

微生物燃料电池碳基阳极材料的研究进展

刘远峰^{1,2)}, 张秀玲^{1,2)}, 李从举^{1,2)}✉

1) 北京市工业典型污染物资源化处理重点实验室, 北京 100083 2) 北京科技大学能源与环境工程学院, 北京 100083

✉通信作者, E-mail: congjuli@126.com

摘 要 微生物燃料电池(Microbial fuel cells, MFCs)是一种绿色能源技术,通过微生物的催化氧化代谢污水中的有机物同时产生电能,具有清洁环境和产电的双重优势,为可生物降解及可循环利用的废弃物转变成清洁能源提供了潜在的机会,在环境治理和能源利用方面表现出较好的应用前景。然而,目前相对较低的产电效率限制了 MFCs 的实际应用,其中阳极电极是产电微生物富集和传递电子的重要场所,与电池极化、电子导电性、生物相容性密切相关,是影响电池性能和运行成本的关键因素。碳纳米材料具有导电性好、比表面积大、孔隙率高、成本低等特点,被认为是微生物燃料电池重要的阳极材料,得到了广泛的研究和关注。本文主要从阳极电极种类、电极结构设计和电极材料改性等方面总结改善电极生物相容性、增加产电微生物附着量、提高反应活性位点的方法,并对提高产电性能的机理进行论述。最后对碳基电极材料进行展望,以期制备高电化学生活性的阳极材料提供理论指导。

关键词 微生物燃料电池; 阳极电极; 碳纳米材料; 电极改性; 生物相容性

分类号 TM911.45

Advances in carbon-based anode materials for microbial fuel cells

LIU Yuan-feng^{1,2)}, ZHANG Xiu-ling^{1,2)}, LI Cong-ju^{1,2)}✉

1) Key Laboratory of Resource-oriented Treatment of Industrial Pollutants, Beijing 100083, China

2) School of Energy and Environmental Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

✉ Corresponding author, E-mail: congjuli@126.com

ABSTRACT The overuse of resources and the frequent occurrence of environmental problems have necessitated the use of sustainable energy technologies. The microbial fuel cell (MFC) is a kind of green energy-generation technology that metabolizes the organic compounds in wastewater by the catalytic oxidation of microorganisms. This new technology provides the dual advantages of cleaning the environment and generating electricity. As MFCs can potentially convert biodegradable and recyclable wastes into clean energy, they are a promising application prospect in environmental treatment and energy utilization. However, the practical applicability of present-day MFCs is limited by their low power-generation efficiency. Anode electrodes can enrich the power generation and electron transfer of microorganisms, but require high polarization, electronic conductivity, and biological compatibility with the fuel cell. Broadly speaking, the anode electrode affects the performance and operating costs of an MFC. Commonly used carbon-based materials include graphite sheets, carbon cloths, carbon paper, and carbon felt. However, most of these materials are two-dimensional structures providing few attachment sites for microorganisms; other materials have few reactive sites, which limits their electrochemical reactive surface areas and slows the initiation of the MFC. Carbon nanomaterials have been extensively researched for their high electrical conductivity, large specific surface area, high porosity, and low cost. All of these properties are demanded in the anode materials of MFCs. This paper summarized and analyzed methods for improving the biological compatibility of electrodes, increasing the adhesion of electrically-

收稿日期: 2019-09-27

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51973015, 51503005, 21274006); 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(06500100); 北京市科技北京百名领军人才工程资助项目(Z161100004916168)

producing microorganisms, and improving the reactive activation sites. To this end, it discussed various types of anode electrodes, electrode structure designs, and electrode material modifications. A mechanism that improved the electricity generation performance was also discussed. Finally, carbon-based electrode materials might provide theoretical guidance for preparing anode materials with high electrochemical activity.

KEY WORDS microbial fuel cell; anode electrode; carbon nanomaterials; electrode modification; biocompatibility

随着资源的过度使用和环境问题的频繁发生,开发新的可持续性能能源技术迫在眉睫. 微生物燃料电池 (Microbial fuel cells, MFCs) 具有降解污水中的有机物同时产生电能的双重功能,受到研究者的广泛关注^[1],大多数的研究主要集中在 MFCs 处理有机废物方面. 作者利用 MFCs 技术处理直接大红模拟废水,同步降解染料废水并回收能源,连续运行 48 h 后,对直接大红的脱色率达到了 38.6%,输出功率为 $6.5 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-2}$ ^[2]. 利用 MFCs 处理含铜废水,研究表明阴极可以析出 Cu_2O ,最大输出功率为 $114.42 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-2}$ ^[3]. 通过改变电子受体探究 MFCs 的产电性能,能达到的最大输出功率为 $385 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-2}$ ^[4]. 尽管 MFCs 在废水处理领域具有一定的应用,但目前较低的产电性能限制了 MFCs 的扩大化应用,降低投入成本、提高产出效率是 MFCs 研究的重要方向. 阳极作为微生物的载体及电化学反应活性的位点,是影响 MFCs 产电性能的重要因素,设计具有生物相容性和高导电率的阳极材料对提高 MFCs 产电输出具有重要意义.

1 MFC 工作原理及碳基材料简介

典型的双室 MFCs 包括阳极室、阴极室,两室之间用质子膜进行分割,在阳极室主要进行微生物在电极上的附着生长、有机物的分解代谢、微生物-阳极间的电子传递, H^+ 通过质子交换膜到达阴极,电子通过外电路到达阴极,在阴极发生还原反应^[5],如图 1 所示,图中 PEM 表示质子交换膜,以葡萄糖为电子供体,氧气为电子受体,其反应如下:

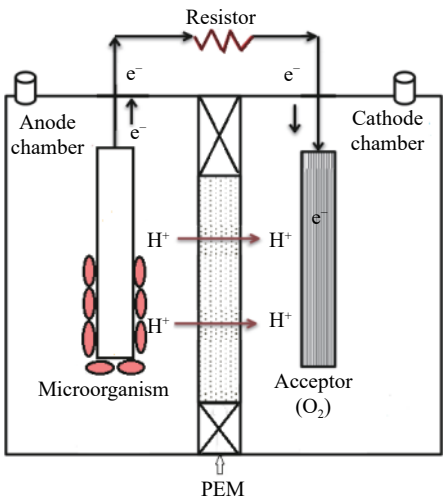


图 1 微生物燃料电池原理示意图

Fig.1 Schematic diagram of microbial fuel cell

阳极反应: $\text{CH}_3\text{COO}^- + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HCO}_3^- + 9\text{H}^+ + 8\text{e}^-$

阴极反应: $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$

碳基材料是应用最广泛的电极材料,常用的碳基材料有石墨片、碳布、碳纸及炭毡(图 2),它们具有较好的导电性和化学稳定性,但由于这些材料大部分是二维结构,能够为微生物提供的附着面积较小,且部分材料电化学反应活性位点有限,因而活性表面积受限,导致 MFCs 启动速度缓慢^[6]. 对碳材料进行改性,提高电极材料的比表面积,降低电极内阻,为胞外电子传递提供更多的附着位点,符合 MFCs 设计的需要,本文主要介绍了纳米碳基材料的合成和纳米材料修饰电极的方法,为提高 MFCs 的产电性能提供指导.

2 碳基电极材料合成与改性

对碳基电极进行改性主要是为了提高电极材



图 2 常用的碳基电极材料照片

Fig.2 Optical photograph of common carbon-based electrode material

料的表面积, 加快电子传递的速率, 降低电极的内阻^[7]. 目前对电极改性的方法有很多种, 本文主要从以下两方面来进行介绍, 碳基合成材料、碳基表面修饰材料. 其中, 碳基合成材料包括碳纳米管、石墨烯及其它合成碳基材料; 碳基表面修饰材料包括纳米金属离子修饰, 纳米导电聚合物修饰等.

2.1 碳基合成材料

碳基合成材料几乎全部由碳元素组成, 是以碳或石墨纤维为增强体合成的复合材料^[8], 该材料能改善碳材料二维结构的弊端, 增加材料的孔隙率, 提高电极的比表面积, 同时具有良好的生物相容性, 基于碳原子较强的亲和力, 使得材料具有良好的稳定性, 因而将碳基合成材料作为阳极的研究受到越来越多的关注.

2.1.1 碳纳米管及其复合材料

碳纳米管是碳的另一种同素异形体, 碳原子

像石墨一样呈六边形排列, 碳纳米管可以看作是由一层或者多层石墨烯片层卷曲而成, 因而被称为单层碳纳米管或多层碳纳米管^[9]. 碳纳米管自发现以来, 由于其比较大的表面积、良好的机械强度和延展性、优良的稳定性和导电性, 成为最有潜力的电极材料之一. Zhang 等^[10]通过吸附过滤的方法在阳极生物膜上掺杂碳纳米管, 该复合生物膜具有良好的导电性能, 碳纳米管的结构能够加快电子传递的速率及加快基质分散到生物膜上, 且输出功率密度较未掺杂碳纳米管 MFCs 提高了 46.2%. 掺杂碳纳米管后微生物在活性炭电极上的生长状况如图 3 所示(ACA: 活性炭阳极), 说明碳纳米管起到类似纳米导线的作用, 极大的提高了电子传递效率, 且纳米结构改善了产电微生物的附着量.

Ma 等^[11]采用碳纳米管包覆海绵合成了大孔

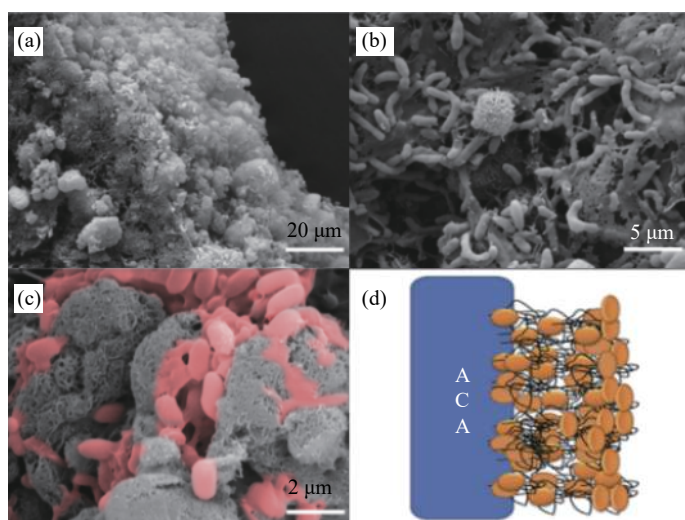


图 3 微生物附着掺杂碳纳米管电极的电镜图及生物膜结构图^[10]. (a) 侧面; (b) 表面; (c) 内部; (d) 生物膜结构

Fig.3 SEM images of doped CNTs and structure diagram on adhesion microbial^[10]: (a) side face; (b) surface; (c) inner part; (d) structure diagram on adhesion microbial

隙且高导电率的阳极并应用于 MFCs 中, 增加了电极的活性表面积, 促进微生物的黏附和富集. 产生的最大功率密度为 $787 \text{ W} \cdot \text{m}^{-3}$, 对污水化学需氧量 (COD) 的去除率达到了 80.9%, 极大地改善了 MFCs 运行的稳定性及产电性能. Ifitimie 和 Dumitru^[12]采用 4-硝基苯基基团与碳纳米管混合接枝到碳基电极上, 阳极表面含氮官能团的引入为提高 MFCs 的性能提供了重要的支持, 结果表明, 经过硝基苯基与碳纳米管改性后的电极, MFCs 输出功率密度提高了两倍, 显著改善了产电性能.

毫无疑问, 碳纳米管具有较大的比表面积, 可以显著改善 MFCs 的产电性能, 同时, 微生物很容

易在碳纳米管中进行富集, 提高产电微生物量. 应用碳纳米管进行改性一直是研究的热点, 最初阶段, 科研人员对碳纳米管进行酸化处理来提高电极的化学活性, 现阶段研究较多的还有碳纳米管与聚合物(如聚苯胺)进行混合修饰电极, 利用导电聚合物对微生物的保护和电催化作用来提高电极性能^[13](本文后节介绍). 随着碳纳米管加工成本的降低和商业化程度的提高, 碳纳米管的应用会越来越广泛.

2.1.2 石墨烯及其复合材料

石墨烯是由碳原子以 sp^2 杂化轨道组成的六角形呈蜂巢晶格的纳米材料, 具有良好的生物相

容性和机械强度,可加快电子的转移速率^[14-15],常被作为MFCs电极材料进行研究。

Zhou等^[16]利用植物介导的生物还原和自组装技术,以石墨烯改性碳纸为阳极,实现了MFCs阳极的快速、绿色合成,为微生物附着和质量扩散提供了更大的比表面积,从桉树叶中提取的无毒、可生物降解的生物分子作为还原剂吸附在石墨烯上,使石墨烯具有亲水性和生物相容性,作为MFCs阳极,输出的最大功率密度为 $1158\text{ mW}\cdot\text{m}^{-2}$,相比对照组,功率提高了70%。除了石墨烯改性电极之外,Huang等^[17]采用聚苯胺(PANI)与石墨烯结合,利用二次键合力对氧化碳布进行原位改性,极大的提高了MFCs的产电性能,MFCs输出功率密度与输出电压分别可达到 $884\pm96\text{ mW}\cdot\text{m}^{-2}$ 、 $573\pm37\text{ mV}$,较纯碳布阳极MFCs分别提高了1.9倍和1.3倍,生物阳极形成的弱酸性环境延迟或阻碍了PANI的去质子化作用,使PANI具有一定的电子传递电导率。Paul等^[18]探讨了氧化石墨烯(GO)复合多孔四面体沸石黏土作为微生物燃料电池的优良生物相容性阳极材料的性能(图4(a)、(b)、(c)),氧化石墨烯和沸石混合材料改性炭毡并应用于MFCs中,产生的最大输出功率密度为 $280.56\text{ mW}\cdot\text{m}^{-2}$,是未改性阳极MFCs的3.6倍,改性后的电极显著降低了欧姆内阻,提高了电子传递速率(图4(d)、(e))。

Yu等^[19]用抗坏血酸还原法制备了高电容性的三维石墨烯生物阳极,与碳布阳极MFCs相比,丰富的孔隙率显著提高了MFCs的产电性能,且大孔结构增强了产电菌群与电极的相互作用,最大输出功率密度达到了 $2381.44\text{ mW}\cdot\text{m}^{-2}$,是碳布阳极MFCs的3.6倍。

2.1.3 其他碳基合成材料

除了碳纳米管和石墨烯材料之外,研究人员合成了其它大孔径的碳基材料,应用于MFCs中,同样提高了MFCs的产电性能。Zhang等^[20]采用直接热解法制备了N、P、S共掺杂的大孔碳泡沫塑料,其中碳泡沫塑料是用面包原料炭化合成的,将该材料作为MFCs阳极产生的功率密度为 $3134\text{ mW}\cdot\text{m}^{-2}$,是碳布阳极MFCs输出功率密度的2.57倍。N、P、S的掺杂使得碳泡沫电极更加亲水,有利于电活性地杆菌的富集,高导电性促进了电极与细菌之间的电子转移速率。Lan等^[21]从炭化小球藻中提取了富氮生物碳,将其负载在碳布电极上,产生了最高的生物电催化电流密度($13.44\pm0.34\text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$),分别高于炭黑及碳布电极12%、22%。由于电极中含有含氮官能团,对核黄素介质的吸附提高了电子的转移速率。Chen等^[22]通过简单的炭化反应和活化反应制备了具有介孔和微孔结构的板栗壳阳极材料,该化学活化过程成功地制备了生物质大孔结构,降低了生物质的阳极上的氧和吡啶氮的含

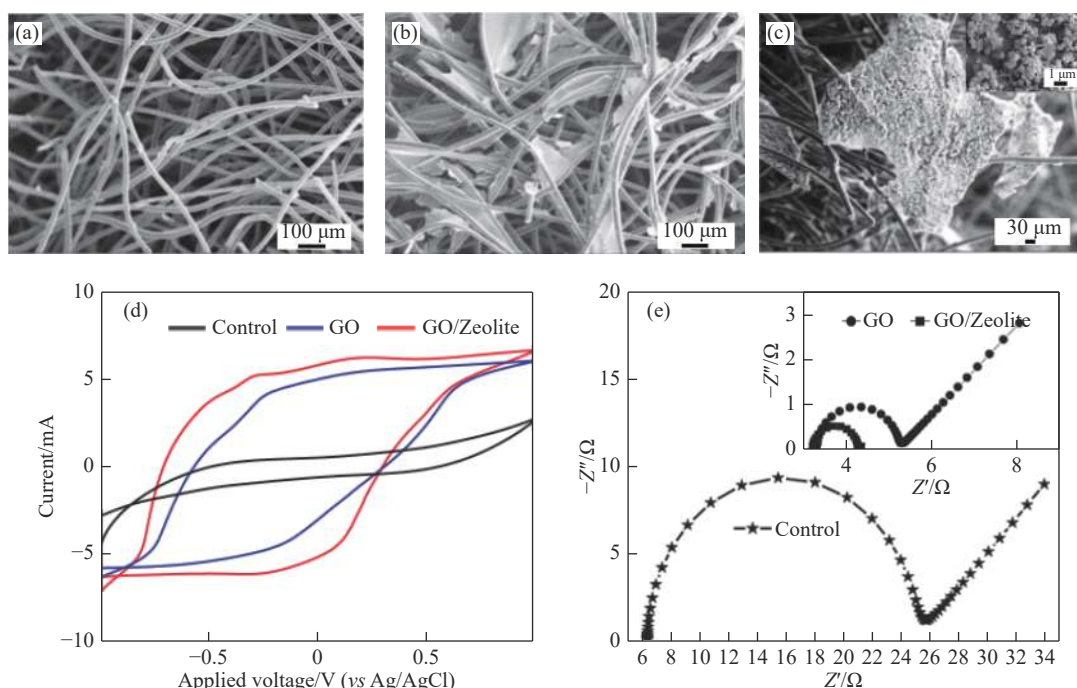


图4 扫描电镜图及电化学性能测试。(a)炭毡;(b)石墨烯/炭毡;(c)石墨烯/沸石/炭毡;(d)循环伏安测试;(e)交流阻抗测试(Z' : 阻抗实部, Z'' : 阻抗虚部)^[18]

Fig.4 SEM micrograph and electrochemical performance test: (a) CF; (b) GO/CF; (c) GO/Zelite/CF; (d) CV; (e) EIS(Z' : real part; Z'' : imaginary part)^[18]

量,应用该材料作为 MFCs 阳极,最大输出功率密度为 $23.6 \text{ W} \cdot \text{m}^{-3}$,是碳布阳极 MFCs($10.4 \text{ W} \cdot \text{m}^{-3}$)的 2.3 倍.此外,3D 打印技术合成大孔径碳基电极材料是微生物生长的理想载体,Chang 等^[23]用常压等离子体射流法对碳布进行改性,使得碳布电极更具有亲水性,增强了微生物与水中有机物的流动性.

2.2 碳基表面修饰材料

对碳基材料表面进行修饰提高 MFCs 的产电性能,可以分为纳米金属材料修饰和纳米导电聚合物修饰,纳米金属材料的高催化活性^[24]和纳米导电聚合物的高导电性,引起了研究者的极大兴趣.

2.2.1 纳米金属材料及其复合物

用纳米金属复合材料或其氧化物修饰电极后,由于改善了细菌富集性能和降低了电极欧姆损失,从而显著提高了 MFCs 性能^[25].此外,针铁矿、金红石等金属氧化物不仅可以增强 MFCs 中长距离电子传输效率,还可以促进化学营养菌和异养菌的生长^[26].与碳基材料结合形成纳米复合材料的金属,研究较多的包含钛(Ti)、钯(Pd)、锰(Mn)、铁(Fe)等单质及其氧化物.

Yu 等^[27]分别将纳米 Fe_3O_4 及膨润土 Fe 修饰炭毡电极作为 MFCs 的阳极,输出功率密度较未改性电极 MFCs 提高了两倍,并且修饰后的电极内阻明显降低. Zeng 等^[28]通过简单的共沉淀和煅烧方法合成了一种新型双组分复合多孔纳米 $\text{Ni}_{0.1}\text{Mn}_{0.9}\text{O}_{1.45}$ 微椭球形状的阳极催化剂,该材料促进了阳极与微生物之间的胞外电子转移,从而提高了 MFCs 的性能,输出功率密度为 $1390.02 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$,明显高于炭毡作为阳极 MFCs 的产电性能. Taskan 等^[29]制备了 Ni/Ti 合金电极,明显降低了电荷传递内阻,显著改善了 MFCs 的运行稳定性能. Xu 等^[30]分别探究了 MnO_2 、Pd、 Fe_3O_4 修饰碳布应用于 MFCs 中对药物活性化合物的去除情况及产电情况(图 5),阳极经过纳米金属材料修饰后, MFCs 的

产电性能有了极大提高,电极内阻减小,且对药物活性化合物有较高的去除效率. Sekar 等^[31]采用掺杂铜的氧化铁纳米颗粒修饰碳纸电极并作为 MFCs 的阳极,极大的改善了电极的电化学性能. Quan 等^[32]将钼纳米颗粒负载在碳布电极上作为 MFCs 的阳极,应用于偶氮染料废水的降解,纳米钼修饰后的碳布电极上微生物的富集量明显升高,电荷转移内阻明显降低,输出功率密度是碳布电极 MFCs 的 3.8 倍.因此,基于纳米金属离子的优异特性,如高催化活性,生物相容性,未来需要继续探究内阻小,无细胞毒性,成本低廉,易于合成的纳米金属材料,将其应用在 MFCs 中,提高产业价值.

2.2.2 纳米导电聚合物

基于纳米导电聚合物优良的导电性和环境耐久性,将其作为 MFCs 阳极修饰材料引起了研究者的很大兴趣,修饰的电极材料能够促进微生物的富集能力,进而增强 MFCs 的产电性能^[33-34].常用来修饰阳极的纳米导电聚合物材料有聚苯胺,聚吡咯,聚多巴胺等. Zeng 等^[35]用普通廉价废棉织物及聚多巴胺为原料,经原位聚合和炭化处理,制得一种新型大孔、生物相容性好、导电性能好、成本低的炭化聚多巴胺改性棉织物电极,与炭毡电极相比,输出功率密度提高了 80.5%. Wang 等^[36]首先采用简便的热分解法制备了具有蜂窝状大孔结构的柠檬酸钠衍生碳,并将该材料负载在碳纸电极上,然后采用聚苯胺纳米粒子原位聚合法制备了一种新型电极(图 6),使得 MFCs 的电流密度大大提高,这归因于柠檬酸钠衍生碳较高的生物相容性,聚苯胺良好的亲水性,提高了电活性微生物与电极的相互作用.

Liu 等^[37]采用原位聚合的方法将导电聚苯胺负载在碳布电极上,交流阻抗测试分析表明,纳米聚苯胺修饰碳布电极降低了电荷传递内阻,输出功率密度提高了 6.5 倍. Yin 等^[38]将聚苯胺(PANI)与 TiO_2 混合制备了纳米改性材料,将该混合材料

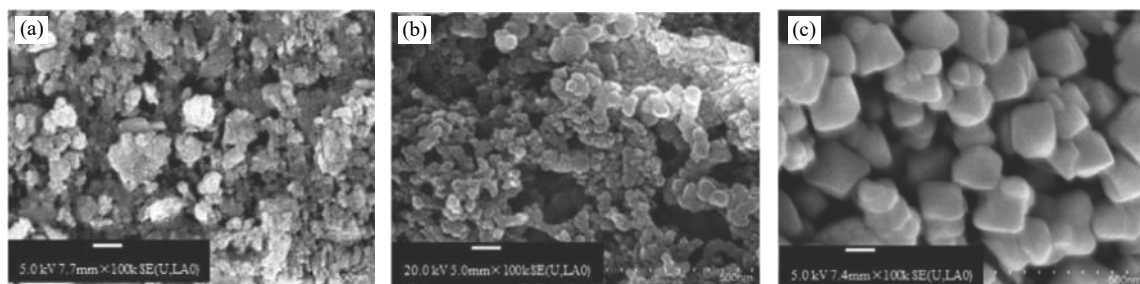


图 5 修饰碳布电极扫描电镜图^[30]. (a) MnO_2 ; (b) Pd; (c) Fe_3O_4

Fig.5 SEM images of carbon felt electrode^[30]: (a) MnO_2 ; (b) Pd; (c) Fe_3O_4

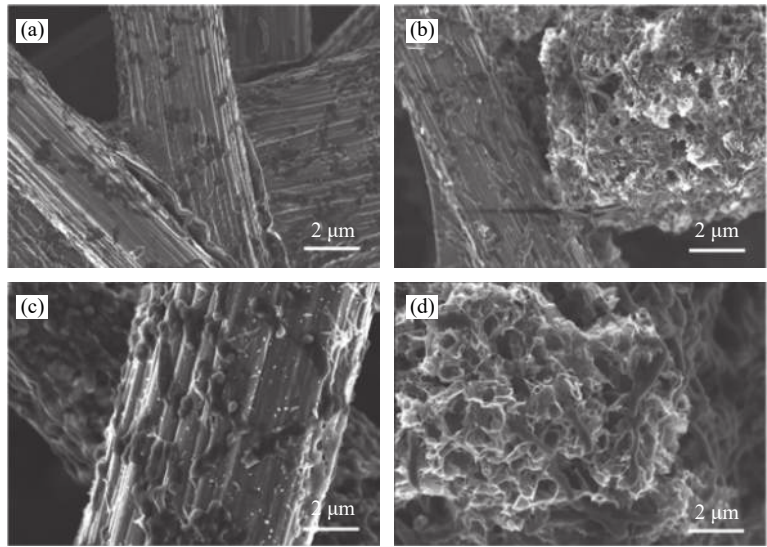


图6 电极负载微生物扫描电镜图。(a)碳纸；(b)柠檬酸钠衍生碳/碳纸；(c)聚苯胺/碳纸；(d)聚苯胺/柠檬酸钠/碳纸^[36]

Fig.6 SEM images of microbes attached on anode: (a) carbon paper (CP); (b) sodium citrate-derived carbon/carbon paper (SC/CP); (c) polyaniline/carbon paper (PANI/CP); (d) polyaniline/Sodium citrate/carbon paper (PANI/SC/CP)^[36]

负载在碳纸电极上，MFCs 输出功率密度增加了 64%。Zhang 等^[39] 采用脉冲电压法制备了类似刷子的纳米聚苯胺阵列，将其修饰在碳布电极上，输出功率密度增加了 58.1%。Yuan 等^[40] 采用水热法制备了 MnO_2 /聚吡咯/ MnO_2 碳纳米管复合电极，与纯碳布电极相比，该电极展现出优良的耐久性，产电性能提高了 1.3 倍。Li 等^[41] 用原位合成法制备了 PANI/GO 改性电极，获得的最大输出功率密度为 $2073 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-2}$ ，是碳布电极的 2.9 倍，石墨烯及聚苯胺改性电极增加了微生物的附着量及电子转移的速率，是一种优良的改性方法。

基于导电聚合物的优良特性，必将作为 MFCs 的电极改性物得到广泛研究，在中性条件下，带正电荷的导电聚合物材料可以吸引带负电荷的微生物，从而提高微生物的富集量，增强胞外电子转移效率^[42]。不同的聚合条件下，导电聚合物的结构形貌及生物相容性有很大的差异，因而其电化学和催化性能也会存在差别。

综上可知，碳基纳米材料及纳米金属材料或纳米导电聚合物修饰阳极可以显著提高 MFCs 的

产电性能，但对 MFCs 产电性能的影响不同，表 1 对这些材料影响 MFCs 产电性能的理化性质，电子传递机制进行了总结。

3 结论和展望

通过合成新的碳基纳米材料或在碳基材料表面进行修饰可以增加电极比表面积，增强其导电性能和催化性能，降低内阻，加快电子传递速率，进而显著提高 MFCs 的输出功率。除了上面提到的一些技术手段，还有其他的电极改性手段应用于电极研发中，如利用不同材料的优点进行多种材料的混合修饰电极。对碳基电极材料的合成和改性仍将是未来主要的研究方向。当前尚有一些问题亟需解决：(1) 目前的研究大多关注 MFCs 的产电性能，若长期应用于水环境中，合成的碳基材料及纳米修饰材料的环境耐久性尚不清楚，需要进一步测试；(2) 纳米材料修饰电极后，电极与产电微生物之间的电子传递机制问题；(3) 未来应用于污水处理中，降低电极材料的商业化制作成本的问题。

表1 纳米材料修饰碳基电极的特点

Table 1 Characteristics of carbon-based electrode modified by nanomaterials

Name of nanomaterials	Physicochemical and electrochemical properties	Electron transfer mechanism
Carbon-based synthetic materials; carbon nanotube; graphene; partially processed high performance carbon material	Large specific surface area; good biocompatibility; good conductivity.	Reduce the internal resistance of the electrode; increase microbial enrichment.
Nanomaterial modification; nano-metallic material; nano-conductive polymer	High capacitance; good electron transfer intermediate; faster electron transfer rate; good stability; good biocompatibility.	The synergy between the metal and the anode; conductive polymers promote microbial adhesion; high conductivity facilitates electron transfer.

参 考 文 献

- [1] Houghton J, Santoro C, Soavi F, et al. Supercapacitive microbial fuel cell: characterization and analysis for improved charge storage/delivery performance. *Bioresour Technol*, 2016, 218: 552
- [2] Liu Y F, Wang Z Z, Liu J B, et al. Direct scarlet simulated wastewater treatment by microbial fuel cell. *J Qingdao Univ Sci Technol Nat Sci Ed*, 2016, 37(2): 180
(刘远峰, 王在钊, 刘建波, 等. 微生物燃料电池处理直接大红模拟废水. 青岛科技大学学报: 自然科学版, 2016, 37(2): 180)
- [3] Liu Y F, Geng F H, Liu J B, et al. Study on treatment of copper-containing wastewater by microbial fuel cell. *Environ Pollut Control*, 2017, 39(2): 185
(刘远峰, 耿凤华, 刘建波, 等. 微生物燃料电池处理含铜废水的研究. 环境污染与防治, 2017, 39(2): 185)
- [4] Liu Y F, Sun W, Gong L. Effect of electron acceptors on electricity generation property of MFC. *Environ Pollut Control*, 2016, 38(11): 84
(刘远峰, 孙伟, 宫磊. 电子受体对微生物燃料电池产电性能的影响. 环境污染与防治, 2016, 38(11): 84)
- [5] Slate A J, Whitehead K A, Brownson D A C, et al. Microbial fuel cells: an overview of current technology. *Renewable Sustainable Energy Rev*, 2019, 101: 60
- [6] Sonawane J M, Yadav A, Ghosh P C, et al. Recent advantages in the development and utilization of modern anode materials for high performance microbial fuel cells. *Biosens Bioelectron*, 2017, 90: 558
- [7] Palanisamy G, Jung H Y, Sadhasivam T, et al. A comprehensive review on microbial fuel cell technologies: Processes, utilization, and advanced developments in electrodes and membranes. *J Cleaner Prod*, 2019, 221: 598
- [8] Zhang X L, Fan W, Li H, et al. Extending cycling life of lithium-oxygen batteries based on novel catalytic nanofiber membrane and controllable screen-printed method. *J Mater Chem A*, 2018, 6(43): 21458
- [9] Knupp W G, Ribeiro M S, Mir M, et al. Dynamics of hydroxyapatite and carbon nanotubes interaction. *Appl Surf Sci*, 2019, 495: 143493
- [10] Zhang P, Liu J, Qu Y P, et al. Enhanced performance of microbial fuel cell with a bacteria/multi-walled carbon nanotube hybrid biofilm. *J Power Sources*, 2017, 361: 318
- [11] Ma H Y, Xia T, Bian C C, et al. Bacterial electroactivity and viability depends on carbon nanotube-coated sponge anode used in a microbial fuel cell. *Bioelectrochemistry*, 2018, 122: 26
- [12] Iftimie S, Dumitru A. Enhancing the performance of microbial fuel cells (MFCs) with nitrophenyl modified carbon nanotubes-based anodes. *Appl Surf Sci*, 2019, 492: 661
- [13] Guan L L, Lu J H, Lian F. Mesoporous composite of core-shell FeS₂ micron spheres with multi-walled CNTs and its application in lithium ion batteries. *Chin J Eng*, 2019, 41(4): 489
(官亮亮, 鲁建豪, 连芳. 具有核壳结构的FeS₂微米球与碳纳米管原位复合介孔材料的构建及其在锂离子电池中的应用. 工程科学学报, 2019, 41(4): 489)
- [14] Pareek A, Sravan J S, Mohan S V. Fabrication of three-dimensional graphene anode for augmenting performance in microbial fuel cells. *Carbon Resour Convers*, 2019, 2(2): 134
- [15] Zhou L F, Qiu H M, Xu M, et al. Synthesis and electrochemical properties of graphene/MnO₂ composites. *Chin J Eng*, 2016, 38(9): 1300
(周龙斐, 邱红梅, 徐美, 等. 石墨烯/二氧化锰复合材料的制备及其电化学性能. 工程科学学报, 2016, 38(9): 1300)
- [16] Zhou S W, Lin M, Zhang Z C, et al. Biosynthetic graphene enhanced extracellular electron transfer for high performance anode in microbial fuel cell. *Chemosphere*, 2019, 232: 396
- [17] Huang L H, Li X F, Ren Y P, et al. In-situ modified carbon cloth with polyaniline/graphene as anode to enhance performance of microbial fuel cell. *Int J Hydrogen Energy*, 2016, 41(26): 11369
- [18] Paul D, Noori M T, Rajesh P P, et al. Modification of carbon felt anode with graphene oxide-zeolite composite for enhancing the performance of microbial fuel cell. *Sustainable Energy Technol Assessments*, 2018, 26: 77
- [19] Yu F, Wang C, Ma J. Capacitance-enhanced 3D graphene anode for microbial fuel cell with long-time electricity generation stability. *Electrochim Acta*, 2018, 259: 1059
- [20] Zhang L J, He W H, Yang J C, et al. Bread-derived 3D macroporous carbon foams as high performance free-standing anode in microbial fuel cells. *Biosens Bioelectron*, 2018, 122: 217
- [21] Lan L H, Li J, Feng Q, et al. Enhanced current production of the anode modified by microalgae derived nitrogen-rich biocarbon for microbial fuel cells. *Int J Hydrogen Energy*, 2019, 45: 3833
- [22] Chen Q, Pu W H, Hou H J, et al. Activated microporous-mesoporous carbon derived from chestnut shell as a sustainable anode material for high performance microbial fuel cells. *Bioresour Technol*, 2018, 249: 567
- [23] Chang S H, Liou J S, Liu J L, et al. Feasibility study of surface-modified carbon cloth electrodes using atmospheric pressure plasma jets for microbial fuel cells. *J Power Sources*, 2016, 336: 99
- [24] Zhang X L, Fan W, Zhao S Y, et al. An efficient, bifunctional catalyst for lithium-oxygen batteries obtained through tuning the exterior Co²⁺/Co³⁺ ratio of CoO_x on N-doped carbon nanofibers. *Catal Sci Technol*, 2019, 9: 1998
- [25] Wei J C, Liang P, Huang X. Recent progress in electrodes for microbial fuel cells. *Bioresour Technol*, 2011, 102(20): 9335
- [26] Hindatu Y, Annur M S M, Gumel A M. Mini-review: Anode modification for improved performance of microbial fuel cell. *Renewable Sustainable Energy Rev*, 2017, 73: 236
- [27] Yu B, Li Y H, Feng L. Enhancing the performance of soil microbial fuel cells by using a bentonite-Fe and Fe₃O₄ modified anode. *J Hazard Mater*, 2019, 377: 70
- [28] Zeng L Z, Zhang W G, Xia P, et al. Porous Ni_{0.1}Mn_{0.9}O_{1.45} microellipsoids as high-performance anode electrocatalyst for

- microbial fuel cells. *Biosens Bioelectron*, 2018, 102: 351
- [29] Taskan E, Bulak S, Taskan B, et al. Nitinol as a suitable anode material for electricity generation in microbial fuel cells. *Bioelectrochemistry*, 2019, 128: 118
- [30] Xu H D, Quan X C, Xiao Z T, et al. Effect of anodes decoration with metal and metal oxides nanoparticles on pharmaceutically active compounds removal and power generation in microbial fuel cells. *Chem Eng J*, 2018, 335: 539
- [31] Sekar A D, Jayabalan T, Muthukumar H, et al. Enhancing power generation and treatment of dairy waste water in microbial fuel cell using Cu-doped iron oxide nanoparticles decorated anode. *Energy*, 2019, 172: 173
- [32] Quan X C, Xu H D, Sun B, et al. Anode modification with palladium nanoparticles enhanced Evans Blue removal and power generation in microbial fuel cells. *Int Biodeterior Biodegrad*, 2018, 132: 94
- [33] Pu K B, Ma Q, Cai W F, et al. Polypyrrole modified stainless steel as high performance anode of microbial fuel cell. *Biochem Eng J*, 2018, 132: 255
- [34] Nie J T, Guo M, Zhang M, et al. Electrodeposition of polyaniline nanowires and their electrochemical properties. *J Univ Sci Technol Beijing*, 2010, 32(4): 494
(聂景涛, 郭敏, 张梅, 等. 电沉积聚苯胺纳米线及其电化学性质. 北京科技大学学报, 2010, 32(4): 494)
- [35] Zeng L Z, Zhao S F, He M. Macroscale porous carbonized polydopamine-modified cotton textile for application as electrode in microbial fuel cells. *J Power Sources*, 2018, 376: 33
- [36] Wang Y X, Li W Q, Zong W M, et al. Polyaniline-decorated honeycomb-like structured macroporous carbon composite as an anode modifier for enhanced bioelectricity generation. *Sci Total Environ*, 2019, 696: 133980
- [37] Liu X, Zhao X H, Yu Y Y, et al. Facile fabrication of conductive polyaniline nanoflower modified electrode and its application for microbial energy harvesting. *Electrochim Acta*, 2017, 255: 41
- [38] Yin T, Zhang H, Yang G Q, et al. Polyaniline composite TiO₂ nanosheets modified carbon paper electrode as a high performance bioanode for microbial fuel cells. *Synth Met*, 2019, 252: 8
- [39] Zhang W Z, Xie B Z, Yang L G, et al. Brush-like polyaniline nanoarray modified anode for improvement of power output in microbial fuel cell. *Bioresour Technol*, 2017, 233: 291
- [40] Yuan H R, Deng L F, Chen Y, et al. MnO₂/Polypyrrole/MnO₂ multi-walled-nanotube-modified anode for high-performance microbial fuel cells. *Electrochim Acta*, 2016, 196: 280
- [41] Li Z L, Yang S K, Song Y N, et al. In-situ modified titanium suboxides with polyaniline/graphene as anode to enhance biovoltage production of microbial fuel cell. *Int J Hydrogen Energy*, 2019, 44(13): 6862
- [42] Sonawane J M, Patil S A, Ghosh P C, et al. Low-cost stainless-steel wool anodes modified with polyaniline and polypyrrole for high-performance microbial fuel cells. *J Power Sources*, 2018, 379: 103