胺修饰碳布电极4和饱和甘汞电极5相连,监测阳极的电位V2,数据记录仪9记录第一电压测试装置7和第二电压测试装置8检测到的电位V1和V2;

[0053] 二、生物电化学系统反应器的启动:将100mM的铁氰化钾溶液加入到阴极室内;取污水厂二沉池污泥,按照污泥与厌氧培养液的体积比为1:15将厌氧培养液和污泥混合均匀加入到阳极室内,曝氮气20分钟;第一监测电压测试装置7和第二电压测试装置8的电位变化并由数据记录仪9记录;

[0054] 四、生物电化学系统反应器的运行:观察系统两个输出电压的变化,当系统输出电位V1低于0.05V时更换阳极室内物质,更换后阳极室内物质是由污泥与厌氧培养液按体积比为1:8混合而成,连续更换阳极室内物质两次后不再更换,直到观察到系统输出电位V1和V2,呈现稳定变化趋势,即在连续24小时之内电位V1和V2的变化在5%之内,并且电位绝对值达到最大值时,生物阳极驯化完成。

[0055] 其中步骤二和三中的厌氧培养液的配置方法:按每1000mL厌氧培养液由11.55g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 、2.77g $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、0.31g NH_4Cl 、0.13g KCl 、0.41g CH_3COONa 、1mL维生素液、1mL矿质元素液和余量的蒸馏水配制而成;其中所述的维生素液为每1000mL维生素液

由20mg生物素、20mg叶酸、100mg盐酸吡哆醇、50mg核黄素、50mg硫胺素B1、50mg烟酸、50mg D-泛酸钙、50mg对氨基苯甲酸、50mg硫辛酸、1mg维生素B12和余量的蒸馏水配制而成；所述的矿质元素液为每1000mL矿质元素液由1.5g次氨基三乙酸、3.0g $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、0.5g $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、1.0g NaCl 、0.1g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、0.1g $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、0.1g CaCl_2 、0.1g $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、0.01g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、0.01g $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 、0.01g H_3BO_3 、0.01g $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和余量的蒸馏水配制而成。

[0056] 同时，将试验2中的石墨烯聚苯胺修饰碳布电极替换为碳布电极，采用相同的参数与步骤进行生物阳极驯化，做为试验2的对比。

[0057] 试验2的生物电化学系统反应器的运行过程中电流与电压的随时间变化情况如图3所示，对比试验中生物电化学系统反应器的运行过程中电流与电压的随时间变化情况如图4所示。从图3可以看出，石墨烯聚苯胺修饰碳布电极反应器8天之后，电流电位达到稳定，表明此时生物阳极驯化完成，电流输出稳定在0.6mA左右，阳极稳定在-0.4V vs. SCE左右。从图4可以看出，当纯碳布(CC)作为电极时，反应器20天之后电流和阳极电位达到稳定。由此可见，材料的比表面积增大以及亲水性能的增强能极大加速生物阳极的驯化时间，PANI作为一种环境友好型的高分子材料，由于其富含含氮基团，微生物极易附着于聚苯胺表面，易于形成生物膜，其应用于生物阳极中能明显加速生物阳极的驯化时间；石墨烯的高比表面积及高导电性能显著加强电极电子传递能力，因而能明显加速生物阳极的驯化时间。在聚苯胺与石墨烯的协同作用下，电极能显著增强电极电子传递效率，缩短生物电化学系统生物阳极的驯化时间。

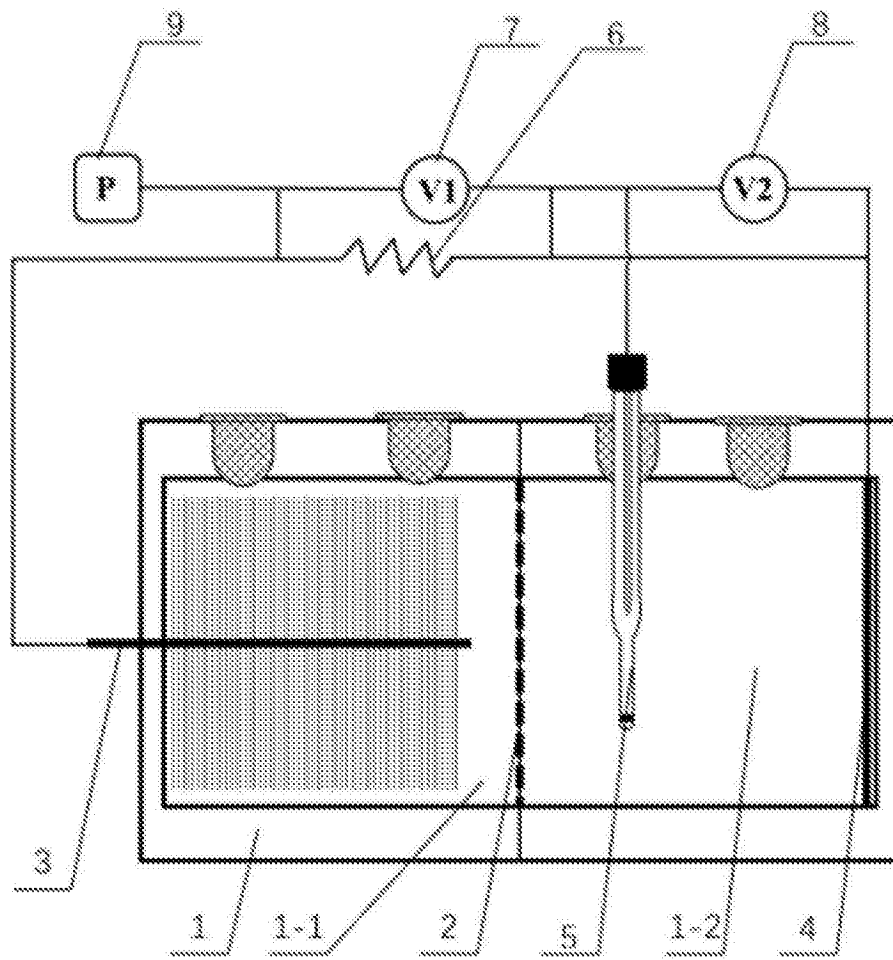


图1

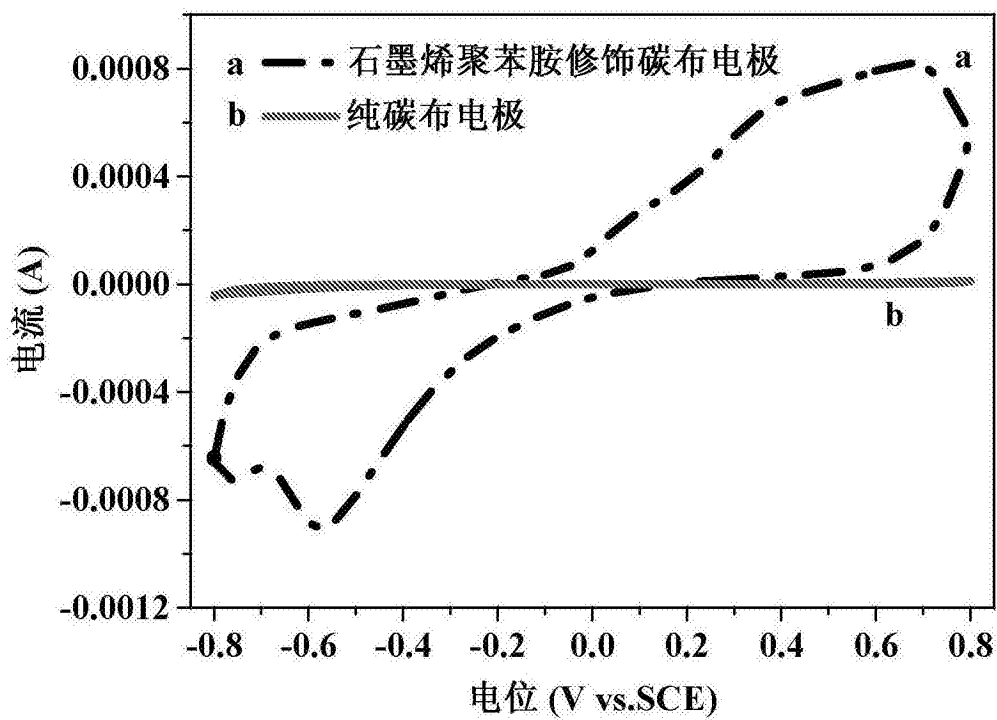


图2

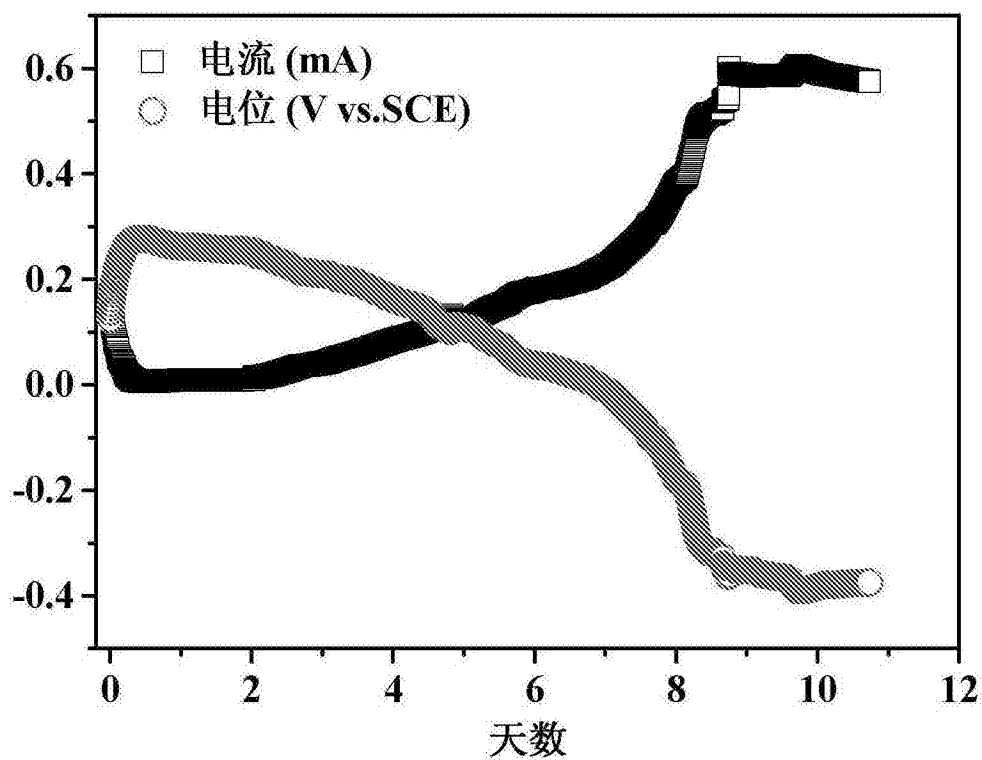


图3

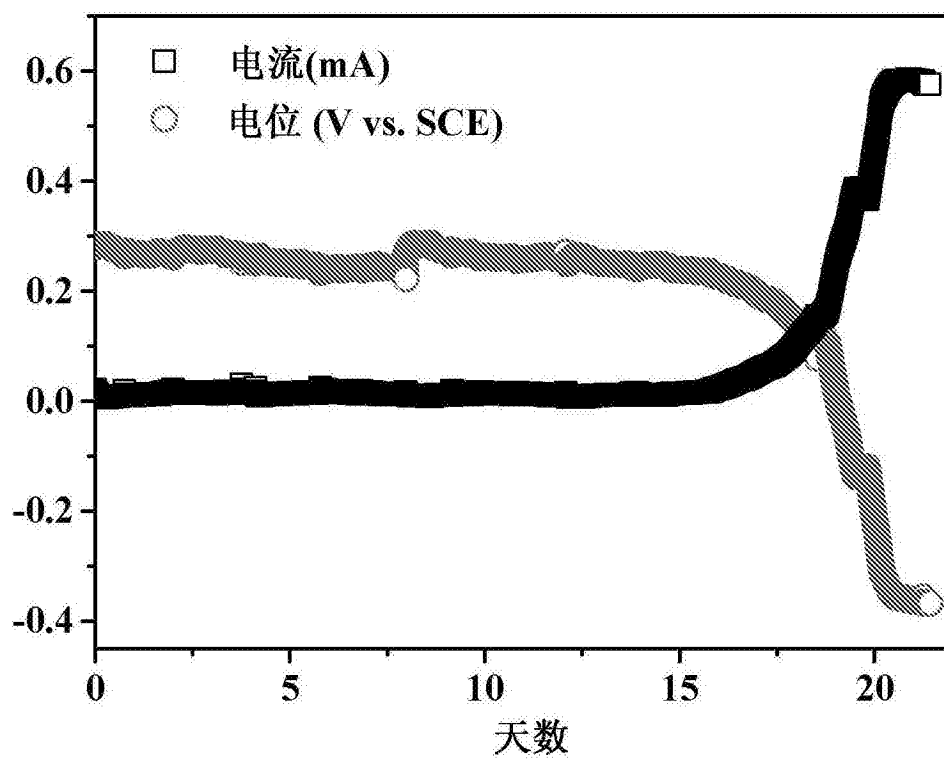


图4