

# 高压脉冲电场结合炭黑复合涂层对硅藻活性的影响研究

孙玉营, 吴进怡, 柴柯, 闫小宇

(海南大学材料与化工学院 热带岛屿资源先进材料教育部重点实验室, 海南 海口 570228)



柴柯

**摘要:** 随着环境管制条例增多以及社会对传统有毒防污涂料安全问题的关注, 研究环保海洋生物防污方法迫在眉睫。采用 TTC-脱氢酶活性测试来表征高压脉冲电场 (HPEF) 结合炭黑环氧防腐复合涂层的防污性能。采用 SEM 观察分析炭黑复合涂层上的硅藻经脉冲电场处理前后的微观结构和形貌特征。经 HPEF 处理后舟形藻和海链藻细胞出现凹陷、破裂及有机质溢出, 说明 HPEF 杀藻可采用“电穿孔”理论解释。在通电时间 10 min、频率为 23.15 kHz、占空比为 0.5、电压为 19 kV 条件下, 硅藻的失活率达到最大。在炭黑复合涂层上的海链藻最大失活率为 89.2%, 舟形藻最大失活率为 92.1%。适量的炭黑可以增强环氧树脂的力学性能。炭黑复合涂层的力学性能取决于炭黑的添加量, 当炭黑添加量为 0.3% 时可以得到综合力学性能较好的复合涂层。

**关键词:** 炭黑; 高压脉冲电场; 杀藻性能; 力学性能; 环氧防腐涂料

**中图分类号:** TQ637 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2017)04-0301-06

## The Effect of High Voltage Pulse Electric Field on Inactivation of Diatom Attached to Carbon Black Composite Epoxy Coating in Marine Environment

SUN Yuying, WU Jinyi, CHAI Ke, YAN Xiaoyu

(Key Laboratory of Ministry of Education for Advanced Materials in Tropical Island Resources, Material and Chemical Engineering College, Hainan University, Haikou 570228, China)

**Abstract:** With increasing restrictions of environmental regulations and safety concerns over traditional poisonous coatings, it is highly desirable to develop a new green method for anti-biofouling in marine environment. In this paper, a green method that is high voltage pulse electric field (HPEF) combined with carbon black composite coating was introduced to inhibit the adhesion of diatom. Results are presented from diatom inactivation assays on the composite coating upon applications of HPEF. Diatom on the composite coating surfaces was visualized using SEM for exploring the mechanism of why HPEF inhibit the adhesion of diatom. Using pulses of 10 min in duration, 23.15 kHz in frequency, 0.5 in duty cycle and 19 kV in pulse amplitude, diatom inactivation rate reached the maximum. The largest inactivation rate of thalassiosira was 89.2%. The maximum inactivation rate of navicular was 92.1%. Furthermore, we find that carbon black could increase the mechanical properties of epoxy resin, and the optimum content of carbon black was 0.3%.

**Key words:** carbon black; high voltage pulse electric field; diatom inactivation performance; mechanical properties; epoxy anticorrosive coating

### 1 前言

随着海洋作业的日益深入, 各种船舶和海洋设施的防护变得尤为重要<sup>[1,2]</sup>。海洋生物污损是一个全球性的经济问题, 会导致重大的物质损失和经济损失。在海洋环境下, 微观藻类暂时或永久地附着在基体上是海洋生物污损的重要组成部分<sup>[3]</sup>。微观藻类的附着为宏观海洋生物如藤壶、牡蛎等提供了食物。因此, 杀死附着的微观

收稿日期: 2016-08-30

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51261006, 51161007, 50761004)

第一作者: 孙玉营, 女, 1991 年生, 硕士

通讯作者: 柴柯, 男, 1972 年生, 讲师, Email: chaik888@sina.com

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2017.04.08

藻类对防止生物污损来说极为重要。大多数微观藻类并不容易附着,只有硅藻极易附着。所以如何抑制附着的硅藻是一个急需解决的难题。在过去的十几年里,防污涂料的应用已成为全世界公认的防止海洋设施免受生物污损的有效方法并被大力发展<sup>[4]</sup>。然而这些海洋防污涂料由于使用有毒的化学物质或重金属离子会产生二次污染物,造成海洋生态环境的破坏。随着环境法规的增多和对海洋环境安全越来越多的关注,无污染的电脉冲(PEF)结合导电涂层作为一种很有发展前景的防污技术受到了广泛关注。高压脉冲电场(HPEF)技术在食品非热加工领域的应用已经十分广泛<sup>[5-8]</sup>。人们普遍认为其使微生物失活的主要原理是细胞膜电穿孔<sup>[9,10]</sup>。在电脉冲的作用下,细胞膜出现一些微孔,导致细胞可逆或不可逆地损伤及死亡<sup>[11]</sup>。高压脉冲电场短脉冲处理可以摧毁细胞膜<sup>[12]</sup>。脉冲电场被广泛应用于食品灭菌<sup>[13-16]</sup>。例如高压脉冲电场和紫外线照射等非热技术结合成功地为果汁灭菌<sup>[17,18]</sup>。虽然 HPEF 用于食品灭菌的研究已经取得很大进展,然而这一技术在海洋防污和防腐领域未见报道。炭黑由于其热电性好且来源广泛、价格低廉,是最常用的导电填料,其体积电阻率约为  $0.1 \Omega \cdot \text{cm}$ 。炭黑填充环氧树脂导电复合材料因其力学性能、耐热性能和粘接性能优异,已运用于导电胶粘剂、弯曲传感材料、光电设备等多个领域。本文结合高压脉冲技术与炭黑复合涂层探讨 HPEF 在海洋领域应用的可行性,考察电压、频率及占空比对杀藻效果的影响,通过掺杂不同含量的炭黑得到具有不同力学性能的复合涂层,从而选择综合力学性能最佳的复合涂层。

## 2 实验

实验选择的衬底为有机玻璃板( $100 \text{ mm} \times 50 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$ ),参照 GB/T 9271-2008 采用超声波清洗机对衬底进行清洗。取炭黑研磨后按 0.1 wt%、0.3 wt%、0.5 wt%、0.7 wt%、0.9 wt% 与环氧防腐涂料充分混合,用恒温磁力搅拌器在室温下搅拌 20 min,静置 30 min,涂布于有机玻璃板和马口铁( $120 \text{ mm} \times 50 \text{ mm} \times 0.3 \text{ mm}$ )后室温静置晾干 7 d。用于力学性能实验的马口铁样品的涂层厚度遵循 GB/T 12452.2-2008,有机玻璃板涂层厚度需达到  $300 \sim 350 \mu\text{m}$ 。采用数字测厚仪测试复合涂层厚度。

实验所用的单细胞硅藻由海南大学海洋学院藻种实验室提供,海链藻(*Thalassiosira*)和舟形藻(*Navicula*)的培养基采用浙江 3 号培养基<sup>[19]</sup>,按照配方称取试剂,于容量瓶中定容,混匀分装灭菌,待其冷却后接种对数生长期的藻种。培养温度  $20 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ 、光照强度为  $1600 \text{ lx}$ 、

光照时间和无光照的时间比为  $14:10 \text{ h}$ 。待硅藻处于对数生长期,进行实验,尽可能取同龄藻作为实验藻种。

采用高压脉冲电源设备(DMC-200,大连鼎通科技发展有限公司),最高输出电压为  $40 \text{ kV}$ ,平行平板式电极,电极材料为铜,电极之间采用涂层样品连接(可替换),脉冲波形为方波,其中电压、频率和占空比可调。选取高压脉冲电场处理参数如下:电压 11, 13, 15, 17, 19 kV;频率 15.06, 17.16, 23.15, 32.05, 53.19 kHz;占空比 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9。

向 7 只具塞离心管中加入 2 mL Tris-HCl 缓冲液,1 mL 8%  $\text{Na}_2\text{S}$  溶液(新配),1 mL 2, 3, 5-氯化三苯基四氮唑(TTC)标准使用溶液,浓度分别为 0, 5, 10, 20, 40, 60, 80 mg/L;7 只离心管中的 TTC 含量分别为 0, 5, 10, 20, 40, 60, 80  $\mu\text{g}$ 。将 7 只具塞离心管振荡摇匀,置于  $32 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$  恒温水浴中发色 5 min,各管分别加入 4 mL 丙酮和 5 mL 石油醚,振荡,提取 TF,稳定 5 min,取上层有机溶液。在分光光度计上以石油醚为参比,487 nm 处比色。绘制标准曲线(如图 1)。

将藻液样品离心弃去上清液,加 Tris-HCl 缓冲液、TTC 混合均匀。取 5 mL 混合液加 0.5 mL 甲醛作为对照。将混合液和对照样放入  $28 \text{ }^\circ\text{C}$  恒温培养箱中培养 24 h,分别向混合藻液和对照样加入甲醛后离心去上清液,加入环己烷混合均匀, $28 \text{ }^\circ\text{C}$  恒温培养 10 min,离心取上清液,在 485 nm 处比色,记录吸光度值。

采用 TTC-脱氢酶活性测试高压脉冲电场处理下藻细胞的失活率计算公式见式(1)~(3):

$$\gamma_1 = \frac{M}{t \times V} \quad (1)$$

$$\gamma_2 = \frac{M}{t \times V} \quad (2)$$

$$P = \left(1 - \frac{\gamma_2}{\gamma_1}\right) \times 100\% \quad (3)$$

式中  $\gamma_1$ ——脉冲实验前的脱氢酶活性;

$\gamma_2$ ——脉冲电场实验后的脱氢酶活性;

$M$ ——藻液在 485 nm 处的吸光度值对应的 TF 含量;

$t$ ——发色时间;

$V$ ——实验藻液体积;

$P$ ——脉冲电场对藻样的抑制率。

采用 S4800 场发射扫描电子显微镜(Hitachi 公司)观察复合涂层表面的形貌,电子加速电压为  $5 \text{ kV}$ 。采用英国 Renishaw in Via Reflex 显微共聚激光拉曼光谱仪对复合涂层经高压脉冲电场作用前后的结构进行分析。实验在室温下进行,采用波长为 785 nm 的氩离子激光器作为入射光源,激光功率为  $300 \text{ mW}$ ,操作过程采用背散射配置,其束斑直径为  $1 \mu\text{m}$ ,扫描范围为  $50 \sim 2000 \text{ cm}^{-1}$ ,衰

减系数为 30%，对通电前后的涂层进行二次扫描检测并叠加。采用 Novocontrol GmbH 的 Concept 40 型宽频介电阻抗谱仪对复合涂层介电性能进行分析，频率范围为 0 ~ 107 Hz。

涂层的铅笔硬度依据 GB/T 6239-2006；涂层的冲击强度依据 GB/T 1732-1993；涂层的柔韧性依据 GB/T 1731-1993。

### 3 结果

#### 3.1 HPEF 参数变化对炭黑复合涂层上硅藻细胞活性的影响

##### 3.1.1 HPEF 参数变化对炭黑复合涂层上海链藻细胞活性的影响

图 1 为最佳实验条件下的标准曲线，表述了不同吸光度所对应的 1,3,5-三苯基甲膦 (TF) 含量，代入式 (3) 可得在不同高压脉冲电场参数处理条件下 HPEF 对炭黑复合涂层上海链藻细胞活性的影响 (如图 2)。在炭黑复合涂层上海链藻的失活率随电场参数变化表现出了一定的规律性。由图 2a 可见，在同一脉宽、频率及通电时间下，随着高压脉冲电场电压的升高，炭黑复合涂层上的海链藻的失活率显著增大，说明电压对海链藻的抑制效果十分显著，但是当电压超过 15 kV 时，藻细胞的失活率增幅变小。当电压达到 19 kV 时海链藻的失活率达到最大，为 89.2%。由图 2b 可见，在保持不变的电压、脉宽及处理时间条件下，随脉冲次数 (频率) 的增加，海链藻的失活率表现出先增大后略微减小的趋势。当频率为 23.15 kHz 时，海链藻的失活率达到最大。由图 2c 可以发现，随 HPEF 的占空比的升高，海链藻细胞失活率呈现出先增后减最后平稳的趋势。其中在脉冲频率和电压一定时，其占空比的改变意味着脉宽的变化，当占空比为 0.5 时海链藻的失活率达到最大值，说明在占空比为 0.5 时电场对海链藻的抑制效果最为明显。

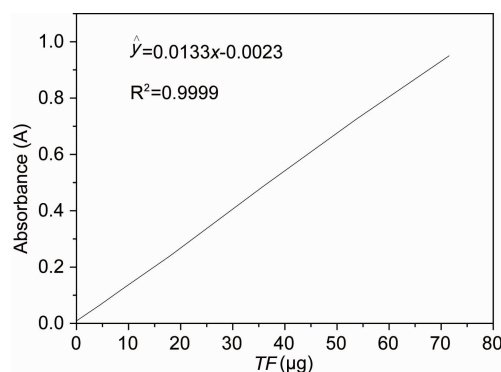


图 1 吸光度与 TF 含量的关系曲线

Fig. 1 Relationship between absorbance and TF content

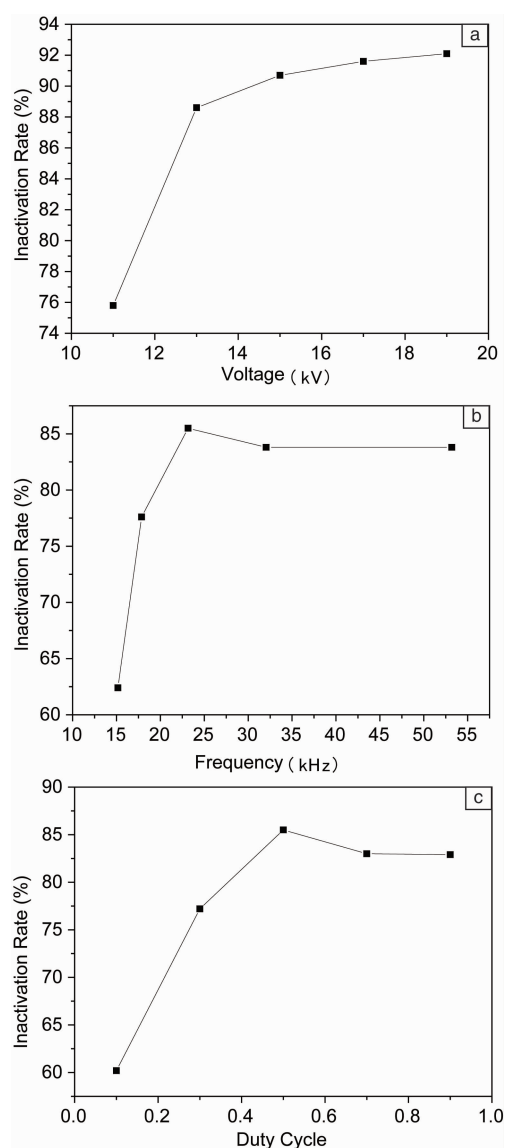


图 2 高压脉冲电场参数对炭黑复合涂层上海链藻失活的影响：(a) 电压、(b) 频率、(c) 占空比

Fig. 2 Effects of HPEF parameters on the inactivity rate of thalassiosira attached to carbon black composite coating: (a) voltage, (b) frequency and (c) duty cycle

##### 3.1.2 HPEF 参数变化对复合涂层上舟形藻细胞活性的影响

采用 TTC-脱氢酶活性测试表征炭黑复合涂层上，方波高压脉冲电场处理前后，底栖性硅藻舟形藻的细胞活性。实验结果表明，高压脉冲电场对舟形藻具有显著的抑制效果。高压脉冲电场的电压对涂层杀藻性能的影响如图 3a 所示，控制通电时间 10 min、占空比 0.5 和频率 23.15 kHz 的条件下，从图中可以看出舟形藻的失活率均随着电压的升高逐渐增大，当电压超过 15 kV 后趋向平衡。电压为 19 kV 时其失活率达最大，舟形藻的最大失

活率为 92.1%。处理条件为 10 min、占空比 0.5 和电压 15 kV, 及频率分别为 15.06、17.86、23.15、32.05 和 53.19 kHz 时, 从图 3b 可以发现藻细胞 TTC-脱氢酶活性测试的失活率前期随频率逐渐升高, 当频率超过 23.15 kHz 后略微降低并趋向平衡。炭黑复合涂层上的舟形藻细胞失活率在频率为 23.15 kHz 时达到最大值, 为 90.7%。在保持高压脉冲电场的电压、脉冲次数以及处理时间 10 min 固定不变的条件下, 不同的占空比下复合涂层对舟形藻细胞活性的影响见图 3c。从图中可以看出舟形藻的失活率随占空比的升高逐渐增大, 且占空比超过 0.5 后逐渐下降最终趋于平衡。占空比为 0.5 时 HPEF

对舟形藻活性影响最为显著, 达最高值 90.7%。

### 3.2 炭黑添加量对复合涂层力学性能的影响

图 4 为炭黑复合涂料在涂层厚度和风干时间为定值只改变炭黑含量情况下的力学性能曲线。从图 4 可以看出炭黑的添加明显增强了涂层的抗冲击性能和柔韧性。添加少量的炭黑对涂层硬度没有影响, 当炭黑含量超过 0.1% 后涂层硬度下降 (如图 4a)。从图 4b 看出, 随着炭黑含量的增加, 涂层的抗冲击性能由 17 kg·cm 增大到 20 kg·cm。但当炭黑含量超过 0.5%, 涂层的抗冲击性能反而下降; 炭黑含量超过 0.7% 后, 涂层的抗冲击性能不再下降。涂层柔韧性由不引起涂层破裂的最小棒轴直径表示, 直径越小涂层柔韧性越好。由图 4c 可看出,

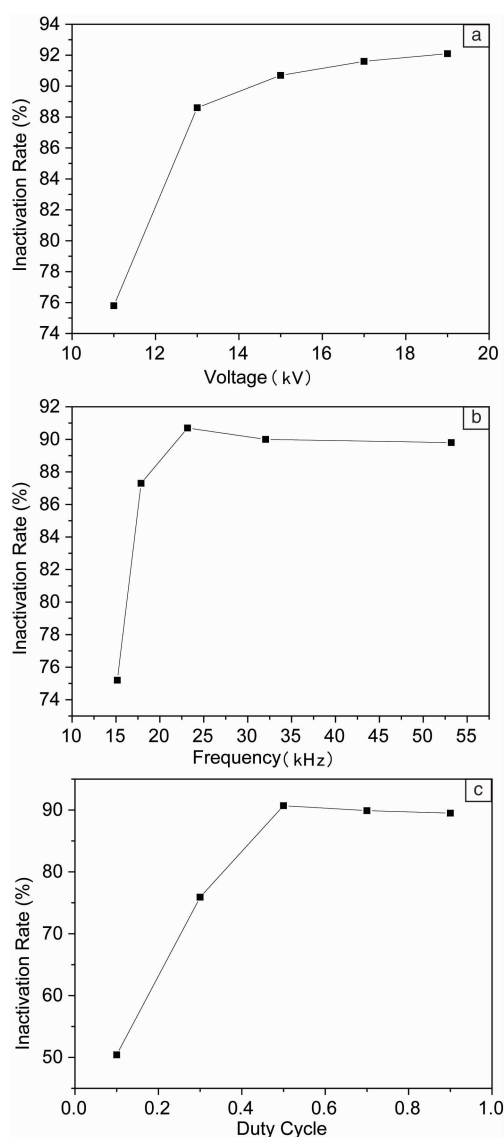


图 3 高压脉冲电场参数对炭黑复合涂层上舟形藻失活的影响: (a) 电压, (b) 频率, (c) 占空比

Fig. 3 Effects of HPEF parameters on the inactivity rate of navicula attached to carbon black composite coating: (a) voltage, (b) frequency and (c) duty cycle

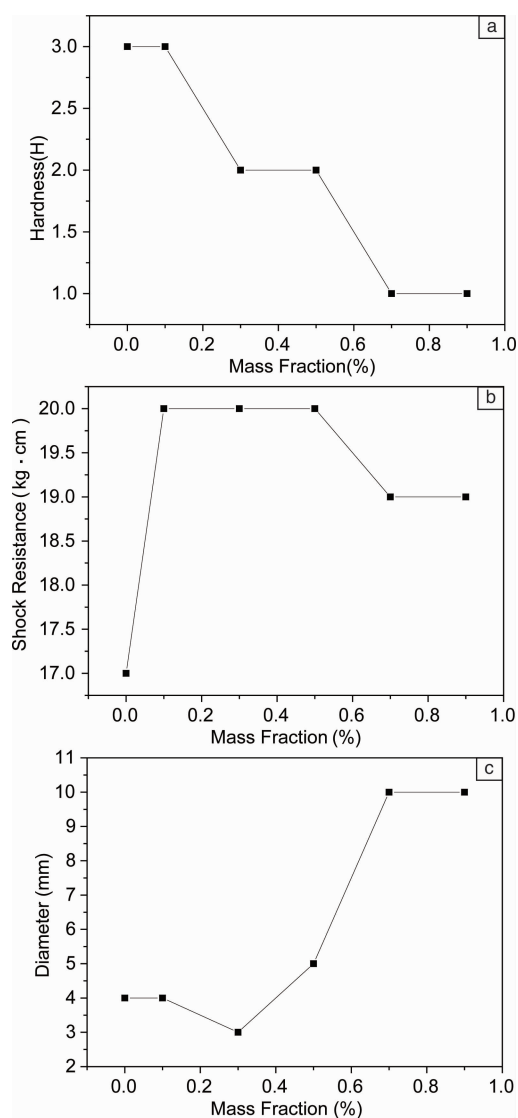


图 4 炭黑含量对复合涂层力学性能的影响: (a) 硬度, (b) 抗冲击性能, (c) 柔韧性

Fig. 4 Effects of carbon black content on physical properties of coatings: (a) hardness, (b) impact properties and (c) flexible



添加极少量炭黑时,涂层的柔韧性没有发生明显变化。添加适量的炭黑可以增强涂层的柔韧性且在炭黑含量为0.3%时得到最佳柔韧性。但炭黑含量超过0.3%后,涂层柔韧性急剧下降;添加的炭黑含量在0.5%以上时,复合涂层的柔韧性比环氧树脂差。炭黑含量达到0.7%后再继续增加炭黑含量,涂层的柔韧性趋于平稳。在实际应用中,优先考虑抗冲击性能和柔韧性,所以添加0.3%炭黑的复合涂料综合力学性能最佳。

## 4 讨论

### 4.1 HPEF 对炭黑复合涂层上硅藻的作用机理

在海洋环境中在微生物膜形成之后,海洋微藻的附着是海洋生物污损形成不可或缺的一个重要环节。实验结果表明高压脉冲电场对浮游形的海链藻和舟形藻都有显著的抑制效果,也表明高压脉冲电场参数如电压、频率和占空比对硅藻失活率有着非常明显的影响。图5为硅藻在高压脉冲电场处理前后所拍摄的 SEM 照片。从图5中可以明显看到经 HPEF 处理的海链藻的细胞膜上出现了孔洞,舟形藻的细胞膜已经呈碎片状。由此说明了 HPEF 使藻细胞失活的主要原理是电穿孔理论。高压脉冲电场在用于杀藻时,会形成一些亚损伤细胞,对硅藻的致死作用是由于脉冲电场对藻细胞的穿孔损伤积累所致<sup>[20-25]</sup>。当跨膜电位达到1 V时,细胞膜的完整性遭到破坏,细胞裂解。临界电位的改变由电场持续时间和电场参数及温度决定。炭黑作为导电填料可以均匀体系内的电压并增强细胞电场之间的相互作用,使细胞膜对外加电场和膜电位差的响应更加频繁、强烈。

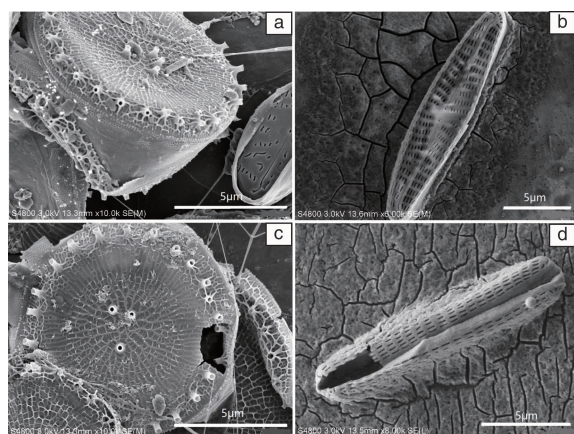


图5 高压脉冲电场处理前后硅藻的 SEM 照片:(a) 未处理的海链藻,(b) 未处理的舟形藻,(c) 处理后的海链藻,(d) 处理后的舟形藻

Fig. 5 SEM images of the diatom, (a) and (b) are not subjected to HPEF, (c) and (d) are from a slide subjected to HPEF: (a) and (c) thalassiosira, (b) and (d) navicula

高压脉冲电场参数电压对硅藻活性有着十分显著的抑制效果,结合 HPEF 不同电压对海链藻和舟形藻细胞活性的影响结果表明,在频率为23.15 kHz、占空比为0.5时,两种硅藻的失活率随电压增大而增大。当电压为19 kV时,两种藻的失活率均达到最大值。而且,两种硅藻的失活率在电压由11 kV升高到15 kV这一阶段急剧升高,电压超过15 kV后失活率增幅变小。高压脉冲频率对硅藻细胞活性有显著的抑制效果。保持电压15 kV、占空比0.5不变,电场频率由15.06 kHz增大到23.15 kHz,两种硅藻的失活率也随之增至最大值;继续增加电场频率,失活率反而降低。当通电时间和占空比一定时说明硅藻经过电场处理的有效时长固定不变,频率的增加就意味着脉冲次数的增加,也意味着脉宽的减少。不同脉宽的脉冲作用于细胞体内结构是不同的。脉宽大于20 μm时,高压脉冲电场作用于藻细胞膜等,而脉宽小于20 μm时电场则作用于细胞内的细胞质等有机体。谈亚芳等<sup>[26]</sup>研究不同波形参数的电脉冲对肿瘤细胞的电穿孔效应时有着相似实验结论。高压脉冲占空比对硅藻有着一定的抑制效果。在电压15 kV、频率23.15 kHz条件下,失活率随占空比的增加而增大;占空比增至0.5时,失活率达到最大值;继续增加占空比,失活率逐渐降低。实验结果表明;脉宽通过占空比的改变来调节。当脉冲次数和脉冲电压一定时,脉宽越大意味着有效通电时长越大,而且不同脉宽的脉冲电场会产生不一样的细胞生物效应。作用于细胞膜的脉宽主要是微秒和亚微秒级的脉冲,跨膜电压超过额定电压时,细胞膜产生不可逆的穿孔效应,致使藻细胞的死亡。实验过程中脉宽范围为4~36 μm。

结合 TTC-脱氢酶活性染色对经脉冲电场处理前后藻细胞活性进行表征对比发现脉冲电场对两种藻活性的抑制效果是十分显著,且两种藻的失活率并不相同,这是由于生物各异性造成的。但是其随着脉冲参数的变化规律还是一致的。

### 4.2 炭黑对复合涂层力学性能的影响机理

炭黑原生粒子表面由细小的石墨状晶体无规排列构成,结构粗糙,呈凹凸不平的原子台阶形貌<sup>[27]</sup>。炭黑粒子的表面粗糙度越大,炭黑粒子与环氧树脂之间的相互作用越强。原因是表面粗糙度越大的炭黑粒子棱角(活化点)越多,表面能越高,吸附环氧树脂的熵损失越小,与环氧树脂的物理和化学作用越强。由于与粗糙炭黑粒子表面紧密结合的环氧树脂链不易移动,因此当外力作用时,吸附在炭黑粒子表面的环氧树脂分子链滑动十分困难,分子链的应力松弛、分子链局部和粒子链的重新定向会消耗较多能量,能够延缓微裂纹产生,从而起到

增强复合涂层力学性能的作用<sup>[28]</sup>。但是加入过量炭黑,使得体系的粘度增大,炭黑无法均匀分散,则可能由于形成较多的孔隙而产生一些缺陷,使复合涂层的力学性能下降。

## 5 结 论

通过研究高压脉冲电场不同处理条件下对两种硅藻细胞活性的影响,采用 TTC-脱氢酶活性检测的方法,得到经过脉冲处理前后两种藻的细胞活性,算出藻细胞的失活率,发现高压脉冲电场对硅藻有着十分显著的抑制作用,其中,高压脉冲电场的电压、频率及占空比对两种硅藻细胞活性有着明显的抑制作用,都呈现出一定的规律性。硅藻失活率随电压增大而增大,当电压增加到 19 kV 时达到最大。而电压超过 15 kV 后继续增加,硅藻失活率的增幅不大。在炭黑复合涂层上的海链藻最大失活率为 89.2%,舟形藻最大失活率为 92.1%。此外,HPEF 对硅藻细胞活性的影响还依赖于频率和占空比,最佳频率和占空比分别为 23.15 kHz 和 0.5。添加适量的炭黑可以增强涂层的力学性能。炭黑的含量为 0.3% 时,可以得到综合力学性能最佳的复合涂层。

HPEF 结合炭黑复合涂层防污方法的优势在于其优异的防污效果和不产生二次污染的特点。因此,这一防污方法在海洋工业应用中有较大的潜力。

## 参考文献 References

- [1] Mei Y, Yao C, Li X. *Biofouling* [J], 2014, 30 (3): 313–22.
- [2] Lee F P. *Biofouling* [J], 2013, 29 (3): 295–305.
- [3] Schultz M P. *Biofouling* [J], 2011, 27 (1): 87–98.
- [4] Hasan J, Crawford R J, Ivanova E P. *Trends Biotechnol* [J], 2013, 31 (5): 295–304.
- [5] Pereira M, Ankjaergaard C. *Advances in Marine Antifouling Coatings and Technologies* [J], 2009, 240.
- [6] Dobretsov S, Dahms H U, Qian P Y. *Biofouling* [J], 2006, 22 (1–2): 43–54.
- [7] Jellali R. *Progress in Organic Coatings* [J], 2013, 76 (9): 1203–1214.
- [8] Inamdar D. *Thin Solid Films* [J], 2012, 520 (11): 3871–3877.
- [9] Aronsson K, Ronner U. *Innovative Food Sci Emerg Technol* [J], 2001, 2: 105–112.
- [10] Aronsson K, Ronner U. *Food Microb* [J], 2005, 99: 19–32.
- [11] Reyens K, Diels A M J, Michiels C W. *Int J Food Microb* [J], 2004, 93: 165–173.
- [12] Lee J S, Chang I S. *Process Biochemistry* [J], 2014, 49 (5): 858–862.
- [13] Kim J Y. *Desalination* [J], 2011, 283: 111–116.
- [14] Barsotti L. *Trends in Food Science & Technology* [J], 2001, 12 (3–4): 136–144.
- [15] Rodolfo Pérez-Roa M A, Rittschof D, Orihuela B, et al. *Biofouling* [J], 2008, 24 (3): 177–184.
- [16] Caminiti I M. *Innovative Food Science & Emerging Technologies* [J], 2011, 12 (2): 118–123.
- [17] Reyns K M F A, Diels A M J, Michiels C W. *International Journal of Food Microbiology* [J], 2004, 93 (2): 165–173.
- [18] Boussetta N. *Journal of Food Engineering* [J], 2013, 115 (2): 232–236.
- [19] Liang W Y. *Water Science and Technology* [J], 2011, 64 (1): 162–170.
- [20] Sano M B. *Bioelectrochemistry* [J], 2014, 100 (0): 69–79.
- [21] Drees K P, Abbaszadegan M, Maier R M. *Water Research* [J], 2003, 37 (10): 2291–2300.
- [22] El-Hag A H. *IEEE Transactions* [J], 2011, 10 (3): 133–138.
- [23] Valić B. *European Biophysics Journal* [J], 2003, 32 (6): 519–528.
- [24] Racyte J. *Carbon* [J], 2011, 49 (15): 5321–5328.
- [25] Duncan D R, Widholm J M. *Journal of Plant Physiology* [J], 2004, 161 (4): 397–403.
- [26] Tan Yafang (谈亚芳). *Thesis for Doctorate* (博士论文) [D]. Sichuan: University of Electronic Science and Technology of China, 2012.
- [27] Kohls D J, Beaucage G. *Current Opinion in Solid State and Materials Science* [J], 2002, 6 (1): 183–194.
- [28] Zhuang Qingping (庄清平). *Rubber Industry* (橡胶工业) [J], 2016.

(编辑 吴琛)