

# 一种含铜固体电极在新型无膜生物电化学系统中的应用研究

陶虎春<sup>†</sup> 于太安 张晓 石刚 李金波

北京大学深圳研究生院环境与能源学院, 深圳市重金属污染控制与资源化重点实验室, 深圳 518055;

<sup>†</sup> E-mail: taohc@pkusz.edu.cn

**摘要** 采用壳聚糖修饰电极吸附溶液中 Cu(II) 制得含铜固体电极, 将其用做新型无膜生物电化学系统 (MACMCB) 阴极。研究固体电极 Cu(II) 质量和外阻对 MACMCB 电压的影响。结果表明, 系统电压与含铜固体电极 Cu(II) 质量及系统外阻正相关, 最大输出电压达 0.6346 V。该系统 Cu(II) 还原效率高于 92.75%, 表明 Cu(II) 做电子受体得电子能力强, Cu(II) 几乎被全部还原。MACMCB 与微生物燃料电池 (MFC) 的效率对比结果表明, 在一定时间内, MACMCB 在底物降解效率和产能输出方面明显优于 MFC, 推荐含铜固体电极更换时间为 10~30 小时。含铜固体电极中 Cu(II) 主要以 CuSO<sub>4</sub> 分子形式存在, 放电后 Cu(II) 的主要还原产物为单质 Cu, 含少量 Cu<sub>2</sub>O, 另外掺杂部分 Cu 元素的磷化物和氯化物沉淀。

**关键词** 含铜固体电极; 新型无膜生物电化学系统; Cu(II) 还原; 生物产电; 底物降解

**中图分类号** TM911; X703

## Solid Electrodes with Cu(II) Applied in Free-membrane Bioelectrochemical System

TAO Huchun<sup>†</sup>, YU Taian, ZHANG Xiao, SHI Gang, LI Jinbo

Shenzhen Key Laboratory for Heavy Metal Pollution Control and Reutilization, School of Environment and Energy, Peking University Shenzhen Graduate School, Shenzhen 518055; <sup>†</sup> E-mail: taohc@pkusz.edu.cn

**Abstract** A solid electrode with Cu(II) was prepared by utilizing chitosan modified electrode to adsorb Cu(II) in the solution, which was used as the cathode of microbial anode and chitosan modified cathode based battery (MACMCB). Different Cu(II) masses and external loadings were tested to study the discharge property of MACMCB system. Results indicate that better discharge process relies on a larger amount of Cu(II) or a higher external loading in this work. The highest cell voltage is 0.6346 V. The Cu(II) reduction efficiency of MACMCB system is higher than 92.75%, indicating a nearly complete reduction of Cu(II). The comparison between MACMCB and MFC indicates that MACMCB shows better performance than MFC on substrate consume and electricity output within a period of time. Changing the solid electrode within 10 – 30 hours is recommended. CuSO<sub>4</sub> is directly adsorbed inside the solid electrode. The major reduction product is copper, while the left included Cu<sub>2</sub>O, phosphide of copper and chloride of copper.

**Key words** solid electrode with Cu(II); MACMCB; Cu(II) reduction; electricity generation; substrate consume

微生物燃料电池(microbial fuel cell, MFC)技术是一种新兴的能源再生技术, 在电能再生、废水处理等方面有广泛的应用<sup>[1-4]</sup>。MFC 技术利用产电微

生物氧化阳极室有机底物, 进而产生电子, 并经外电路传递至阴极, 在阴极材料的催化作用下, 将电子受体在阴极室还原<sup>[5]</sup>。MFC 技术具有能量转换

效率高、运行温度温和以及处理污染物的同时输出能源等诸多优点。然而, MFC 输出电压存在总欧姆损失、活化损失、细菌新陈代谢损失、浓度或传质损失等<sup>[5]</sup>, 导致其能量输出密度低下; 另外, MFC 使用的阴极催化材料(Pt)和膜材料成本高, 且阴极液易通过膜材料渗透到阳极室, 对产电微生物的活性造成一定影响。这些缺陷限制了 MFC 技术的商业化应用。国内外学者提出一些减少 MFC 电压损失并提高产能输出的方法<sup>[6-8]</sup>, 大多数方法存在成本过高或效率低下等问题。寻找低成本的阴极修饰方法, 实现单室无膜条件下电子受体的高效利用, 成为发展 MFC 的关键所在。

壳聚糖是甲壳素脱乙酰基形成的一种天然无毒高聚物, 价格低廉, 来源广泛<sup>[9]</sup>, 具有良好的抑菌<sup>[10-12]</sup>及重金属离子(Fe(III)<sup>[13]</sup>, Cu(II)<sup>[14]</sup>, Ag(I)<sup>[15]</sup>等)吸附特性, 其中以 Cu(II)与壳聚糖的结合能力最佳<sup>[14]</sup>。研究表明, 壳聚糖分子中的氨基易与 Cu(II)结合形成“吊坠型”复合物(R-NH<sub>2</sub>-Cu(II)), Cu(II)与 N 原子共享一个孤对电子, Cu(II)自身的得电子能力未受影响<sup>[16]</sup>。

本文利用壳聚糖的抑菌作用, 首先制备壳聚糖修饰碳毡固体电极, 该电极可抑制微生物在其表面生长; 同时采用 Cu(II)作为电子受体, 利用壳聚糖对 Cu(II)的吸附能力, 将溶液中的 Cu(II)吸附至固体电极中, 从而制得含铜固体电极。以在 MFC 系统中成功挂膜的微生物阳极为体系阳极, 以壳聚糖修饰含铜固体电极为体系阴极, 构建一种新型单室无膜生物反应器(microbial anode and chitosan modified cathode based battery, MACMCB), 其原理如图 1 所示。在 MACMCB 系统中, 壳聚糖优良的抑菌特性可以阻止产电微生物在阴极表面生长, 并通过壳聚糖内氨基对 Cu(II)的络合作用, 避免 Cu(II)向溶液中转移, 减少 Cu(II)对溶液中产电微生物的毒害作用, 从而可以维持微生物阳极与固体阴极之间稳定的电位差, 阳极微生物产生的电子可以通过外电路进入含铜固体阴极, 阴极内部 Cu(II)得电子被还原, 实现电能稳定输出。研究表明, 在近中性条件下, 壳聚糖吸附络合的重金属离子仍能够被还原<sup>[17-18]</sup>。因此, 本文使用近中性的缓冲营养液为产电微生物提供最适宜的生存环境, 进一步提高系统的产能输出。与 MFC 系统相比, MACMCB 系统不使用昂贵的膜材料和贵金属催化剂, 体系内阻较小, 从而在大幅降低成本的同时, 可以实现电

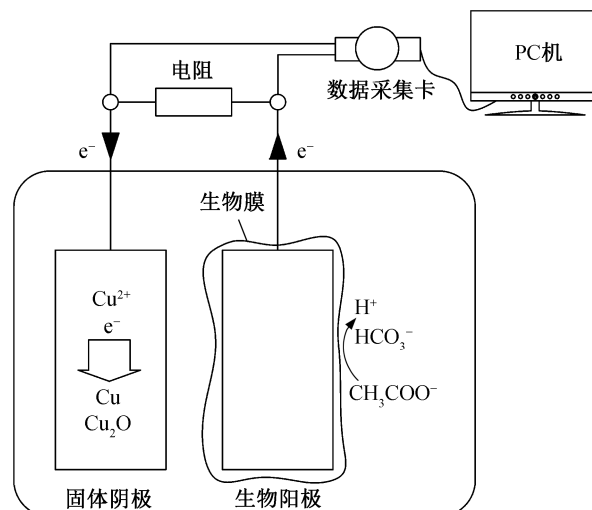


图 1 MACMCB 系统研究机理  
Fig. 1 Schematic illustration of MACMCB system

能的高效输出。

## 1 材料与方法

### 1.1 主要材料及药品

石墨碳毡购自北京三业碳素有限公司, 壳聚糖(脱乙酰度≥90%)以及戊二醛溶液(25%, 生化试剂 BR)购自 Sinopharm 化学试剂有限公司; 浓硫酸、浓硝酸、冰醋酸、氢氧化钠、五水硫酸铜等均为分析纯。

### 1.2 含铜固体电极的制备

将 4.0 cm × 5.5 cm 石墨碳毡浸入体积比为 1:1 的浓硫酸与浓硝酸混合液中活化 5 分钟, 用大量去离子水流动冲洗, 并在去离子水中浸泡一夜后烘干。将 3 g 壳聚糖粉末置于 100 mL 5% 醋酸溶液中, 磁力搅拌 12 小时混合均匀。取 20 mL 制备的壳聚糖-醋酸溶液, 逐层均匀涂布于已活化的石墨碳毡电极两面, 待其干燥后, 使用氢氧化钠溶液将其中和至中性, 并使用 7 mL 1% 戊二醛溶液对其进行交联<sup>[9]</sup>, 将其烘干硬化即得壳聚糖修饰固体电极。将修饰电极浸于不同浓度的 CuSO<sub>4</sub> 溶液中进行 Cu(II)吸附, 得到含铜固体电极, 电极中 Cu(II)质量经 ICP-MS (X Series 2, 美国 Thermo Fisher 公司)检测溶液中剩余浓度后计算可知。

### 1.3 MFC 与 MACMCB 系统

MFC 系统的主要功能是为 MACMCB 系统提供微生物阳极, 并与 MACMCB 系统进行效率对

比。MFC 系统使用质子交换膜, 阳极材料为碳毡, 阴极材料为石墨板, 阴极室连续曝氧, 已成功地启动运行 3 个月。MACMCB 系统阳极为已于 MFC 系统中成功挂膜的微生物阳极, 阴极为 1.2 节方法制备的含铜固体电极。

两系统使用相同的营养液配方, 其成分组成为:  $\text{CH}_3\text{COONa}$  1.54 g/L;  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  10.44 g/L;  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  4.80 g/L;  $\text{NH}_4\text{Cl}$  0.38 g/L;  $\text{NaCl}$  1.50 g/L;  $\text{KCl}$  0.15 g/L。

#### 1.4 MACMCB 系统放电试验

研究  $\text{Cu}(\text{II})$  质量对 MACMCB 系统电压的影响时, 系统外阻为  $300 \Omega$ , 运行环境为  $35^\circ\text{C}$  恒温培养箱 (SPX-150, 上海恒跃医疗设备器械有限公司), 运行时间为 20 小时, 试验含铜固体电极中  $\text{Cu}(\text{II})$  质量分别为 0, 7.730, 16.34, 28.35 mg。

研究外阻对 MACMCB 系统电压的影响时, 含铜固体电极  $\text{Cu}(\text{II})$  质量为  $24.77 \pm 3.58 \text{ mg}$ , 运行环境为  $35^\circ\text{C}$  恒温培养箱, 运行时间为 40 小时, 试验系统外阻分别为 500, 1000 和  $2000 \Omega$ 。

#### 1.5 MACMCB 与 MFC 系统对比试验

MACMCB 阴极为含有 35.02 mg  $\text{Cu}(\text{II})$  的含铜固体电极, 两系统的外接电阻均为  $300 \Omega$ 。营养液 COD 的测定采用快速消解分光光度法 (HJ/T 399-2007), 取样时间点为 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50 和 55 小时。

## 2 结果与分析

### 2.1 $\text{Cu}(\text{II})$ 质量对 MACMCB 系统电压的影响

含铜固体电极中  $\text{Cu}(\text{II})$  质量对 MACMCB 系统电压的影响如图 2 所示。当固体电极中不含  $\text{Cu}(\text{II})$  时, MACMCB 系统电压迅速下降至  $0.01 \text{ V}$  以下, 当固体电极中含有一定质量的  $\text{Cu}(\text{II})$  时, 系统电压曲线呈先迅速上升后逐渐降低的趋势。该结果表明  $\text{Cu}(\text{II})$  为 MACMCB 系统中的有效电子受体。从图 2 可见, 含有 28.35 mg  $\text{Cu}(\text{II})$  的 MACMCB 系统最高电压为  $0.4703 \text{ V}$ , 20 小时后电压仍可达  $0.1653 \text{ V}$ , 而含有 16.34 和 7.730 mg  $\text{Cu}(\text{II})$  的 MACMCB 系统 20 小时后电压分别为  $0.1232$  和  $0.04190 \text{ V}$ , 表明固体电极中  $\text{Cu}(\text{II})$  质量越高, 系统输出电压越稳定持久。当  $\text{Cu}(\text{II})$  质量过低时, MACMCB 系统中电子受体数量不足以消耗微生物阳极所产生的电子, 导致 MACMCB 系统输出电压较低。为保证 MACMCB 系统维持持久稳定的电能输出, 固体电极中应含

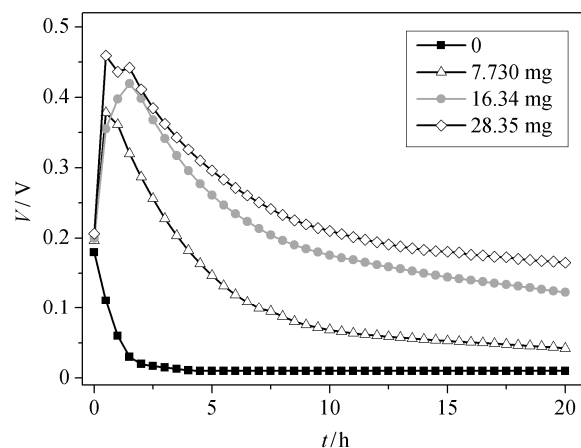


图 2 不同  $\text{Cu}(\text{II})$  质量条件下 MACMCB 系统电压随时间变化曲线

Fig. 2 Effect of  $\text{Cu}(\text{II})$  masses on the cell voltage of MACMCB system

有较高质量的  $\text{Cu}(\text{II})$ 。

### 2.2 外阻对 MACMCB 系统电压的影响

图 3 为不同外阻条件下 MACMCB 系统电压随时间的变化曲线。从图 3 可见, 不同外阻条件下系统电压变化趋势与 2.1 节结果相似, 也表现出先迅速上升后逐渐降低的趋势。当外阻为  $1000 \Omega$  时, 系统最高电压为  $0.6346 \text{ V}$ , 当外阻为  $2000$  和  $500 \Omega$  时, 其最高电压分别为  $0.6161$  和  $0.5898 \text{ V}$ , 三者最高电压相似。当外阻为  $2000 \Omega$  时, 40 小时后系统电压为  $0.3009 \text{ V}$ , 而当外阻为  $1000$  和  $500 \Omega$  时, 40 小时后系统电压分别为  $0.2069$  和  $0.09890 \text{ V}$ , 表明外阻越高, 系统输出电压越稳定持久。Tao 等<sup>[20]</sup>

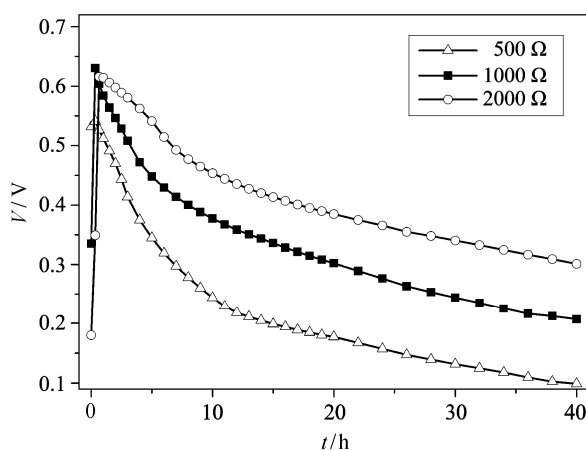


图 3 不同外阻条件下 MACMCB 系统电压随时间变化曲线

Fig. 3 Effect of external loadings on the cell voltage of MACMCB system

使用 Cu(II) 溶液作为 MFC 阴极液时, 在外阻为 1000  $\Omega$  条件下, MFC 系统最高电压仅为 0.48 V, 低于本研究的 0.6346 V, 原因在于本研究中 MACMCB 系统无膜材料的应用, 内阻较低, 内耗较小, 故而输出电压较高。

图 2 和 3 中, 系统电压均呈先迅速攀升至最大电压, 而后逐渐降低的趋势。电压曲线初始阶段的迅速攀升可能与含铜固体电极的引入相关, 含铜固体电极的引入使得 MACMCB 系统中迅速拥有大量电子受体, 该电子受体不断通过外电路接受阳极微生物产生的电子, 使得 MACMCB 系统的输出电压迅速上升。此后, 随着电子受体不断减少, 剩余电子受体不能及时地消耗阳极微生物产生的电子, 且随着还原产物在固体电极表面的不断累积, 体系内阻逐渐增加, 故而系统电压曲线呈现逐渐降低的趋势。此外, MACMCB 系统稳定持久的输出电压趋势也表明, 含铜固体电极有效地抑制了产电微生物在其表面的生长附着, 从而保证微生物阳极和含铜固体阴极之间能够维持一定的电势差。

### 2.3 MACMCB 系统 Cu(II) 还原效率

用于计算 Cu(II) 还原效率的含铜固体电极中 Cu(II) 的质量为 35.02 mg, 假设含铜固体阴极中 Cu(II) 全部被还原为单质 Cu, 经计算, 可以产生电荷总量 106.4 C。从图 4 可知, 当系统外阻为 300  $\Omega$  时, MACMCB 系统室温运行 55 小时累积产生电荷总量为 98.64 C, 故而该 MACMCB 系统 Cu(II) 的理论还原效率高达 92.75%。Cu(II) 的实际还原效率要高于理论计算值, 因为固体电极中 Cu(II) 的还

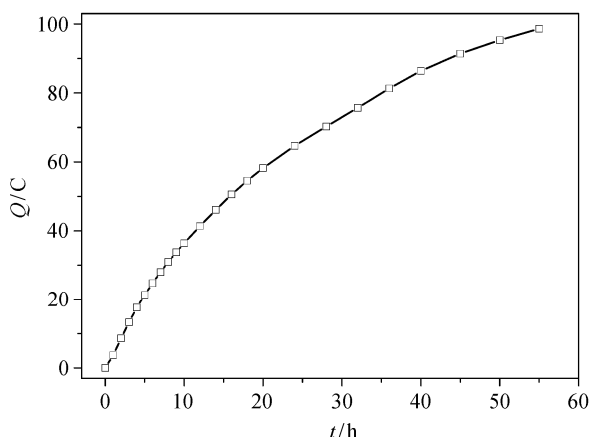


图 4 MACMCB 系统 55 小时内电荷累积曲线 (系统外阻 300  $\Omega$ )

Fig. 4 Electricity quantity accumulation (55 hours) of MACMCB system with an external loading of 300  $\Omega$

原产物并非全部为单质 Cu, 其中可能掺杂 Cu<sub>2</sub>O 和 CuCl 等物质, 故而 Cu(II) 被全部还原后, 产生的电荷总量低于 106.4 C。较高的 Cu(II) 还原效率表明, 在 MACMCB 系统中, 含铜固体电极中的 Cu(II) 基本被全部还原, 可利用程度较高, 具有一定的应用价值。随着含铜固体电极中 Cu(II) 的逐渐还原, 固体电极内电子受体数量逐渐减少, 为维持 MACMCB 系统稳定的放电效果, 需要及时更换含铜固体电极。放电后的含铜固体电极可以进行回收, 利用稀硝酸溶液对电极进行洗脱, 使用 NaOH 溶液进行电极中和后, 进行吸附再生。

### 2.4 MACMCB 系统与 MFC 系统效率对比

底物降解和电能输出是 MFC 系统的两大主要功能。本文主要从这两方面出发, 将 MACMCB 系统与 MFC 系统进行对比。底物降解效率以系统 COD 降解效率表示。图 5 (a) 反映两者 55 小时内 COD 变化, 15 小时前 MACMCB 系统 COD 降解效率明显高于 MFC 系统, 其后 MACMCB 系统 COD 降解效率逐渐下降, 55 小时后 COD 降解量与 MFC 系统相当。分析认为, 该结果与 MACMCB 系统内电子受体数量有关。电子受体数量充足, 产电微生物活性大, COD 降解效率高; 电子受体减少, 产电微生物活性减弱, COD 降解效率下降。经 55 小时放电后, MACMCB 系统库伦效率为 19.17%, 而 MFC 系统为 28.84%, 明显高于 MACMCB 系统。我们认为原因在于, 在 MACMCB 系统中, 由于含铜固体电极的抑菌作用, 部分游离的产电微生物在含铜固体电极附近失去活性, 而稳定持续产电需要维持一定的产电微生物浓度, 故而一部分有机底物被用于体系内微生物细胞的合成, 导致 MACMCB 系统库伦效率降低。此外, MACMCB 系统中部分产电微生物失去活性也是导致 15 小时后该系统 COD 降解效率降低的原因之一。

图 5(b) 为 30 小时内累积电能输出对比。30 小时后, MACMCB 系统累积电能输出为 17.42 J, MFC 反应器也达 17.28 J, 两者相当。就累积输出速率而言, 10 小时前 MACMCB 系统优于 MFC 系统, 10 小时左右两者达到相同的累积输出速率, 其后 MACMCB 系统逐渐低于 MFC 系统, 原因仍可归于固体阴极电子受体和系统内产电微生物数量的变化。

从图 5(b) 中累积电能输出曲线变化趋势可得知, 30 小时后 MACMCB 系统累积产能将逐渐低于

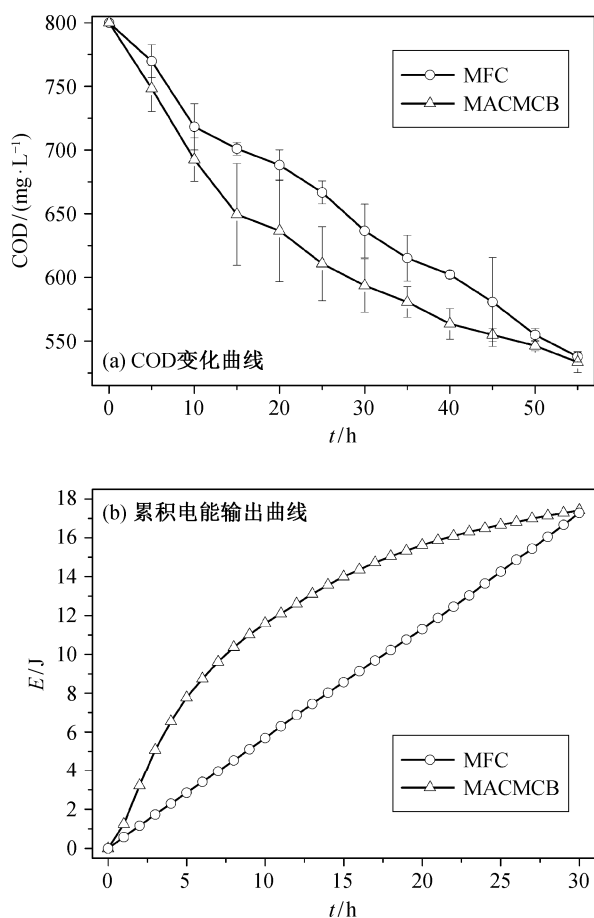


图5 MACMCB系统与MFC系统对比

Fig. 5 Comparison between MACMCB and MFC system

MFC系统。为保证MACMCB系统在底物降解和电能输出方面均优于MFC系统,本研究推荐在10~30小时之间进行MACMCB系统含铜固体阴极的更换。

### 2.5 放电前后固体电极表征分析

为了确定含铜固体电极本身及其在MACMCB系统中放电后的表面形态及元素组成变化,分别采用SEM和EDS技术对放电前后固体电极进行表征分析。图6(a)为放电前含铜固体电极SEM表征图。含铜固体电极表面光滑致密,为壳聚糖修饰碳毡电极经戊二醛交联并干燥后表面所形成的膜结构,该膜结构为吸附Cu(II)的主体结构。该含铜固体电极中主要含有壳聚糖(C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>4</sub>)<sub>n</sub>、Cu(II)以及部分SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>,对该含铜固体电极EDS实际元素的分析结果如图6(b)所示。该含铜固体电极实际原子组成比为C:N:O:S:Cu≈17:3:11:1:1,其中C:N≈6:1,与壳聚糖成分比例吻合;Cu:S≈1:1,推测在实际吸附过程中,壳聚糖主要吸附Cu(II),其中夹杂

SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>。

图6(c)为含铜固体电极在MACMCB系统中放电后的SEM表征图。含铜固体电极完成Cu(II)还原后,表面极为粗糙,大量不同尺寸的晶体结构在其表面堆积,对此晶体结构进行EDS元素分析,结果如图6(d)所示。该晶体结构中,C:N≈5:1,与放电前相比,N原子比例略有提高,推测认为营养液中的N元素在电极表面有部分残留。Cu:S≈2:1,与放电前相比,Cu原子比例升高1倍,原因可能为在放电过程中,壳聚糖吸附Cu(II)时夹杂的SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>被逐渐洗脱并转移至营养液中。C:Cu≈7:1,与放电前相比,Cu原子比例升高1.5倍,推测电极表面晶体结构主要为含铜物质。C:O≈1.75:1,与放电前相比,O原子比例略有降低,推测部分O原子与Cu原子结合,形成一定的还原产物,推测主要形成Cu<sub>2</sub>O<sup>[21]</sup>,此外,大部分Cu原子主要形态为单质Cu。晶体结构中有极少量的P原子和Cl原子存在,推测营养液中少量的P和Cl元素与固体电极中的Cu元素形成相应的沉淀物。综合分析认为,固体电极表面的晶体结构主要成分为Cu单质,少量为Cu<sub>2</sub>O及铜元素的磷化物和氯化物沉淀。

### 3 结论

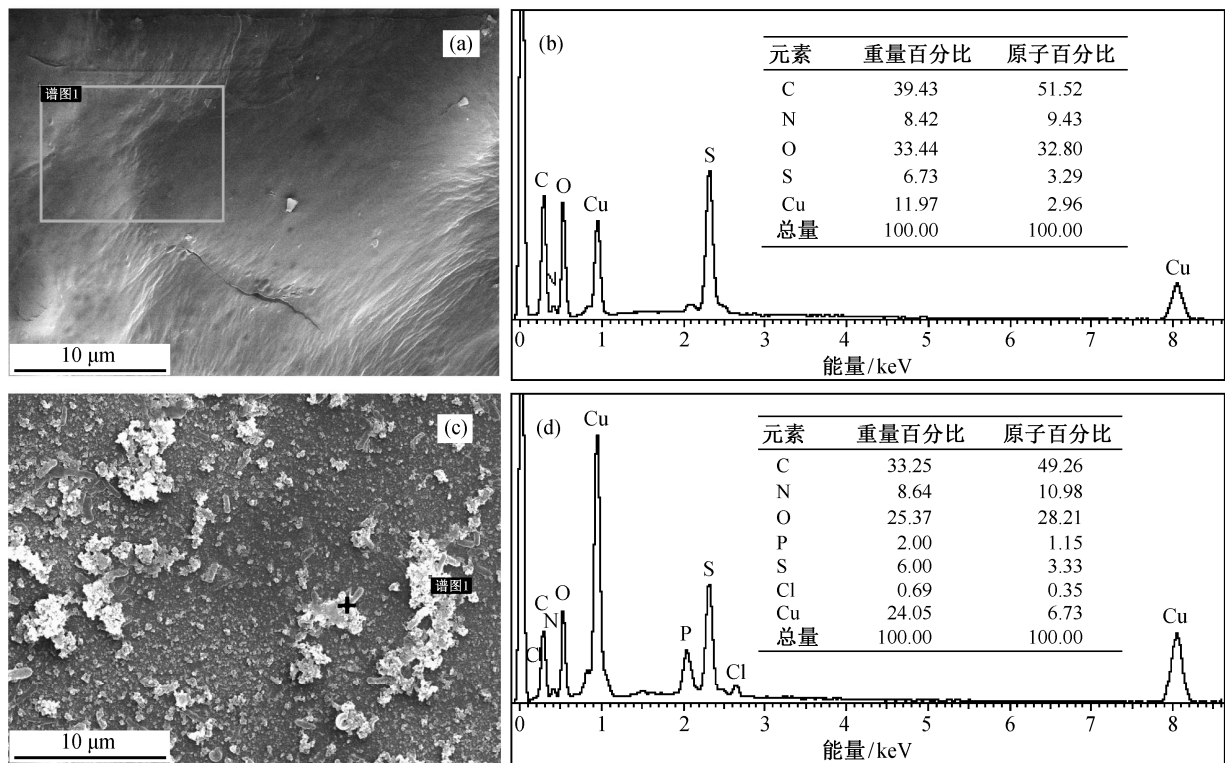
本研究成功制得含铜固体电极,并将其用作MACMCB系统阴极,同时将MACMCB系统与微生物燃料电池(MFC)进行效率对比,得到以下结论。

1) MACMCB系统电压与含铜固体电极Cu(II)质量和系统外阻正相关,最大输出电压达0.6346 V。MACMCB系统中电子受体的数量变化和还原产物的累积共同导致MACMCB系统电压先迅速上升、后逐渐降低的变化趋势。

2) MACMCB系统Cu(II)还原效率达92.75%,表明该含铜固体电极中Cu(II)利用率较高,几乎被全部还原。

3) 与MFC系统对比,在10~30小时之间进行MACMCB系统含铜固体阴极的更换,可以维持MACMCB系统在底物降解和电能输出方面的显著优势。

4) 含铜固体电极中Cu(II)主要以CuSO<sub>4</sub>分子形式存在,放电后Cu(II)的主要还原产物为单质Cu,含少量Cu<sub>2</sub>O,掺杂部分Cu元素的磷化物和氯化物沉淀。



(a) 放电前含铜固体电极 SEM 图; (b) 放电前含铜固体电极 EDS 元素分析((a)中白色标记长方形区域);  
(c) 放电后含铜固体电极 SEM 图; (d) 放电后含铜固体电极 EDS 元素分析((c)中黑色标记十字区域)

图 6 放电前后含铜固体电极表面分析

Fig. 6 Surface analysis of solid electrode with Cu(II) before and after discharge

### 参考文献

- [1] Logan B E. Exoelectrogenic bacteria that power microbial fuel cells. *Nature Reviews Microbiology*, 2009, 7(5): 375–381
- [2] Logan B E. *Microbial fuel cells*. New York: John Wiley & Sons, 2008
- [3] Liew K B, Daud W R W, Ghasemi M, et al. Non-Pt catalyst as oxygen reduction reaction in microbial fuel cells: a review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, 39(10): 4870–4883
- [4] Tao H C, Li W, Liang M, et al. A membrane-free baffled microbial fuel cell for cathodic reduction of Cu(II) with electricity generation. *Bioresource Technology*, 2011, 102(7): 4774–4778
- [5] Logan B E, Hamelers B, Rozendal R, et al. Microbial fuel cells: methodology and technology. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(17): 5181–5192
- [6] Cheng S, Liu H, Logan B E. Increased performance of single-chamber microbial fuel cells using an improved cathode structure. *Electrochemistry Communications*, 2006, 8(3): 489–494
- [7] Liu H, Cheng S, Logan B E. Power generation in fed-batch microbial fuel cells as a function of ionic strength, temperature, and reactor configuration. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(14): 5488–5493
- [8] Xie X, Ye M, Hsu P C, et al. Microbial battery for efficient energy recovery. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2013, 110(40): 15925–15930
- [9] Guibal E. Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents: a review. *Separation and Purification Technology*, 2004, 38(1): 43–74
- [10] Liu X F, Guan Y L, Yang D Z, et al. Antibacterial action of chitosan and carboxymethylated chitosan. *Journal of Applied Polymer Science*, 2001, 79(7): 140

- 1324–1335
- [11] Ibrahim M, Tao Z, Hussain A, et al. Deciphering the role of Burkholderia cenocepacia membrane proteins in antimicrobial properties of chitosan. *Archives of Microbiology*, 2014, 196(1): 9–16
- [12] Young D H, Köhle H, Kauss H. Effect of chitosan on membrane permeability of suspension-cultured glycine max and phaseolus vulgaris cells. *Plant Physiology*, 1982, 70(5): 1449–1454
- [13] Dai J, Ren F L, Tao C Y. Adsorption behavior of Fe (II) and Fe(III) ions on thiourea cross-linked chitosan with Fe(III) as template. *Molecules*, 2012, 17(4): 4388–4399
- [14] Wan M W, Petrisor I G, Lai H T, et al. Copper adsorption through chitosan immobilized on sand to demonstrate the feasibility for in situ soil decontamination. *Carbohydrate Polymers*, 2004, 55(3): 249–254
- [15] Zhang L, Yang S, Han T, et al. Improvement of Ag (I) adsorption onto chitosan/triethanolamine composite sorbent by an ion-imprinted technology. *Applied Surface Science*, 2012, 263: 696–703
- [16] Dambies L, Guimon C, Yiacoumi S, et al. Characterization of metal ion interactions with chitosan by X-ray photoelectron spectroscopy. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2001, 177(2): 203–214
- [17] Geng B, Jin Z, Li T, et al. Kinetics of hexavalent chromium removal from water by chitosan-Fe<sup>0</sup> nanoparticles. *Chemosphere*, 2009, 75(6): 825–830
- [18] Fan Y, Ai Z, Zhang L. Design of an electro-Fenton system with a novel sandwich film cathode for wastewater treatment. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 176(1): 678–684
- [19] Migneault I, Dartiguenave C, Bertrand M J, et al. Glutaraldehyde: behavior in aqueous solution, reaction with proteins, and application to enzyme cross-linking. *Biotechniques*, 2004, 37(5): 790–806
- [20] Tao H C, Liang M, Li W, et al. Removal of copper from aqueous solution by electrodeposition in cathode chamber of microbial fuel cell. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 189(1): 186–192
- [21] Tao H C, Lei T, Shi G, et al. Removal of heavy metals from fly ash leachate using combined bioelectrochemical systems and electrolysis. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 264: 1–7