

微生物燃料电池阳极材料的 修饰研究进展

向 龙, 王晓慧, 海热提*, 刘 睿, 付进南, 李 媛, 徐梦莹

(北京化工大学, 北京市水处理环保材料工程技术研究中心, 北京 100029)

摘要: 简要介绍了微生物燃料电池以及微生物燃料电池阳极材料, 分别从碳纳米管、导电聚合物、石墨烯、金属及金属离子、中介体以及复合材料等方面介绍了目前微生物燃料电池阳极材料修饰的研究进展, 最后展望了微生物燃料电池的应用前景。

关键词: 微生物燃料电池; 阳极材料; 修饰; 产电性能

中图分类号: X703.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2015)01-0048-05

Research progress of anode material modification for microbial fuel cell

XIANG Long, WANG Xiao-hui, HAI Re-ti*, LIU Rui, FU Jin-nan, LI Yuan, XU Meng-ying

(Beijing University of Chemical Technology, Beijing Engineering Research Center of Environment Material for Water Purification, Beijing 100029, China)

Abstract: The microbial fuel cell (MFC) and microbial fuel cell anode material are briefly introduced. The present research progress of microbial fuel cell anode material is described from the aspects of carbon nano-tubes, conductive polymers, graphene, metal and metal ions, intermediate and composite materials. Finally, the prospects of the application of microbial fuel cells are proposed.

Key words: MFC; anode material; modification; electricity generation performance

微生物燃料电池 (microbial fuel cell, MFC) 是 20 世纪末才兴起的一种废物资源化绿色技术, 它利用产电微生物将废水或废物中蕴含的化学能催化氧化转变为电能, 实现在废物处理的同时实现资源化^[1]。典型的 MFC 包括阳极室和阴极室, 2 室之间由质子交换膜或其他分隔材料隔开, 而分隔材料在 MFC 中并不是必须的, 将分隔材料从 MFC 中移除还可降低 MFC 内阻并提高其功率密度^[2]。因此, 要降低 MFC 的成本, 提高产电性能, 阳极和阴极是必须要考虑的因素。其中阳极作为有机物催化氧化的主要场所, 其表面附着的产电菌的量是决定 MFC 产电性能的关键, 同时电子向阳极的传递对电池性能的影响也是至关重要的^[3]。电子向电极表面的电子传递是由阳极材料的物理化学特性和微生物细胞膜表面具有电子传递功能的蛋白质共同作用的。因此, MFC 的阳极材料对加速阳极系统的电子传递速率、提高 MFC 产电性能起到了关键性的作用。对 MFC 阳极材料最基本的要求是比表面积大、抗腐蚀 (惰性)、无生物毒性、价廉、亲水和高电导率等。

本文中以 5 类不同的阳极修饰材料为出发点, 对近年来 MFC 在阳极修饰方面取得的进展进行综述, 并与传统的阳极材料相比, 给出了各个材料修饰以及复合修饰阳极对 MFC 产电性能的影响, 最后对各个材料的优缺点以及今后的发展前景进行了阐述, 以期对 MFC 阳极材料的相关研究提供参考和借鉴。

1 MFC 原理及简介

MFC 是一种利用微生物作为催化剂, 将燃料中的化学能催化氧化转化为电能的装置。MFC 根据结构上的不同, 可分为单室型 MFC (空气阴极) 和双室型 MFC (溶液阴极); 根据两室之间有无交换膜又可将 MFC 分为有膜型和无膜型^[4]; 而根据电子在阳极区传递方式的不同, 又可将 MFC 分为间接 MFC (加入氧化还原介质) 和直接 MFC (无氧化还原介质)^[5]。图 1 是 MFC 工作原理示意图 (以双室为例)^[1], 在阳极, 基质中含有的可降解有机物质在微生物的催化和新陈代谢作用下被氧化, 产生质子、电

收稿日期: 2014-07-22; 修回日期: 2014-11-07

基金项目: 国家国际科技合作专项 (2013DFR60250); 环境模拟与污染控制国家联合重点实验室专项经费 (13k06ESPCT); 中央高校科研业务费项目 (ZY1306)

作者简介: 向龙 (1991-), 男, 硕士生; 海热提 (1959-), 男, 博士, 教授, 主要从事污水生物处理研究, 通讯联系人, 010-64413170, hjzhx@mail.buct.edu.cn。

子和代谢产物,产生的电子传递至阳极表面并由阳极通过外接电路转移到阴极,产生的质子从阳极室透过交换膜迁移到阴极室;在阴极,经外电路传导过来的电子与电子受体(如 O_2 等)以及阳极传递来的质子发生还原反应。电子在阴阳极间不断产生、传递、流动,形成电流,这就是 MFC 的完整产电过程。

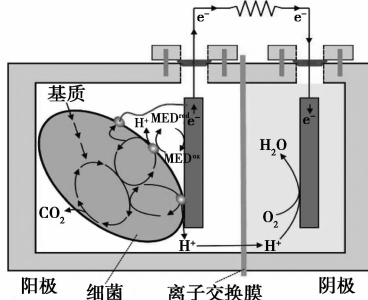


图1 微生物燃料电池工作原理示意图
(以双室为例)

2 MFC 阳极材料

要提高 MFC 的产电能力,就必须选择合适的阳极材料作为研究对象,对阳极材料及其表面特性对 MFC 产电性能的影响进行针对性研究。在 MFC 中,好的阳极材料要适宜微生物在其表面附着生长,并且有利于电子从产电菌体内向阳极的传递,同时阳极材料还需具有较小的内阻、高电导率、较好的生物相容性和化学稳定性,且不易堵塞。

目前使用最多的阳极材料主要是碳基材料,此外还有一些不易被腐蚀的金属材料。这些材料的形态主要为颗粒状、片(板)状、丝(棒)状以及网状。从构型角度可将阳极分为立体型和平面型。碳纸、碳布以及石墨板(片)是最常见的平面型阳极^[6];立体型阳极又可分为填料型和刷型,最常用的立体构

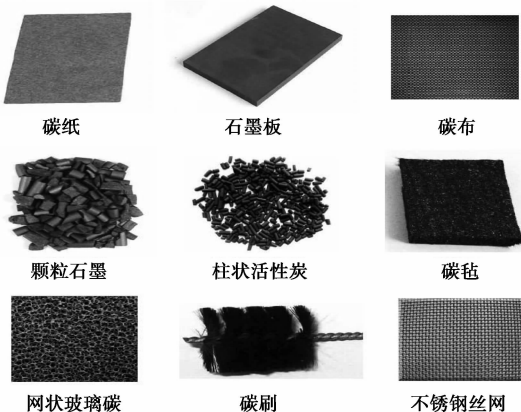


图2 常见阳极材料实物图

型阳极有颗粒石墨(填料型)、石墨毡(填料型)、碳毡(填料型)、颗粒活性炭(填料型)、网状玻璃碳(填料型)、碳刷等。金属材料虽然有比碳基材料高 2 ~ 3 个数量级的电导率,但绝大多数金属材料成本过高且易被氧化,因此在 MFC 中,金属电极的使用并不常见,目前报道的只有不锈钢电极和钛电极。常见电极材料的实物如图 2 所示。

3 阳极材料的修饰

产电微生物在降解有机物的过程中产生的电子,必需要跨越一定的能垒跃迁到阳极才能形成电流(如图 3 所示)^[7]。电子在跨越能垒跃迁的过程中造成的电压损失称为活化过电势(η_a)。在 MFC 中,阳极活化过电势高低由阳极表面的能态与在产电菌降解有机物的过程中产生的电子能态共同决定。对于某种确定的产电菌种,其产生的电子能态也是确定的,因此阳极活化过电势的高低只与阳极表面的能态高低有关。现在在 MFC 中,大部分的阳极材料均为碳毡、碳纸、石墨、碳刷和碳布等碳基材料。碳基材料虽然导电性能好,但其表面能态高,容易失去电子从而表现出还原性。因此电子需要较高的能量才能跃迁到碳基电极上,这就造成了较高的阳极活化过电势。通过对阳极进行表面修饰,降低阳极表面的能态,可以有效地降低阳极的活化过电势,提高 MFC 的产电性能。因此,探寻合适的阳极修饰材料也是提高 MFC 产电性能的关键。

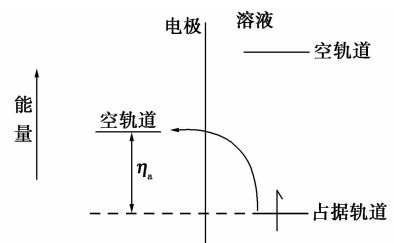


图3 电子跃迁示意图

3.1 碳纳米管

碳纳米管(CNTs)分为单壁、双壁和多壁碳纳米管(MWNTs),是日本 NEC 公司的 Iijima^[8]于 1991 年首次发现的。CNTs 上碳原子的 p 电子形成大范围的高域 π 键,由于共轭效应显著,CNTs 具有良好的导电性能。由于 CNTs 导电性极强、机械强度高、韧性强、比表面积大、化学惰性和热稳定性好、具有特定的孔隙结构以及其特有的一维纳米尺度,使其近年来成为 MFC 电极材料的热门。

众多研究表明,使用 CNTs 对阳极进行修饰可

以有效改善 MFC 的产电性能。Liang 等^[9]在 *Shewanella oneidensis* 的电子传递研究中使用了 CNTs 修饰过的阳极,结果显示其电流密度与空白阳极相比提高了 82 倍,从 *Shewanella oneidensis* 到阳极的电子传递能力显著增强。Sun 等^[6]通过 CNTs 层层组装的方法,使用 CNTs 修饰碳纸,使得 MFC 功率密度提高了 20%。Sharma 等^[10]在碳纸表面滴涂 CNTs,并以此为阳极与纯石墨阳极相比,结果表明修饰有 CNTs 的碳纸阳极的功率密度提高了 6 倍。Tsai 等^[11]采用多壁 CNTs 修饰碳纸,并以此为阳极研究其对 MFC 产电性能的影响,结果表明 MFC 的输出功率显著提高。

为了分析 CNTs 促进 MFC 产电的机制,Liang 等^[9]通过交流阻抗法和循环伏安法对电极进行测试,并由此推测出 CNTs 促进了电子从产电菌向电极的传递,从而使得阳极内阻降低。在 MFC 中使用纳米材料很有可能会使系统内的微生物失活,因此对于 CNTs 促进产电微生物产电的真正原因以及纳米材料对产电微生物的副作用仍然需要进一步的研究。

3.2 导电聚合物

Shirakawa 等^[12]在 1977 年首次发现,使用 I₂ 对聚乙炔(PA)进行掺杂可以将聚乙炔的电导率提高到 10³ S/cm,使聚乙炔成为了一种优质的导电材料,从此聚合物导电性研究开启了新纪元。导电聚合物(聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩等)是一类新颖的电极材料,兼具金属与无机半导体的光学和电学特性,电阻率也可以在较大范围内进行调节,且其可加工性和机械性能都与其他有机聚合物类似,同时还具备电化学氧化还原活性,在燃料电池电极改性中发挥着重要的作用。

Niessen 等^[13]通过研究表明,氟化聚苯胺在 MFC 中的使用可以改善铂中毒,同时使阳极的催化活性也得到提高。Zhao 等^[14]将羟化和胺化的聚苯胺用作阳极,获得的最高功率密度为 0.28 mW/cm²(阳极几何面积),开路电压约为 0.5 V。另外,Yuan 等^[15]通过电化学聚合的方式在网状碳(RVC)上修饰了一层聚吡咯,并将这种被聚吡咯修饰过的网状碳(RVC)用作阳极,得到的输出功率密度为 1.2 mW/cm³。Li 等^[16]分别通过 PANI、PAOA 修饰碳毡,并以此作为双室 MFC 的阳极研究其产电性能,结果表明,被这 2 种材料修饰过的阳极的输出功率密度比未修饰的碳毡阳极分别提高了 38% 和 17%。

3.3 石墨烯

2004 年,英国科学家 Novoselov 通过撕胶带法剥离得到了至今为止世界上最薄的单层石墨烯^[17],他们也因此获得 2010 年诺贝尔物理学奖。石墨烯是构成其他石墨材料的基本单元,其结构是真正意义上的二维晶体,其各种特性均可与 CNTs 相媲美或更优异,例如良好的光学性能、高电导率和热导率、高机械强度、自由的电子移动空间、高比表面积和高载流子迁移率。受 CNTs 在 MFC 中应用的启发,石墨烯也被用于 MFC 电极材料的研究中。

Zhang 等^[18]使用比表面积为 265 m²/g 的石墨烯对不锈钢网进行修饰,并将其作为 MFC 阳极,得到的最大电流密度为 2 668 mW/m²,这个电流密度分别是以未修饰的不锈钢网和使用聚四氟乙烯修饰过的不锈钢网作为阳极的 MFC 的 18 倍和 17 倍,这主要是因为被石墨烯修饰过的阳极比表面积有了较大幅度的提升,使得阳极上的微生物附着量明显增加,从而提高了产电性能。Xiao 等^[19]研究了以片状石墨烯与褶皱的石墨烯分别修饰过的 MFC 阳极的产电性能,并使用活性炭修饰过的阳极作为对照,结果显示,它们的最大功率密度分别是用活性炭修饰阳极的 1.3 倍和 2.0 倍,这主要是因为褶皱石墨烯具有高的比表面积和良好导电性。Liu 等^[20]通过电沉积法在碳布表面修饰石墨烯,并使用未修饰的碳布作为对照,结果显示,最大功率密度提高了近 3 倍,这主要归功于石墨烯在生物相容性上的优良性能,使得电子在电极与细菌之间的传递速率有了很大的提高。

3.4 金属离子及金属

MFC 的内阻决定了其产电性能,因此,研究者们将内阻较低金属或金属氧化物用作催化剂,通过物理或化学的方法分散固定于活性炭、石墨等多种碳基载体上,并以此作为 MFC 电极,以提高 MFC 的产电性能。Ter 等^[21]以纯钛电极作为对照,研究了以铂修饰的钛电极作为阳极材料时 MFC 的产电性能,研究结果显示,以纯钛电极作为阳极的 MFC 产电性能较差,因此纯钛不是一种理想的 MFC 阳极材料,而以铂修饰的钛电极作为阳极材料的 MFC 产电性能较好。Sun 等^[22]将金修饰过的碳纸用作 MFC 的阳极材料,研究结果显示,其产电量比以纯碳纸作为阳极的 MFC 提高了 47%。碳化钨是较早受到关注的金属电极材料,Kim 等^[23]将纯碳纸通过气相负载铁的氧化物修饰后用作 MFC 的阳极材料,研究结果显示,该 MFC 的启动时间小于使用未经任

何修饰的碳纸作为阳极的 MFC,同时获得的最大功率密度较原来的 8 mW/m^2 有了较大幅度的提升,达到了 30 mW/m^2 ,这主要是因为负载了金属氧化物阳极能够吸附更多的产电微生物。

3.5 中介体

在 MFC 研究的早期,电子从产电菌传递到阳极必须依靠具有高电化学生活性的中介体来完成。许多研究者^[24]曾经提出向 MFC 中引入合适的中介体,如 4 萘醌(HNQ)、吡啶、硫堇、2-羟基-1 等化合物,能显著提高微生物与阳极间的电子传递速率。但长期运行后系统内中介体浓度会逐渐降低,因此需要不断投加中介体来保证阳极的电子传递速率。随着研究的深入,研究者发现了能够直接将电子从微生物体内传递至电极表面的产电菌,因此研究者减少了对中介体的关注。但为了减小电池内阻,促进阳极电子的传递,近年来有研究者使用中介体修饰电极,将中介体固定在电极表面,这不仅解决了中介体流失的问题,而且有效提高了阳极电子传递速率。

Lowy 等^[25]将蒽醌-2,6-二磺酸钠(AQDS)、萘醌(NQ)分别负载在石墨片上并以此作为 MFC 的阳极材料,用海底沉积物接种,结果显示,负载了 AQDS、NQ 的石墨电极的电化学活性分别比未经过修饰的石墨电极提高了 1.7 倍和 1.5 倍。Park 等^[26]将中性红(NR)负载于石墨毡上用来作为 MFC 阳极材料,并在阳极接种 *Shewanella putrefaciens*, 研究结果表明,以修饰了 NR 的石墨毡作为阳极的 MFC 的产电效率较未经修饰的石墨毡作为阳极的 MFC 有了显著的提升,电流密度增加了 54 ~ 454 倍不等。Wang 等^[27]也将中性红(NR)固定在石墨棒上作为阳极材料,并用于处理生活污水,效果也较为显著,最大功率密度可达到 900 mW/m^2 。

3.6 复合修饰

通过以上各种材料的修饰,都能够从电子传递速率、生物相容性、氧化还原速率、材料比表面积等方面优化阳极,提高 MFC 的产电性能。但每种材料在 MFC 的应用中都存在各自的缺陷,不能有效发挥本身的优异性能,因此许多研究者通过将上述修饰材料进行搭配,可以结合 2 种不同材料各自优异的性能,互补缺陷,对阳极进行复合修饰,从而提高 MFC 的产电性能。

Qiao 等^[28]将聚苯胺负载在 CNTs 上,用 *E. coli* 接种作为 MFC 的产电菌,结果发现质量分数 20% CNTs 的复合阳极的电化学活性最高,将其用作 MFC 阳极时获得的最大功率密度达到 42 mW/m^2 ,

得到的电池输出电压最高可达 450 mV,这表明 CNTs 可提高 MFC 产电性能,用 CNTs 掺杂聚苯胺的纳米材料来修饰 MFC 的阳极,对实现 MFC 的实际应用意义重大。Zou 等^[29]用聚吡咯/CNTs 复合修饰碳纸,并以此作为 MFC 的阳极材料,使用 *E. coli* 接种作为产电菌,MFC 中也没有加入任何电子中介体,研究结果显示,与纯碳纸阳极相比,改性聚吡咯/CNTs 修饰过的碳纸阳极具有更好的电化学生活性,当聚吡咯/CNTs 的负载量为 5 mg/cm^2 时,可获得 228 mW/m^2 的最大功率密度,说明这是一种低成本、高效且非常具有前景的阳极修饰方法。Qiao 等^[30]使用聚苯胺/二氧化钛复合修饰过的电极作为 MFC 阳极,结果发现,质量分数 30% 聚苯胺的阳极的生物和电化学生性能最好,获得了 1495 mW/m^2 的最大功率密度,比之前报道的使用了同种未经修饰的电极材料且菌种相同的 MFC 的最大功率密度提高了 2 倍。

4 展望

近年来虽然研究者们已经对 MFC 进行了很多有意义的研究工作,研发了很多结构更加合理、效率更高的 MFC,但客观地说,目前 MFC 技术依然很不成熟。即使目前 MFC 展示了其在废水处理方面优异的发展前景,但将其在实际生活和工程中应用还相当遥远,仍有很多艰难的工作需要研究者们持之以恒地努力去完成,这主要是因为现在 MFC 能达到的稳定输出功率密度与氢等其他燃料电池相比存在着较大数量级的差距。且与其他燃料电池相比,目前 MFC 的制作与运行成本也相对较高。若 MFC 能够在降低成本同时又能有效提高其产电效率,那将来 MFC 必然能在废水处理以及其他污染治理领域得到广泛应用。因此,提高电池的输出功率密度是目前 MFC 研究的重中之重。

而通过对 MFC 阳极材料的修饰,改善阳极性能,是提高 MFC 输出功率密度的关键所在。寻找生物相容性好、生物催化性强,且成本相对较低的修饰材料,是降低电池内阻、加快阳极电子传递速率的关键,也是今后 MFC 的主要研究方向,这也必将进一步推动 MFC 的实际应用。

参考文献

- [1] Logan B E, Hamelers B, Rozendal R, et al. Microbial fuel cells: Methodology and technology [J]. Environ Sci Technol, 2006, 40 (17): 5181 - 5192.

- [2] Liu H, Logan B E. Electricity generation using an air-cathode single chamber microbial fuel cell in the presence and absence of a proton exchange membrane [J]. *Environ Sci Technol*, 2004, 38 (14): 4040 - 4046.
- [3] Schröder U. Anodic electron transfer mechanisms in microbial fuel cells and their energy efficiency [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2007, 9(21): 2619 - 2629.
- [4] Jang J K, Chang I S, Kang K H, *et al.* Construction and operation of a novel mediator- and membrane-less microbial fuel cell [J]. *Process Biochemistry*, 2004, 39(8): 1007 - 1012.
- [5] 康峰, 伍艳辉, 李佟茗. 生物燃料电池研究进展 [J]. *电源技术*, 2004, 28(11): 723 - 727.
- [6] Sun J J, Zhao H Z, Yang Q Z, *et al.* A novel layer-by-layer self-assembled carbon nanotube-based anode: Preparation, characterization, and application in microbial fuel cell [J]. *Electrochimica Acta*, 2010, 55(9): 3041 - 3047.
- [7] Torres C I, Marcus A K, Lee H S, *et al.* A kinetic perspective on extracellular electron transfer by anode-respiring bacteria [J]. *FEMS Microbiology Reviews*, 2010, 34(1): 3 - 17.
- [8] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon [J]. *Nature*, 1991, 354(6348): 56 - 58.
- [9] Liang P, Wang H, Xia X, *et al.* Carbon nanotube powders as electrode modifier to enhance the activity of anodic biofilm in microbial fuel cells [J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2011, 26(6): 3000 - 3004.
- [10] Sharma T, Mohana Reddy A L, Chandra T, *et al.* Development of carbon nanotubes and nanofluids based microbial fuel cell [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2008, 33(22): 6749 - 6754.
- [11] Tsai H Y, Wu C C, Lee C Y, *et al.* Microbial fuel cell performance of multiwall carbon nanotubes on carbon cloth as electrodes [J]. *Journal of Power Sources*, 2009, 194(1): 199 - 205.
- [12] Shirakawa H, Louis E J, MacDiarmid A G, *et al.* Synthesis of electrically conducting organic polymers; Halogen derivatives of polyacetylene, $(\text{CH})_x$ [J]. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 1977, (16): 578 - 580.
- [13] Niessen J, Schröder U, Rosenbaum M, *et al.* Fluorinated polyanilines as superior materials for electrocatalytic anodes in bacterial fuel cells [J]. *Electrochemistry Communications*, 2004, 6(6): 571 - 575.
- [14] Zhao Y, Nakanishi S, Watanabe K, *et al.* Hydroxylated and aminated polyaniline nanowire networks for improving anode performance in microbial fuel cells [J]. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 2011, 112(1): 63 - 66.
- [15] Yuan Y, Kim S. Polypyrrole-coated reticulated vitreous carbon as anode in microbial fuel cell for higher energy output [J]. *Bulletin-Korean Chemical Society*, 2008, 29(1): 168.
- [16] Li C, Zhang L, Ding L, *et al.* Effect of conductive polymers coated anode on the performance of microbial fuel cells (MFCs) and its biodiversity analysis [J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2011, 26(10): 4169 - 4176.
- [17] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S, *et al.* Electric field effect in atomically thin carbon films [J]. *Science*, 2004, 306(5696): 666 - 669.
- [18] Zhang Y, Mo G, Li X, *et al.* A graphene modified anode to improve the performance of microbial fuel cells [J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196(13): 5402 - 5407.
- [19] Xiao L, Damien J, Luo J, *et al.* Crumpled graphene particles for microbial fuel cell electrodes [J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 208: 187 - 192.
- [20] Liu J, Qiao Y, Guo CX, *et al.* Graphene/carbon cloth anode for high-performance mediatorless microbial fuel cells [J]. *Bioresour Technology*, 2012, 114: 275 - 280.
- [21] Ter Heijne A, Hamelers H V, Saakes M, *et al.* Performance of non-porous graphite and titanium-based anodes in microbial fuel cells [J]. *Electrochimica Acta*, 2008, 53(18): 5697 - 5703.
- [22] Sun M, Zhang F, Tong Z H, *et al.* A gold-sputtered carbon paper as an anode for improved electricity generation from a microbial fuel cell inoculated with *Shewanella oneidensis* MR-1 [J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2010, 26(2): 338 - 343.
- [23] Kim J R, Min B, Logan B E. Evaluation of procedures to acclimate a microbial fuel cell for electricity production [J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2005, 68(1): 23 - 30.
- [24] Rabaey K, Boon N, Siciliano S D, *et al.* Biofuel cells select for microbial consortia that self-mediate electron transfer [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2004, 70(9): 5373 - 5382.
- [25] Lowy D A, Tender L M. Harvesting energy from the marine sediment-water interface: III. Kinetic activity of quinone- and antimony-based anode materials [J]. *Journal of Power Sources*, 2008, 185(1): 70 - 75.
- [26] Park D, Zeikus J. Impact of electrode composition on electricity generation in a single-compartment fuel cell using *shewanella putrefaciens* [J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2002, 59(1): 58 - 61.
- [27] Wang K, Liu Y, Chen S. Improved microbial electrocatalysis with neutral red immobilized electrode [J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196(1): 164 - 168.
- [28] Qiao Y, Li C M, Bao S J, *et al.* Carbon nanotube/polyaniline composite as anode material for microbial fuel cells [J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 170(1): 79 - 84.
- [29] Zou Y, Xiang C, Yang L, *et al.* A mediatorless microbial fuel cell using polypyrrole coated carbon nanotubes composite as anode material [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2008, 33(18): 4856 - 4862.
- [30] Qiao Y, Bao S J, Li C M, *et al.* Nanostructured polyaniline/titanium dioxide composite anode for microbial fuel cells [J]. *Acs Nano*, 2007, 2(1): 113 - 119. ■