

微生物燃料电池空气阴极和扩大化的研究进展

陈杰,李超超,方星亮,羊家威,成少安*

(浙江大学能源清洁利用国家重点实验室,浙江 杭州 310027)

摘要:分别从空气阴极材料和阴极构造的角度对空气阴极微生物燃料电池的研究进展进行了综述,并讨论了扩大化 MFC 的研究进展。

关键词:微生物燃料电池;材料;阴极构造;扩大化

中图分类号:TM911.45

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2014)10-0016-06

Recent progress of air-cathode microbial fuel cell and its scaling-up

CHEN Jie, LI Chao-chao, FANG Xing-liang, YANG Jia-wei, CHENG Shao-an*

(State Key Laboratory of Clean Energy Utilization, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: The effects of material and construction of air cathode on microbial fuel cell are introduced. The research progress of scale up for air-cathode microbial fuel cell is also discussed.

Key words: MFC; material; cathode construction; scaling up

微生物燃料电池(microbial fuel cell, MFC)作为一种新型污水处理及能量回收技术,近几年得到了蓬勃的发展。实验研究的 MFC 阴极一般分为空气阴极、曝气阴极、生物阴极和非空气阴极(如高锰酸钾阴极),其中空气阴极微生物燃料电池(AC-MFC)以空气中的氧气作为电子受体,是扩大化 MFC 的最佳选择。AC-MFC 中有机质在阳极微生物的作用下分解产生电子和质子,电子经过外电路到达阴极,与从阴极扩散来的氧气及反应液中的质子在阴极三相界面(three-phase interface, TPI)反应生成水,电子流过外电路产生电能。

大量研究表明,阴极是 MFC 性能和成本的主要限制因素^[1]。因此,研究如何提高阴极性能和降低阴极成本对 AC-MFC 的发展与应用极为重要。近年来, MFC 的研究在电极材料、结构、扩大化、基质类型、运行条件、性能与成本、应用等方面取得了较大的进展。本文中针对空气阴极的材料和结构进行总结,并针对扩大化对 AC-MFC 的影响进行讨论。

1 空气阴极材料研究

制备空气阴极的材料包括集电材料、催化剂、黏

结剂、扩散层材料、导电颗粒(如导电碳黑)和破乳剂(如异丙醇)等,影响阴极性能和成本的主要是前 4 种。因此,笔者将从集电极、催化剂、黏结剂和扩散层 4 个方面予以总结。

1.1 集电极

集电极用于支撑催化层和扩散层,防止阴极变形,并形成电子流动通道。理想的集电极应具有价格低廉、抗水压、良好的导电性、良好的催化剂附着状态(即具有三维结构)、防析盐和漏水等性质。目前常用的集电极材料有碳布、碳纸、碳网、石墨毡、镍网、泡沫镍、不锈钢、铜及其他新型材料(如双面布料)等。

碳布是最早作为集电极使用的材料,目前在小型 MFC 中使用的较多,且大部分会用 PTFE 溶液进行憎水处理。Fan 等^[1]用碳布作为集电极, Pt 作为催化剂,在 30 mL 的单室空气阴极中最高获得了 4.30 W/m^2 (2.87 kW/m^3) 的能量密度。Luo 等^[2]对比了 2 种材料——碳布和碳网的性能,碳布阴极 MFC 的产能要略高于碳网,但碳网的成本仅为碳布的 2.5%,因此,碳网更适用于扩大化 MFC 中。

碳布的成本较高,制作及安装较为困难,不利于

收稿日期:2014-04-07;修回日期:2014-08-13

基金项目:国家自然科学基金项目(51278448);中国国家高科技研究与发展计划("863"计划);(2012AA051502);高等学校博士学科点专项科研基金项目(20110101110018)

作者简介:陈杰(1992-),男,硕士生;成少安(1963-),男,博士,教授,主要从事微生物燃料电池研究,通讯联系人,0571-87952038, shaoancheng@zju.edu.cn。

扩大化使用且为二维结构,而泡沫镍和双层不锈钢网则具有三维结构,使得催化剂能均匀分布于三维网络中,有利于阴极性能的提高^[3]。吴建成^[3]对碳布阴极、泡沫镍阴极及不锈钢阴极的性能与成本进行了详细的分析与比较。Cheng等^[4]认为泡沫镍阴极要优于碳布和不锈钢阴极,因为以泡沫镍作为集电极、活性炭作为催化剂制得的阴极与Pt碳布阴极相比,在AC-MFC中产能相差不大,而前者成本仅为后者的1/30。

相对镍而言,不锈钢网承受水压情况更为理想,且成本更低。不锈钢网的目数对其性能存在一定的影响,较小的目数(30目)性能较好,而当采用双层不锈钢时,能够形成三维网状结构,甚至在一定程度上优于泡沫镍的性能^[3]。由于铜比不锈钢的导电性好,以铜作为集电极可以增加MFC能量输出^[5],因此,开发导电性好且具有三维网状结构的材料是今后的研究方向。

1.2 催化剂

催化剂用来催化阴极质子、电子与氧气的氧化还原反应(ORR),能够降低阴极过电势,提高阴极电位,对阴极反应乃至整个MFC性能的提升十分重要。理想的催化剂应当具有廉价易得、制备工艺简单、高比表面积、高纳/微米孔数且孔分布均匀、多活性位点、高电子(4电子)传输数、高的ORR催化活性、理想三相界面(TPI)、抗中毒、稳定性好及可再生等性质。近几年关于AC-MFC的研究中,以Pt和活性炭作为催化剂的较多,其他类如MnO₂、Fe-EDTA等也有报道。

1.2.1 铂类催化剂

多种贵金属对ORR都具有良好的催化作用,如Pt、Pd、Au,但在AC-MFC中,使用的贵金属催化剂几乎都是Pt。Pt的存在对阴极性能的提升十分重要^[6],它对ORR的催化反应是以4电子过程进行的^[7],催化效率高,并且能够有效去除重金属离子、有机污染物等。但是在AC-MFC中运行时,Pt催化剂存在一定的问题需要解决。

第一点是关于Pt的高成本问题。可分2种思路进行研究,一种是通过优化Pt负荷提高阴极性价比,另一种则是对Pt掺杂Co、Fe等其他金属。Pt使用量一般为0.5 mg/cm²。Santoro等^[8]发现阴极Pt负荷(0.005~1 mg/cm²)对无膜单室空气阴极MFC(AC-SCMFC)的产能、阴极OCP(开路电位)和电池内阻影响较大,但COD去除率随Pt负荷增加仅略微提高。0.5~1 mg/cm²时,SCMFC的产能最高,在

0.5 mg/cm²以下时,产能随着Pt的减少而略微下降。Wang等^[9]研究表明,AC-SCMFC的CE值随着Pt负荷(0.05~1 mg/cm²)的增加有变大的趋势,这是MFC产电电流随着Pt负荷增加而增大的结果。Cristiani等^[10]则认为低含量Pt负荷(0~0.095 mg/cm²)的变化对产能影响不大。

第二点是关于Pt的持续性和稳定性问题。Pt催化剂易中毒而失活,有机质的降解会覆盖在Pt催化剂表面,从而造成其对ORR催化活性的下降。无Pt空气阴极比Pt空气阴极运行更加稳定^[6]。尽管Pt阴极AC-MFC相对无催化剂的MFC产电及CE值更高,但无催化剂的MFC单位成本的产能却是Pt阴极MFC的1.5倍,且二者对污水的处理效果均较好^[11]。因此,开发新型高效廉价的空气阴极催化剂成为热点。

1.2.2 金属及其氧化物类催化剂

金属氧化物催化剂有MnO₂、CoO_x、TiO₂、NiO、Fe₂O₃和MnCo₂O₄等,以Fe作为催化剂也有报道。

MnO₂作为阴极催化剂具有高比表面积、高活性位点及高ORR催化活性,性能优越,且Mn的氧化态及材料形貌对其催化活性影响很大^[12]。MnO₂在碱性溶液中对ORR的催化反应以2电子过程进行^[13],在中性溶液中以4电子过程进行^[12]。碳支撑物在一定程度上能增强MnO₂的催化活性,适当比例的MnO₂和支撑物(如碳微球体)的比表面积高,催化活性好,优于单独的MnO₂^[13]。不同价态的锰混合可以更有效地形成晶格缺陷和电子携带,影响MnO₂和碳支撑物(如氧化石墨烯)之间的电子分布,进而改善ORR动力学性质^[14]。Gnana等^[14]的实验结果表明,用 α -MnO₂/氧化石墨烯催化的SCMFC启动迅速且运行稳定,最高产能与Pt/C作催化剂时相当,纳米管状的MnO₂略优于纳米竿状的,这是因为管状的MnO₂能够在管内容纳氧气,促进氧的吸收及O—O键的断裂,进而增加ORR催化活性。

除了Mn之外,研究人员也对其他金属元素进行了研究。Khilari等^[15]以MnCo₂O₄纳米棒作为催化剂时,AC-MFC能量输出性能随着MnCo₂O₄负荷的增加而变好,与同等条件下的Pt/C阴极MFC在产能、CE、和COD去除率等方面均相差不大。Wang等^[16]研究表明,3价铁能降低氧气还原的过电势,促进阴极电子传输,单位产能的Fe修饰阴极成本仅为Pt阴极的0.25%。

由以上分析可见,经过改造与优化的金属氧化

物阴极性能可与 Pt 阴极媲美,且成本低廉,有望成为 Pt 的有效替代物,进一步简化制作工艺是接下来研究的重点。

1.2.3 金属有机类催化剂

金属有机类催化剂一般是通过金属盐与有机物反应聚合而成,能大大减小催化剂中的金属用量。近几年在 AC-MFC 中研究主要有 Fe-EDTA、Fe/Co/C/N 纳米多孔材料、FeCo-PANI(聚苯胺)、FePc、Fe/Fe₃C-C 纳米棒、CoPc 等,另外也有如 PPY(聚吡咯)、PANI、维生素 B₁₂ 等纯有机物的研究。以热解 Fe-EDTA 修饰碳材料作为阴极催化剂时,能够增加碳材料单位比表面积催化活性,提升阴极性能,优于未处理或热处理碳^[17]。Zhao 等^[18] 试验了 Fe/Co/C/N 纳米多孔催化剂,该催化剂由三聚氰胺网状聚合物、过渡金属(Fe 和 Co)及碳纳米颗粒合成,成本较 Pt/C 低且制备过程简单,对 ORR 催化反应以 4 电子过程进行,具有高的 ORR 催化活性,AC-MFC 产能是同等条件下的 Pt/C 阴极的 2 倍多,性能在超过 1 个月的运行中稳定。而 FeCo-PANI 作为阴极催化剂时,由于其比表面积及微/纳米孔量低于 Pt/C,从而对 ORR 催化性能不如 Pt/C,但由于其不受有机质跨越效应的影响,实际 AC-MFC 运行时产能高于 Pt/C 阴极 MFC^[18]。

金属有机类催化剂能够有效降低成本,具有与 Pt 相当甚至更优异的催化性能,运行稳定,但是制备工艺较为复杂,中间产物难控制。因此,简化制作过程、改进修饰方法是该类催化剂发展的关键。

1.2.4 碳基类催化剂

碳基类催化剂易于制成具有高比表面积、高微/纳米孔数、多活性位点的材料,制作工艺简单,原料来源广泛且可再生,成本低,通过适当处理可有效增加催化活性,有望成为一种廉价有效的 Pt 替代物。在制作 Pt 催化层时,往往需要将碳材料、Pt 及黏结剂混合制得 Pt/C 催化层。碳材料也可作为其他类催化剂(如 MnCo₂O₃)的支撑物,还可用于制作微孔层(MPL)和碳基层(CBL),用于增强扩散层导电性,在空气阴极中具有重要的作用。近几年在 AC-MFC 中研究较多的有活性炭、碳黑、科琴黑、石墨烯、碳纳米材料(如多壁碳纳米管 MWCNT、氮掺杂碳纳米管 NCNT、活性炭纳米纤维 ACNF、多孔氮掺杂碳纳米片 PNCN、氧化钴和氮掺杂石墨烯纳米复合材料 Co₃O₄/N-G、Fe/Co/C/N 纳米多孔结构)、半焦炭、石墨和碳毡等。

活性炭是使用最为广泛的一种碳类催化剂,不

同活性炭催化 ORR 的电子传递个数不同^[19]。Xia 等^[17] 证明,活性炭阴极 MFC 初始产能与 Pt 阴极 MFC 相当,但稳定性前者要强于后者。不同原材料制得的活性炭催化活性不同,催化 ORR 最高可以 3.6 电子过程进行,酸性功能团不利于氧还原和阴极性能的提高^[19],因此,对活性炭碱化处理可有效提高活性炭阴极 MFC 产能,而酸化处理则将抑制产能^[20]。Zhang 等^[21] 发现在水平型 AC-MFC 中活性炭的催化性能明显优于焦炭、石墨和碳毡。以碳纳米材料(如 PNCN^[22] 等)作为催化剂时,AC-MFC 产能高且运行稳定,优于 Pt/C 空气阴极 MFC。

对碳材料进行氮掺杂是一种有效提升其 ORR 催化活性的方法,能够提高比表面积,增加活性基团,丰富孔结构。高 N 含量和多孔结构使得 PNCN 对 ORR 的催化活性高^[22]。普通碳黑对 ORR 的催化反应以 2 电子过程进行,氮掺杂后则提升到 3.6 电子,与 Pt/C 相近^[23]。对石墨烯进行氮掺杂后也有类似效果,其催化 ORR 的电子转移数与 Pt 相近,相对集中的酸性含氧基团可保护 C-N 活性中心,从而维持催化活性的长期相对稳定,在碱性环境下具有比 Pt 更好的催化活性、长期运行稳定性和抗有机质跨越效应能力^[24]。

1.2.5 其他催化剂

近几年关于 AC-MFC 的研究中,除去以上 4 类催化剂,还有诸如酶类(如胆红素氧化酶)和金属无机物的混合物(如碳支撑的银和碳化钨纳米混合物)等其他类别催化剂的报道。

酶能够催化 ORR,作为阴极催化剂具有高的催化活性,可降低阴极过电势,提高阴极开路电位。Santoro 等^[25] 以胆红素氧化酶作为阴极催化剂时,AC-MFC 的产能达 2 W/m²,这是目前 100 mL 及以上 SCMFC 中的最大值,优于 Pt 催化剂。但酶类催化剂存在易受污染而失活的缺点,影响长期运行稳定性。

1.3 黏结剂

黏结剂用于固定催化剂,使催化层黏附到碳基层、微孔层(MPL)或集电体上,对阴极性能有重要影响。目前使用较多的黏结剂有 Nafion 和 PTFE,此外也有诸如 PDMS、聚苯基砜、PVDF、Q-FPAE、PVA 等其他黏结剂,也发展了一些直接使催化剂附到集电体上而无需使用黏结剂的方法^[16,26]。

Nafion 黏结剂的性能优于 PTFE,但 Nafion 造价高,不适于大尺寸 MFC 的使用。以 Pt 作催化剂时,用 Nafion 作黏结剂比较多^[3]。Dong 等^[27] 探究了催

化剂 AC 与黏结剂 PTFE 的最佳比例,认为 PTFE 含量由低升高时能够提高 TPI 的氧含量,但超过一定限度会导致阴极导电率下降和疏水性过强,不利于电子和质子向 TPI 的移动, $m(\text{AC}):m(\text{PTFE})=6$ 时阴极性能最好。而 PDMS 用作黏结剂可以改善氧气向三相界面的传送,减小阴极阻力,与 Nafion 用作黏结剂时相比,AC-MFC 产能相近,但前者稳定性更好,且成本仅为 Nafion 的 0.23%,是 Nafion 的一种有效且廉价的替代物^[5]。

此外,利用氨蒸气诱导的方法使氧化钴催化剂直接附着于集电极上,未使用黏结剂,这样制得的阴极性能比使用 Nafion 的更佳^[26]。

1.4 扩散层

扩散层用于控制氧气扩散速度,防止漏水和析盐。扩散层一般是用疏水材料与导电碳(如碳黑)混合制成,以同时具有导电性和疏水性。黏结剂一般可以用作扩散层材料,其中 PTFE 和 PDMS 是使用较多的 2 种,也有其他材料如 Goretex 布(碳材料)、玻璃纤维的报道。

在空气阴极中,PTFE 作为扩散层适用于碳布上^[4],不适于金属网阴极(如不锈钢网和镍网),这是因为在网状阴极中,PTFE 能直接渗穿整个阴极,污染催化层,造成制作困难^[3]。金属网阴极用 PDMS 制作较为合适^[19]。用不锈钢作集电极时,PDMS 作为扩散层的效果与 PTFE 相近,而前者的成本低于后者^[3]。

为简化扩散层制作过程,Luo 等^[2]将 Goretex 布热压到碳布阴极的空气侧作为扩散层,与 4 层 PTFE 作为扩散层时相比,AC-SCMFC 的产能和 CE 值均相近。尽管 Goretex 比 PTFE 的成本更高,但热压的方法可用于不同的阴极材料上,适于扩大化阴极的制作。

2 空气阴极构造

典型空气阴极由空气侧到溶液侧依次为扩散层(GDL)、碳基层(CBL)、集电体和催化层(CL),部分阴极中还会添加微孔层(MPL)。若将阴极、分隔物和阳极压为一体使用则构成电极组件式结构(又称“三合一”构型);若仅将阴极与分隔物作为一体使用则构成阴极组件式结构。

Wang 等^[9]对碳布空气阴极的不同结构进行了探究,AC-SCMFC 的产电电流由大到小依次为 3L(CL/MPL/GDL)结构、2L(CL/GDL)结构、ML(CL/GDL/CBL/4 层 PTFE 外层)结构,ML 阴极 MFC 的

COD 去除率要低于 2L 和 3L 结构。而微孔层(MPL)有助于增强氧气交换,削弱阴极渗水及生物膜渗透^[28],可有效改善空气阴极性能^[29]。MPL 一般用 PTFE 和碳黑制成^[29],也可以用更廉价的石墨粉代替炭黑^[30]。

近几年关于电/阴极组件式结构的研究主要集中在构型和分隔物类型对 AC-MFC 性能的影响。通常,分隔物的使用会减少氧气向溶液的传输,提高 MFC 的 CE 值,但同时会限制质子向阴极的传输,可能对阴极性能造成不利影响。Santoro 等^[25]在 AC-SCMFC 中对比了有膜的阴极组件式结构和无膜阴极结构,以酶作催化剂时,无膜 MFC 的产能(2 W/m^2)显著高于有膜 MFC ($0.24 \sim 0.26 \text{ W/m}^2$),这归因于 Nafion 膜增加了电池欧姆内阻,限制了质子向阴极的传输,并且酶由于隔水而失活。而 Zhang 等^[31]以 Pt 作催化剂时,电极组件式(SEA)MFC 的产能、CE 值及能量回收量均高于无膜 MFC,阴极性能更好,但 SEA-MFC 的 COD 去除率要低一些。

不同的分隔物组成的电极/阴极组件式的性能不同,除去传统的 PEM 膜(如 Nafion 膜^[25])外,也有一些如双层布料等新型分隔物的探索。Khilari 等^[32]以氧化石墨烯 GO、聚乙烯醇 PVA 和硅钨酸 STA 制得质子交换膜 PVA-STA-GO 膜,和 Pt 碳布阴极组成阴极组件式(MCA)结构,与 Nafion 膜及 PVA-STA 膜进行了比较。GO 成分能够减少生物附着和增加导电性进而减少阻抗,三者中,PVA-STA-GO 膜削弱氧气向阳极液的扩散效果最佳,构成的 MCA-MFC 的 CE 和最大能量密度均最高,同时 COD 去除率达 83.7%。

3 扩大化 MFC 研究

扩大化 MFC 有 2 种方法,一种是采用大体积反应器 MFC,另一种是将多个小尺寸的 MFC 组装在一起。在扩大化的过程中,紧凑结构和多电极的使用有利于提升性能^[33],但在组装反应器,特别是在有多个独立阳极的条件下,应尽量避免某一阳极单独和阴极直接连接,否则会造成整个电池性能的大幅下降^[3]。

体积对 AC-MFC 的产能影响巨大。一般而言,单一扩大 MFC 的体积往往使得产能急速下降,这是因为扩大体积会使得阴极相对面积下降,阴阳极距离增加,内阻增加,反应液传质变缓。大量研究表明,阴极面积的增加比阳极面积的增加对 MFC 的 COD 去除率和产电电流的增加更有效,但阴极面积

的增加会导致 CE 值的减小^[9]。同时, MFC 的能量密度随着单位体积的阴极面积在一定范围内的增大而几乎呈正比增加^[34]。Feng 等^[35]对 250L 的大型 MFC 进行了研究,这是目前最大的 MFC 单元,其高内阻限制了产电,而低电流密度限制了 CE。Jeon 等^[36]试验了一种正六边形的 1.29L 的 AC-SCMFC, 阴极为含 Pt 碳布,最高产能达 6 W/m^3 ,具有高 COD 去除率和低 CE。

将多个小型 AC-MFC 连接成大体积 MFC 涉及到水力连接和电力连接 2 个方面。近几年关于多个 MFC 连接的研究中水力连接采用串联的连续流模型居多,而电力连接中串联、并联及混联均有研究。Choi 等^[37]研究了不同的水力连接和电力连接方式对 AC-MFC 组处理生活废水的影响,发现串联流动下电力并联连接最有利于产能、COD 去除率和 CE 的提高,并且应尽量避免水力串联时电极串联,以免出现电压反转现象。Ieropoulos 等^[30]在电力连接 24 个小型 (6.25 mL) AC-MFC 时,先将每 2 个以并联方式连接组成 12 个单元,再将这 12 个单元串联连接成一个整体,这样既不会出现电极反转现象,也能保证有足够多的串联数量来形成相对高的电压。Ren 等^[38]发现,当多个小反应器 (14 mL) 的水力连接方式为串联,选择电力连接方式时,相对于将所有的阴极和阳极作为一个整体进行连接,将每个小反应器的阴、阳极单独连接产能效果更好,并且,阻隔反应器间的离子交换并不会影响整体性能。Zhuang 等^[39]将 40 个管状 AC-MFC 组合成一个 10L 的蛇型 MFC,比较了串联型和混联型 2 种电力连接方式对 MFC 处理酿酒厂废水的影响,结果发现,混联型的产能及 CE 高于串联型,但开路电压要低得多。

目前 MFC 与传统厌氧发酵技术相比还有一定的差距,扩大化 MFC 还需要不断进行研究与优化。

4 总结与展望

近几年关于 MFC 在废水处理、产能和扩大化等方面的研究取得了长足的进展, MFC 的应用范围也得到不断拓展,如能量传感器、脱除重金属离子、为电子手表和手机供能等。空气阴极对 MFC 的性能和成本起着决定性的作用,从材料和构造等方面进行研究都具有着重要意义。然而,目前 AC-MFC 距实际应用还有很多技术难点需要解决。笔者提出以下几点研究思路,供研究者参考。

(1) 重视数值模拟与实验相结合的方法。数值模拟作为一种重要的科学探究方法,能够节省时间

与成本,并且可以提供借鉴性的实验结果,起到导向的作用。

(2) 将相似理论运用于 MFC 的研究中。在大型连续流 MFC 中,可以尝试采用相似理论缩减反应器模型,为扩大化研究提供一种新的思路。

(3) 加强对 MFC 的理论分析。目前对 MFC 的研究主要以实验探究为主,已经建立的 MFC 数学模型数量有限。根据数学模型进行理论分析能够为实验探究提供一定的指导。

参考文献

- [1] Fan Y, Han S, Liu H. Improved performance of CEA microbial fuel cells with increased reactor size[J]. *Energy & Environmental Science*, 2012, 5(8): 8273-8280.
- [2] Luo Y, Zhang F, Wei B, et al. The use of cloth fabric diffusion layers for scalable microbial fuel cells[J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2013, 73: 49-52.
- [3] 吴健成. 低成本高性能微生物燃料电池空气阴极的制备及阴极状态解析的探索[D]. 杭州: 浙江大学, 2013.
- [4] Cheng S, Wu J. Air-cathode preparation with activated carbon as catalyst, PTFE as binder and nickel foam as current collector for microbial fuel cells[J]. *Bioelectrochemistry*, 2013, 92: 22-26.
- [5] Zhang F, Chen G, Hickner M A, et al. Novel anti-flooding poly (dimethylsiloxane) (PDMS) catalyst binder for microbial fuel cell cathodes[J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 218: 100-105.
- [6] Santoro C, Ieropoulos I, Greenman J, et al. Power generation and contaminant removal in single chamber microbial fuel cells (SCMFCs) treating human urine[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, 38(26): 11543-11551.
- [7] Gong X, You S, Wang X, et al. Silver-tungsten carbide nanohybrid for efficient electrocatalysis of oxygen reduction reaction in microbial fuel cell[J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 225: 330-337.
- [8] Santoro C, Li B, Cristiani P, et al. Power generation of microbial fuel cells (MFCs) with low cathodic platinum loading[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, 38(1): 692-700.
- [9] Wang X, Santoro C, Cristiani P, et al. Influence of electrode characteristics on coulombic efficiency (CE) in microbial fuel cells (MF-Cs) treating wastewater[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2013, 160(7): G3117-G3122.
- [10] Cristiani P, Carvalho M L, Guerrini E, et al. Cathodic and anodic biofilms in single chamber microbial fuel cells[J]. *Bioelectrochemistry*, 2013, 92: 6-13.
- [11] Buitrón G, Cervantes-Astorga C. Performance evaluation of a low-cost microbial fuel cell using municipal wastewater[J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2013, 224(3): 1-8.
- [12] Liu X, Sun X, Huang Y, et al. Nano-structured manganese oxide as a cathodic catalyst for enhanced oxygen reduction in a microbial fuel cell fed with a synthetic wastewater[J]. *Water Research*, 2010, 44(18): 5298-5305.

- [13] Gao H, Li Z, Qin X. Synthesis of carbon microspheres loaded with manganese oxide as air cathode in alkaline media [J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 248: 565 – 569.
- [14] Gnana Kumar G, Awan Z, Suk Nahm K, *et al.* Nanotubular MnO₂/graphene oxide composites for the application of open air-breathing cathode microbial fuel cells [J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2014, 53: 528 – 534.
- [15] Khilari S, Pandit S, Das D, *et al.* Manganese cobaltite/polypyrrole nanocomposite-based air-cathode for sustainable power generation in the single-chambered microbial fuel cells [J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2014, 54: 534 – 540.
- [16] Wang P, Lai B, Li H, *et al.* Deposition of Fe on graphite felt by thermal decomposition of Fe(CO)₅ for effective cathodic preparation of microbial fuel cells [J]. *Bioresource Technology*, 2013, 134: 30 – 35.
- [17] Xia X, Zhang F, Zhang X, *et al.* Use of pyrolyzed iron ethylenediaminetetraacetic acid modified activated carbon as air-cathode catalyst in microbial fuel cells [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(16): 7862 – 7866.
- [18] Zhao Y, Watanabe K, Hashimoto K. Efficient oxygen reduction by a Fe/Co/C/N nano-porous catalyst in neutral media [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(4): 1450 – 1456.
- [19] Watson V J, Nieto Delgado C, Logan B E. Influence of chemical and physical properties of activated carbon powders on oxygen reduction and microbial fuel cell performance [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(12): 6704 – 6710.
- [20] Wang X, Gao N, Zhou Q, *et al.* Acidic and alkaline pretreatments of activated carbon and their effects on the performance of air-cathodes in microbial fuel cells [J]. *Bioresource Technology*, 2013, 144: 632 – 636.
- [21] Zhang X, Shi J, Liang P, *et al.* Power generation by packed-bed air-cathode microbial fuel cells [J]. *Bioresource Technology*, 2013, 142: 109 – 114.
- [22] Wen Q, Wang S, Yan J, *et al.* Porous nitrogen-doped carbon nanosheet on graphene as metal-free catalyst for oxygen reduction reaction in air-cathode microbial fuel cells [J]. *Bioelectrochemistry*, 2014, 95: 23 – 28.
- [23] Zahoor A, Christy M, Hwang Y J, *et al.* Improved electrocatalytic activity of carbon materials by nitrogen doping [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, 147: 633 – 641.
- [24] Liu Y, Liu H, Wang C, *et al.* Sustainable energy recovery in wastewater treatment by Microbial Fuel Cells; Stable power generation with nitrogen-doped graphene cathode [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(23): 13889 – 13895.
- [25] Santoro C, Babanova S, Atanassov P, *et al.* High power generation by a membraneless single chamber Microbial Fuel Cell (SCMFC) using enzymatic Bilirubin Oxidase (BOx) air-breathing cathode [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2013, 160(10): H720 – H726.
- [26] Gong X, You S, Wang X, *et al.* A novel stainless steel mesh/cobalt oxide hybrid electrode for efficient catalysis of oxygen reduction in a microbial fuel cell [J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2014, 55: 237 – 241.
- [27] Dong H, Yu H, Wang X, *et al.* A novel structure of scalable air-cathode without Nafion and Pt by rolling activated carbon and PTFE as catalyst layer in microbial fuel cells [J]. *Water Research*, 2012, 46(17): 5777 – 5787.
- [28] Santoro C, Cremins M, Pasaogullari U, *et al.* Evaluation of water transport and oxygen presence in single chamber microbial fuel cells with carbon-based cathodes [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2013, 160(7): G3128 – G3134.
- [29] Papaharalabos G, Greenman J, Melhuish C, *et al.* Increased power output from micro porous layer (MPL) cathode microbial fuel cells (MFC) [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, 38(26): 11552 – 11558.
- [30] Ieropoulos I A, Ledezma P, Stinchcombe A, *et al.* Waste to real energy: The first MFC powered mobile phone [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013, 15(37): 15312 – 15316.
- [31] Zhang F, Ahn Y, Logan B E. Treating refinery wastewaters in microbial fuel cells using separator electrode assembly or spaced electrode configurations [J]. *Bioresource Technology*, 2014, 152: 46 – 52.
- [32] Khilari S, Pandit S, Ghangrekar M M, *et al.* Graphene oxide-impregnated PVA-STA composite polymer electrolyte membrane separator for power generation in a single-chambered microbial fuel cell [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, 52(33): 11597 – 11606.
- [33] Ahn Y, Logan B E. A multi-electrode continuous flow microbial fuel cell with separator electrode assembly design [J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2012, 93(5): 2241 – 2248.
- [34] Logan B E. Essential data and techniques for conducting microbial fuel cell and other types of bioelectrochemical system experiments [J]. *Chem Sus Chem*, 2012, 5(6): 988 – 994.
- [35] Feng Y, He W, Liu J, *et al.* A horizontal plug flow and stackable pilot microbial fuel cell for municipal wastewater treatment [J]. *Bioresource Technology*, 2014, 156: 132 – 138.
- [36] Jeon Y, Koo K, Kim H J, *et al.* Construction and operation of a scaled-up microbial fuel cell [J]. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 2013, 34(1): 317 – 320.
- [37] Choi J, Ahn Y. Continuous electricity generation in stacked air cathode microbial fuel cell treating domestic wastewater [J]. *Journal of Environmental Management*, 2013, 130: 146 – 152.
- [38] Ren L, Ahn Y, Hou H, *et al.* Electrochemical study of multi-electrode microbial fuel cells under fed-batch and continuous flow conditions [J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 257: 454 – 460.
- [39] Zhuang L, Yuan Y, Wang Y, *et al.* Long-term evaluation of a 10-liter serpentine-type microbial fuel cell stack treating brewery wastewater [J]. *Bioresource Technology*, 2012, 123: 406 – 412. ■