

# The Influence of Duplex Surface Modification on Carbon Fiber and Microorganisms Immobilization Effects

Yan-ling Bao, Guang-ze Dai\*, Chun-jiang Yan, Mei-xia Li, Zheng-shuai Niu, Peng Xie

School of Materials Science and Engineering, Southwest Jiaotong University, Chengdu, China

Email: g.dai@163.com

**Abstract:** In this paper, by using PAN-based carbon fiber (CF) with different modifications as biofilm carriers, duplex modification consisted of surface oxidation and metalion-adsorption was proved to be the best method of surface treatment for CF carrier. CF surface characteristics represented by laser confocal microscopy (LCM), X-ray photoelectron spectrum (XPS) and the degree of moisture, and analysis of immobilization of microorganisms shows that increasing surface hydrophilicity and roughness is good for biofilm formation, the O=C=O group on CF surface is helpful in enhance the adhesion strength of microorganisms, and metalions adsorbed on CF surface may enhance the immobilization strength of microorganisms by connecting electronegative oxygen groups on CF surface and extracellular polymeric substances (EPS) which is also electronegative.

**Keywords:** carbon fiber; duplex surface modification; microorganisms immobilization

## 碳纤维复合表面改性对水中微生物固着性能的影响

包艳玲, 戴光泽\*, 闫春江, 李美霞, 牛正帅, 谢鹏

西南交通大学材料科学与工程学院, 四川成都, 中国, 610031

Email: g.dai@163.com

**摘要:** 通过对高强型聚丙烯腈基碳纤维的液相氧化与金属阳离子吸附的复合表面改性, 发现经复合改性的碳纤维对水中微生物固着性能更好。用激光共聚焦显微镜、X射线光电子能谱、平衡含水率等对改性前后碳纤维的表面形貌、含氧官能团和亲水性等表面特性进行了表征, 并结合挂膜率、残余挂膜率和化学需氧量去除率的测定, 分析了影响碳纤维微生物固着的主要因素。结果表明: 经液相氧化后, 碳纤维表面亲水性与粗糙度的提高有助于微生物固着且固着量增加; 羧基含量的增加有助于提高微生物的固着强度; 经复合表面改性后, 阳离子对碳纤维表面负电性含氧官能团和微生物胞外多聚物的桥接作用可提高微生物的固着强度, 从而提高碳纤维对于水中微生物的固着能力。

**关键词:** 碳纤维; 复合表面改性; 微生物固着

### 1 引言

生物膜法污水处理技术以其高效低耗等优点, 在污水处理领域得到了广泛的应用, 其中新型生物膜载体材料的研发与改良是该技术发展的关键因素。日本学者小岛昭等人的早期研究表明, 碳纤维可使大量微生物快速粘附至其表面, 其生物相容性与传统载体材料相比有较明显的优势, 是极有发展前景的环境功能材料。微生物粘附至载体表面是生物膜形成的基础, 且材料表面特性(如表面能、化学组成、亲水性、负电性和粗糙度等)对细菌或细胞在其表面的粘附性能

资助信息: 国家自然科学基金资助项目(50572092); 2008年度聘请外籍教师教育部重点项目(教育部教外司专[2008]271号); 2009年度聘请外籍教师学校普通项目(教外专函[2009]45号)。

有很大程度的影响<sup>[1]</sup>。国内马兆坤等人<sup>[2-3]</sup>已通过碳纤维的表面氧化改性, 对碳纤维表面亲水性及含氧官能团等对微生物固着性能的影响做出了评价, 这对新型碳纤维载体的制备有一定的实际意义。但是仍有以下两个问题值得关注: 首先, 碳纤维载体经氧化后虽能提高其亲水性, 但含氧官能团的增加使其表面呈现较强的负电性, 而微生物胞外聚合物(EPS)在中性pH环境下表面也呈负电性<sup>[4]</sup>, 它们间的排斥作用限制了碳纤维表面微生物亲和性的进一步提高; 其次, 虽然可用水剪切力作用下碳纤维表面生物膜的脱落情况反应微生物在碳纤维表面固着力的大小, 但由于固着在碳纤维束表面的微生物形状不规则, 很难对其表面施加均匀的流动剪切力, 故不能准确表征微生物在炭纤

维表面粘附强度的大小。

本文以高强型聚丙烯腈基碳纤维 (PAN-CF, T300) 为研究对象, 分组对其进行了硝酸液相氧化和金属阳离子吸附的复合表面改性, 通过挂膜对比试验等多种手段探讨了影响碳纤维挂膜效果的因素, 并对表面处理后碳纤维载体的挂膜性能做出了评价。其中的创新点有: 第一, 结合金属阳离子吸附的复合表面改性方法进一步提高液相氧化后碳纤维的挂膜性能; 第二, 本文首次通过测定超声振荡后已挂膜碳纤维的残余挂膜率来表征微生物在其表面的粘附强度, 在作用力的均匀程度方面明显优于流动剪切力法。

## 2 实验部分

### 2.1 实验仪器与材料

实验仪器有日本 KEYENCE 激光共聚焦显微镜 (VK-9710)、英国 KRATOS 产 X-光电子能谱仪 (XSAM800)、昆山超声仪器公司数控超声仪 (KQ-100DB)、成都电烘箱厂远红外辐射恒温烘箱 (H6305)、常州国华数显恒温水浴锅 (HH-4)、上海精科上皿电子天平 (JA5003)、中山日盛小型曝气泵 (RS-180) 等。实验材料有兰州炭素纤维厂生产的 PAN 基高强型碳纤维 (T300)、取自成都市三瓦窑污水处理厂曝气池的经实验室自行驯化而成的富含微生物的活性污泥。实验所用化学试剂均为分析纯。

### 2.2 碳纤维表面改性与表征

将碳纤维去除表面环氧树脂上浆剂, 用蒸馏水冲洗后烘干备用, 称为碳纤维原样, 用 CF-0 表示; 将 CF-0 浸入浓硝酸恒温沸水浴加热后取出, 用蒸馏水反复冲洗至中性后烘干, 用 CF-1 表示; 将 CF-1 分别浸入  $\text{CaCl}_2$  溶液和  $\text{FeCl}_3$  溶液中, 取出后用蒸馏水清洗干净并烘干, 分别用 CF-2 和 CF-3 表示。

碳纤维表面官能团采用 X 射线光电子能谱 (XPS) 测试。表面形貌用激光共聚焦显微镜 (LCM) 观察分析。亲水性用平衡含水率<sup>[5]</sup>表示。

### 2.3 碳纤维挂膜率及残余挂膜率的测定

将经不同表面处理的碳纤维分别放入烘箱 120℃ 恒温干燥 4 小时, 移入下部装有硅胶的干燥器中冷却后迅速取出称重, 记为  $W_0$ , 并置于实验室曝气池中连续曝气挂膜 24 小时, 取出再次烘干称重  $W_1$ 。挂膜率的计算方法为:

$$\text{挂膜率} = (W_1 - W_0) / W_0 \times 100\%$$

将干燥并称重后的碳纤维置于实验室曝气池中连续曝气挂膜 24 小时, 取出浸入标准 PBS 缓冲液中并置入超声仪 40W 超声振荡后再次烘干称重  $W_2$ 。残余挂膜率的计算方法为:

$$\text{残余挂膜率} = (W_2 - W_0) / W_0 \times 100\%$$

挂膜率与残余挂膜率用于表征碳纤维表面的微生物固着性能, 其中微生物固着量由挂膜率表征, 微生物在碳纤维表面的固着强度由残余挂膜率表征。

## 2.4 污水化学需氧量 (COD) 去除率的测定

等量的经不同表面处理的碳纤维置于实验室曝气池中 25℃ 恒温连续曝气挂膜 24 小时, 取出分别置入等量的污水中 25℃ 恒温曝气 24 小时, 测定曝气前后污水的  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  值并计算生物膜的 COD 的去除效率。

## 3 实验结果与讨论

### 3.1 碳纤维表面形貌表征

用激光共聚焦显微镜观察碳纤维的表面形貌并得出相对应的 3D 形貌, 如图 1 所示, 其中 a 与 b 为 CF-0 的表面形貌, c 与 d 为 CF-1 的表面形貌。观察图 1 可知, 碳纤维原样表面平行分布微小沟槽, 沟槽较平滑且深度均匀; 经硝酸液相氧化后一些沟槽明显加深, 沟槽深度均匀性下降, 且槽棱较原样尖锐, 粗糙度增加。

碳纤维表面的氧化过程可认为是石墨微晶的刻蚀过程。刻蚀后表面裸露的活性碳原子增多、粗糙度增加, 对微生物的固着有一定的积极作用。其原因有二: 首先, 活性碳原子反应性高, 容易富集水中养分, 可促进微生物固着; 其次, 氧化后表面粗糙, 比表面积增大, 提高了微生物在其表面的固着面积<sup>[6]</sup>。

### 3.2 碳纤维表面官能团的 XPS 分析及挂膜效果比较

硝酸氧化前后碳纤维 XPS 的  $\text{C1s}$  分峰图谱如图 2 所示。本文对碳纤维表面处理前后表面官能团、亲水性、挂膜性能进行了表征, 各指标如表 1 所示。其中微生物在碳纤维表面的粘附强度由已挂膜碳纤维超声振荡后的残余挂膜率表征。在超声振荡过程中, 固着在碳纤维表面的微生物中粘附强度低的受力脱落, 粘附强度高的仍固着在碳纤维表面。所以超声后碳纤维表面残留的生物量越多, 微生物在其表面的粘附强度越高。

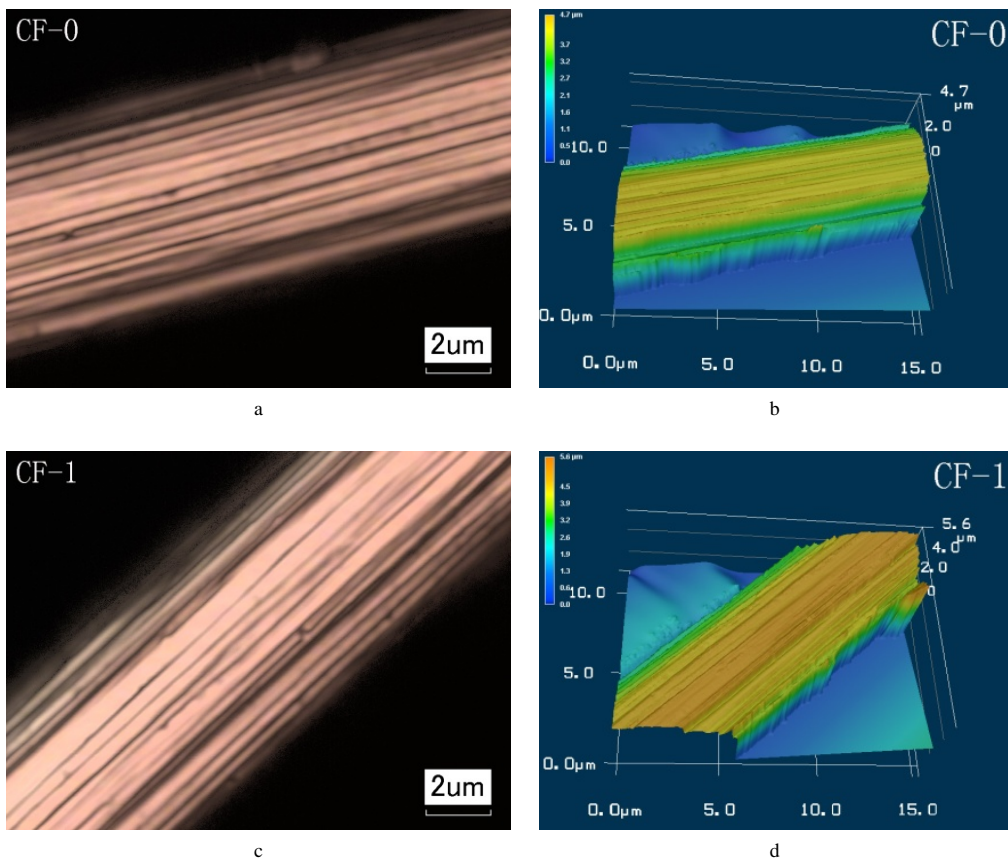


Figure 1. LCM photographs of two kinds of carbon fibers  
图 1. 硝酸液相氧化前后碳纤维表面形貌

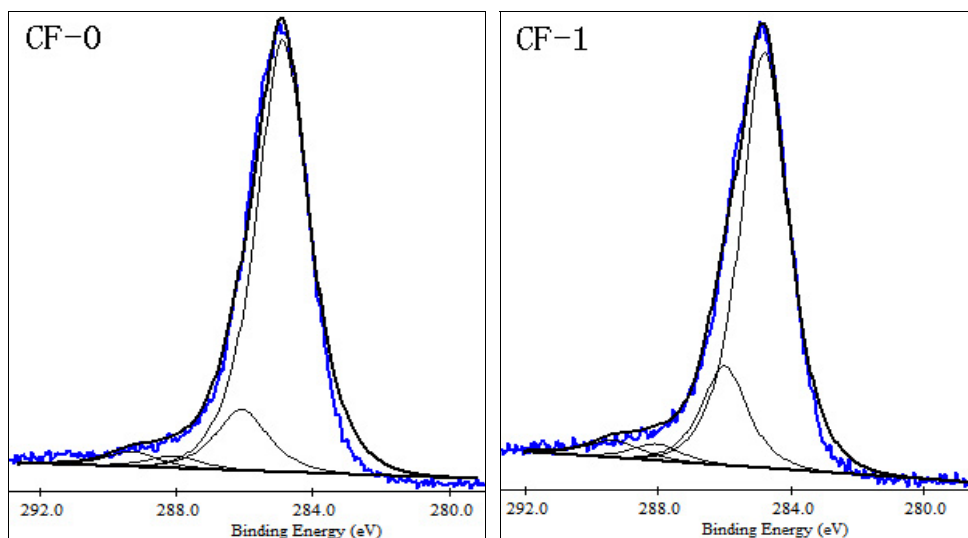


Figure 2. C1s XPS spectra of two kinds of carbon fibers  
图 2. 硝酸氧化前后碳纤维 C1s 分峰谱图

对表 1 分析可知，经硝酸液相氧化后，碳纤维表面含氧官能团增多、平衡含水率增大，其挂膜率和残

余挂膜率也随之提高。这可能是由于亲水性的提高使得微生物更容易扩散至碳纤维表面且分布更均匀，与碳纤维表面接触也更加充分，从而提高了碳纤维的微生物固着量。其次，由于羧基形成的氢键是影响粘附

强度的重要因素<sup>[7]</sup>，硝酸氧化后碳纤维表面 O-C=O 基团含量的增加提高了其微生物固着强度。所以硝酸氧化后碳纤维微生物固着能力的提高是以上两点共同作用的结果。

Table 1. The data of XPS-C1s and microorganisms immobilization of carbon fibers

表 1. CF 表面性能与挂膜率

编号	表面官能团含量/%				含氧官能团 总量	平衡含水率 /%	挂膜率/%	残余挂膜率 /%
	C-C	C-O	C=O	O-C=O				
CF-0	83.26	11.39	2.45	2.90	16.74	1.20	117.1	9.3
CF-1	75.87	17.26	3.19	3.68	24.13	6.13	227.0	33.0
CF-2	—	—	—	—	—	6.07	229.6	38.9
CF-3	—	—	—	—	—	6.11	267.9	43.6

硝酸氧化后的碳纤维经过  $\text{CaCl}_2$  溶液和  $\text{FeCl}_3$  溶液处理，其平衡含水率虽有极少量的下降，但其挂膜率与残余挂膜率均有一定程度的提高，经  $\text{Fe}^{3+}$  处理的效果尤为突出。产生该结果的原因如下：首先，碳纤维经硝酸氧化后由于含氧官能团的生成使得其表面呈负电性，用  $\text{CaCl}_2$  溶液和  $\text{FeCl}_3$  溶液浸泡时，由于异种电荷的吸引，溶液中的金属阳离子被吸附至碳纤维表面。其次，细菌 EPS 中显负电性的配合基（如羧基、磷酸基、酰胺基等）可与金属阳离子发生表面络合反应，主要是氮、氧、磷等配位原子与金属离子配位络合，且 EPS 中的离子团（如硫酸根、磷酸根等）可与金属阳离子成键<sup>[8]</sup>。这样，已吸附在碳纤维表面的金属阳离子就在碳纤维对微生物的固着过程起了桥接作用，提高了固着强度，从而提高了碳纤维的微生物固着性能。

经不同表面处理的碳纤维曝气挂膜后的照片如图 3 所示。图 a、b、c 分别为 CF-0、CF-1 和 CF-3 挂膜的照片，可明显看出 CF-3 的微生物固着量最大，CF-1

与 CF-0 次之。综合表 1 可以说明硝酸液相氧化与金属离子吸附相结合的表面处理进一步提高了碳纤维载体的生物相容性与微生物固着能力。

### 3.3 污水 COD 去除率对比分析

传统活性污泥法、以及以 CF-0、CF-1、CF-3 为载体的生物膜法的污水处理效果用处理前后污水的 COD 去除率表征，具体数据如表 2 所示。

表 2 数据表明，生物膜法污水处理效果普遍优于传统活性污泥法，且生物膜法中以硝酸液相氧化结合金属离子吸附的复合表面改性后的碳纤维为载体的生物膜法效果明显优于未经表面处理的碳纤维和只经硝酸液相氧化改性的碳纤维。由于生物膜法中污水的处理效果主要由微生物在载体表面的固着性能（包括固着量和固着强度）决定，所以表 2 中 COD 去除率数据表明，硝酸液相氧化与铁离子吸附的复合表面改性是提高碳纤维载体微生物固着性能的优良表面改性方法，在生物膜法污水处理方面比较大的发展前景。



Figure 3. Photographs of three kinds of carbon fibers immobilized with microorganisms

图 3. 碳纤维挂膜对比照片

Table 2. COD removals of different kinds of water treatments  
表 2. 不同处理方法的 COD 去除率

污水处理方法	传统活性污泥法	生物膜法		
		CF-0	CF-1	CF-3
处理前 COD 值/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	452	452	452	452
处理后 COD 值/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	389	366	351	340
COD 去除率/%	13.49	19.03	22.35	24.78

## 4 结论

- (1) 经硝酸液相氧化表面处理后, 碳纤维表面亲水性 与表面粗糙度的提高有助于微生物固着且固着量 增加, 而碳纤维表面 O-C=O 基团含量的增加是提高其表面微生物固着强度的主要因素。
- (2) 经复合表面处理后, 金属阳离子在碳纤维表面负 电性含氧官能团和微生物 EPS 间的桥接作用可提 高微生物在碳纤维表面的固着强度, 从而进一步 提高碳纤维对于水中微生物的固着能力。
- (3) 对于硝酸液相氧化结合金属阳离子吸附的复合表 面改性, 吸附铁离子的处理效果相对于吸附钙离 子要好, 具体原因还有待进一步研究。
- (4) 以高模聚丙烯腈基碳纤维为载体的生物膜污水处 理方法是可行的, 其效果明显优于传统活性污泥 法。硝酸液相氧化与铁离子吸附的复合表面改性 是提高碳纤维载体微生物固着性能的优良表面改 性方法, 在生物膜法污水处理方面有比较大的发 展前景。

## 5 致谢

感谢教育部 2009 年度聘请外籍教师项目《碳纤维 固着活性污泥中的表面与界面问题研究》、教育部 2008 年度聘请外籍教师重点项目《微生物亲和型碳纤 维的制备、固着机理及可控性研究》、2007 年度四川 省学术和技术带头人培养基金项目《碳纤维在生物膜 污水处理中的应用》等的资助。

## References (参考文献)

- [1] Jin Ho Lee, Sang Jin Lee, Gilson Khang, et al.. The Effect of Fluid Shear Stress on Endothelial Cell Adhesiveness to Polymer Surfaces with Wettability Gradient [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2000, 230(1): 84-90.
- [2] MA Zao-kun, LIU Jie. Effect of surface oxygenic functional groups of modified carbon fibres on immobilization of denitrifying bacterium [J]. *Journal of Functional Materials*, 2003, 34(5): 592-594 (Ch).  
马兆昆, 刘杰. 改性碳纤维及表面含氧官能团对反硝化菌固着化的影响[J]. *功能材料*, 2003, 34(5): 592-594.
- [3] MA Zhaokun, LIU Jie. Effect of surface characteristics of carbon fiber on immobilization of facultative and anaerobic aerobes [J]. *Chinese Journal of Materials Research*, 2004, 18(1): 60-65.  
马兆昆, 刘杰. 碳纤维表面特性对兼性及厌氧微生物固着的影响[J]. *材料研究学报*, 2004, 18(1): 60-65.
- [4] XU Hong-liang, WU Xiao-ying, ZHENG Ping. Effect of Extracellular Polymer Substances on Wastewater Treatment [J]. *Environmental Science and Technology*, 2005, 28(S1): 121-122 (Ch).  
徐洪亮, 武小鹰, 郑平. 胞外多聚物及其对废水生物处理的影响[J]. *环境科学与技术*, 2005, 28(增): 121-122.
- [5] CEN Zhen-zhang, DAI Guang-ze, DONG Li-xin, et al.. Researches on the Influence of Carbon Fiber Surface-treatment on Biofilm [J]. *Journal of Chongqing Institute of Technology (Natural Science Edition)*, 2007, 21(5): 18-20 (Ch).  
岑贞章, 戴光泽, 董立新等. 表面处理对碳纤维挂膜性能的影响研究[J]. *重庆工学院学报(自然科学版)*, 2007, 21(5): 18-20.
- [6] LIU Cun-ping<sup>1</sup>, DAI Guang-ze<sup>1</sup>, CEN Zhen-zhang, et al.. Influence of Carbon Fiber Modification with Anodic Oxidation on Activated Sludge Immobilization Behavior [J]. *Development and Application of Materials*, 2007, 22(5): 32-35 (Ch).  
刘存平, 戴光泽, 岑贞章等. 碳纤维阳极氧化对活性污泥固着性能的影响[J]. *材料开发与应用*, 2007, 22(5): 32-35.
- [7] Tanaka J, Ishikawa K, Yatani H, et al.. Correlation of Dentin Bond Durability with Water Absorption of Bonding Layer [J]. *Dental Materials Journal*, 1999, 18(1): 11-18.
- [8] NI Bing-jie, XU De-qian, LIU Shao-gen. Extracellular Polymeric Substance(EPS)and Its Influence on Properties of Activated Sludge [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 29(3): 108-110 (Ch).  
倪丙杰, 徐得潜, 刘绍根. 污泥性质的重要影响物质—胞外聚合物(EPS)[J]. *环境科学与技术*, 2006, 29(3): 108-110.