

产气肠杆菌燃料电池产电机制研究

张锦涛^{1,2,3}, 周顺桂^{2*}, 张礼霞², 卢娜^{2,3}, 邓丽芳², 倪晋仁^{1,3}

(1. 北京大学深圳研究生院城市人居环境科学与技术重点实验室, 深圳 518055; 2. 广东省生态环境与土壤研究所, 广州 510650; 3. 北京大学环境工程系, 北京 100871)

摘要: 基于铁还原菌的微生物燃料电池(MFCs)与基于产氢细菌的 MFCs 各有优劣, 前者能量利用效率高, 但底物利用范围有限; 后者底物利用广泛, 但其依靠悬浮细胞产电, 电子回收率较低. 本研究以 1 株具有铁还原活性的产氢菌 *Enterobacter aerogenes* XM02 为产电微生物, 构建了 3 种不同阳极材料的空气阴极 MFCs, 通过输出电压和库仑效率的比较以及扫描电镜观察阳极形貌等方法对此菌的产电机制进行探讨. 结果发现, 采用比表面积大且具有氢催化活性的碳毡作为阳极材料时, 可显著改善 MFCs 性能, 库仑效率由载铂碳纸阳极 MFC 的 1.68% 提高至 42.49%, 远高于已报道的其它产氢菌燃料电池. 扫描电镜证实大量细菌细胞附着在阳极表面, 形成阳极生物膜. 采用非生长基质实验排除悬浮细胞的产电作用, 证明附着在阳极的生物膜对产电起主导作用, 认为生物膜原位产氢-氧化是此菌的主要产电机制.

关键词: 微生物燃料电池; 产气肠杆菌; 库仑效率; 电子回收; 生物膜

中图分类号: X382 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)04-1215-06

Mechanisms of Bioelectricity Generation in *Enterobacter Aerogenes*-Based Microbial Fuel Cells

ZHANG Jin-tao^{1,2,3}, ZHOU Shun-gui², ZHANG Li-xia², LU Na^{2,3}, DENG Li-fang², NI Jin-ren^{1,3}

(1. Key Laboratory for Environmental and Urban Sciences, Shenzhen Graduate School, Peking University, Shenzhen 518055, China; 2. Guangdong Institute of Eco-Environment and Soil Sciences, Guangzhou 510650, China; 3. Department of Environmental Engineering, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract: Microbial fuel cells (MFCs) using hydrogen-producing bacteria (HPB) could utilize a large number of substrates to generate power. However, the coulombic efficiency is limited by the fact that only suspended cells are used as biocatalyst in anodic medium. MFCs using Fe(III)-reducing bacteria have high energy recovery efficiency, but can only utilize some simple organic matters. In this study, *Enterobacter aerogenes* XM02, a hydrogen-producing strain with Fe(III)-reducing activity, was selected as biocatalyst for MFCs, which could produce electricity by digesting lots of carbohydrates even starch. Graphite felt, a material with high specific surface area and hydrogen catalysis, instead of carbon paper supported platinum, was used as anode material. The coulombic efficiency had been substantially improved from 1.68% to 42.49%, higher than other HPB-based MFCs previously reported. The SEM image proved the ability of XM02 strain to colonize on the anode surface. Power generation of MFCs could restore quickly when anodic medium was completely replaced with non-growth medium containing glucose. This suggested that the attached cells contributed to electricity production because planktonic cells had been removed during the medium replacement. This study proposed the mechanism of power generated from *in situ* oxidation of hydrogen produced by the XM02 strain biofilm.

Key words: microbial fuel cell(MFCs); *Enterobacter aerogenes*; coulombic efficiency; electron recovery; biofilm

微生物燃料电池(microbial fuel cells, MFCs)是以微生物为催化剂将化学能转化成电能的装置^[1~3]. 作为 MFC 的核心催化剂, 微生物氧化有机物并还原电极(即向阳极传递电子)的过程是影响 MFC 电能输出的主要内因. 因此, 对 MFC 中产电微生物及其电极还原机制的研究, 有助于进一步提高 MFC 性能.

目前, 在 MFC 构型改进和新型电极材料研究中多采用混合菌接种, 如以厌氧污泥、废水等为接种物^[4~6], 但其体系复杂, 难以深入研究产电机制. 相对于混合菌 MFC, 纯菌 MFC 功率输出较低, 但其研究体系简单, 培养条件易于控制, 重复性强, 有利于深入研究产电过程. 纯菌 MFC 多采用铁还原菌为产

电微生物^[7], 如腐败希瓦氏菌(*Shewanella putrefaciens*)^[8]、硫还原地杆菌(*Geobacter sulfurreducens*)^[9]、铁还原红育菌(*Rhodospirillum rubrum*)^[10]、*Shewanella oneidensis*^[11]、*Geothrix fermentans*^[12]、*Geopsychrobacter electrodiphilus*^[13]等. 一些铁还原菌 MFCs 利用底物范围有限, 但电子回收率(即库仑效率)较高, 如 *Geobacter* 属严格厌氧菌仅能利用乙酸等简单有机物产电, 电子回收率超过

收稿日期: 2008-04-21; 修订日期: 2008-10-14

基金项目: 国家自然科学基金项目(20777013); 广东省自然科学基金项目(07006759)

作者简介: 张锦涛(1982~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为环境微生物与水处理工程, E-mail: zhangjintao@iee.pku.edu.cn

* 通讯联系人, E-mail: sgzhou@soil.gd.cn

90%^[9]; *R. ferrireducens* 在阳极形成生物膜,可彻底氧化葡萄糖等简单糖类产电,电子回收率达 81%^[10].而产氢细菌底物利用范围广泛,也常被用以构造纯菌 MFC,如采用 *Clostridium butyricum* 利用淀粉产电^[14], *Clostridium cellulolyticum* 降解纤维素产电^[15]等.产氢菌 MFCs 常用铂等催化剂催化氧化发酵生成的氢气产电,由于利用悬浮细胞作为生物催化剂,生成的氢气利用率低且基质更新时大量菌体细胞流失造成能量浪费.因此产氢菌 MFC 库仑效率很低,而在研究中对此指标鲜有探讨.

产气肠杆菌是常见的产氢细菌,为兼性厌氧菌,可迅速消耗基质中的氧,无需添加还原剂即可维持厌氧条件发酵产氢,因此常用于发酵制氢^[16]. Tanisho 等^[17]曾以 1 株产气肠杆菌的高效产氢菌株构建 MFC,以镀铂不锈钢网作为阳极,利用铂的催化活性与肠杆菌的产氢活性,氧化氢气而产电,由于铂的昂贵,这种 MFC 基本不具有实用价值,而且该文献也未对能量利用效率与产电机制进行讨论.本研究以 1 株具有铁还原活性的产氢菌菌株构建微生物燃料电池,对其产电机制进行探讨,并发现通过改善电极材料,能够有效提高该菌 MFCs 能量利用效率,对其应用价值具有指导意义.

1 材料与方法

1.1 产电菌株及培养条件

产电菌株采用从广东肇庆地下古森林土壤中分离的产气肠杆菌 *Enterobacter aerogenes* XM02^[18](中国

普通微生物中心保藏编号为 CGMCC1969).XM02 菌株为具有铁还原活性的产氢细菌,兼性厌氧,电子供体利用谱较广,可还原多种三价铁,如水铁矿、针铁矿等.

MFCs 接种采用 Luria-Bertani (LB)液体培养基好氧培养的浓缩菌悬液,浓度约 10⁸ CFU/mL.

MFCs 阳极基质(阳极液): KCl 0.1 g; NH₄Cl 0.25 g; 维生素溶液^[19] 10 mL; 微量元素溶液^[19] 10 mL; pH 7.0 10 mmol/L磷酸缓冲液; 10 mmol/L葡萄糖(底物利用谱试验时分别用果糖、麦芽糖、乳糖、蔗糖、可溶性淀粉、乳酸等代替葡萄糖).

MFCs 阳极非生长基质: 10 mmol/L 葡萄糖; pH 7.0 10 mmol/L磷酸缓冲液.

1.2 MFC 装置

A、B、C 型反应器为 3 种不同阳极材料的空气阴极 MFC 装置(如图 1),阳极室内径为 10 cm × 5 cm × 8.5 cm,阴极为热压在质子交换膜(PEM)一侧的载铂碳纸,铂(Pt)含量为 1.12 mg/cm²,阴极有效投影面积 11.5 cm². A 型 MFC 阳极为无铂碳纸,有效投影面积 17 cm². B 型 MFC 阳极为载铂碳纸,载铂量 1.12 mg/cm²,有效投影面积 17 cm². C 型反应器采用折叠碳毡(总投影面积为 540 cm²,真实面积 > 18.4 m²)作为阳极.碳毡使用前置于 0.5 mol/L 的硫酸煮沸 1 h 以除去残留的金属杂质.将阳极(碳毡或碳纸) 121℃湿热灭菌后装入反应器.

微生物培养及 MFCs 运行均在(30 ± 1)℃条件下进行.

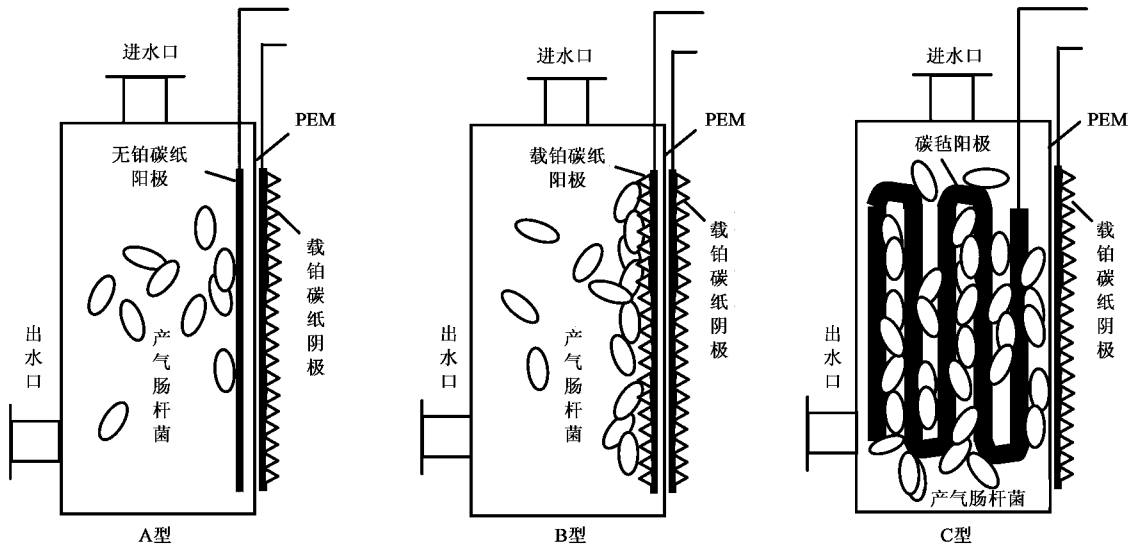


图 1 3 种 MFCs 装置示意

Fig.1 Schematic diagram of three types of microbial fuel cells

1.3 数据采集与计算

输出电压由 16 通道信号采集器(AD8223, 北京瑞博华控制技术有限公司)自动采集存储, 每 2 min 记录 1 次. 电流 I 由欧姆定律 $I = U/R$ 计算, R 为外电阻, 除绘制极化曲线外 $R = 1\,000\,\Omega$. 电压输出稳定时, 由变阻箱改变外电阻($0 \sim 5\,000\,\Omega$), 测得 MFC 不同外电阻时的输出电压, 求得输出功率, 绘制极化曲线. 由欧姆定律知, 输出功率最大时内阻等于外电阻, 因此可由极化曲线估算内阻. 功率密度 $P = IU/A$, A 为阳极面积.

库仑效率 $\eta = C_p/C_T \times 100\%$, 式中, C_p 为实际电量, 由电流 I 对时间积分获得 $C_p = \int Idt$, C_T 为彻底氧化有机物的理论产电量, $C_T = FbSV/M$, F 为法拉第常数 $96\,485\text{ C/mol}$; b 为每摩尔有机物彻底氧化产生的电子数, 本计算中有机物为葡萄糖, 彻底氧化时每摩尔葡萄糖产生 24 摩尔电子, 即 $b = 24$; V 为阳极液体积, S 为葡萄糖浓度, M 为葡萄糖分子量.

2 结果与讨论

2.1 MFC 启动与运行

将 10 mL XM02 菌悬液分别接种入装有无菌阳极液的 A、B 和 C 型 MFCs 中, 并向阳极室通入 N_2 20 min 后, 将 MFCs 接入电路, 开始记录产电过程. 运行 3 个周期电压输出规律稳定后, 进行各项测试.

由图 2 可见, A 型 MFC(无铂阳极)最高电压输出低于 0.1 V, 平均输出电压低于 0.02 V, 初步判断可能与无铂阳极对 XM02 菌株产生的氢气催化活性低有关. 而 B(载铂阳极)反应器在更新葡萄糖基质后电压输出迅速上升, 4 h 左右超过 0.4 V, 最高可达 0.47 V, 但其库仑效率低下, 仅为 1.68% (见表 1). C

型 MFC(碳毡阳极)电压输出最高可达 0.46 V, 输出上升阶段与 B 型相似, 但达到最高值后 B 型电压下降较快, 而 C 的下降曲线平缓, 运行周期明显长于 B 型 MFC(见表 1), 计算库仑效率为 42.49%, 远高于目前已报道过的产氢菌 MFC.

底物利用谱试验发现, XM02 菌株能够利用多种有机物产电. 除葡萄糖外, 还能利用果糖、麦芽糖、乳糖、蔗糖甚至可溶性淀粉, 在 B 型或 C 型 MFC 中最高电压输出达 0.43 ~ 0.49 V, 其产电规律与图 2 相似, 即输出电压迅速升至高位后缓慢回落(数据未显示). 已有研究表明, 产气肠杆菌可用于糖蜜废水、淀粉废水、秸秆等有机废物发酵产氢^[20, 21]. 由此可见, 以 XM02 菌株构建的 MFCs 具有处理糖蜜、淀粉类废水的潜力, 有待进一步研究开发. 此外, XM02 菌株为兼性厌氧菌, 构建 MFCs 还具有其它优势, 如好氧培养生长迅速(相对于厌氧生长), 可短时间富集大量菌体; 好氧代谢可迅速消耗溶解在阳极液中的残留氧气, 保持阳极室厌氧状态, 有利于产电.

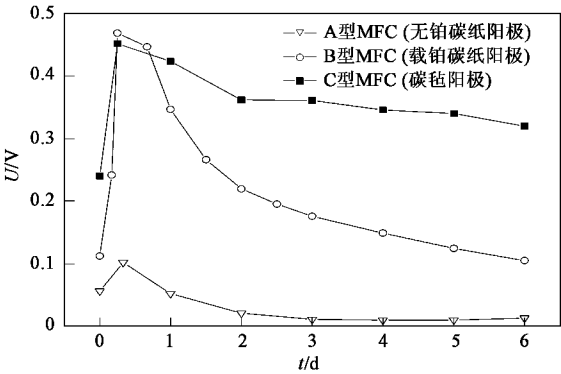


图 2 3 种类型 MFCs 运行产电效果对比

Fig.2 Voltage generation of running three types of MFCs with different anodes

表 1 不同阳极材料 MFCs 性能比较

Table 1 Performance of two types of microbial fuel cells based on different anode materials

MFCs 型号	阳极材料	内阻/ Ω	最大输出功率阳极 室容积/ $\text{mW}\cdot\text{m}^{-3}$	开路电压/V	库仑效率/%	运行周期 ¹⁾ /d
B	载铂碳纸	420	778.5	0.702	1.68	10
C	碳毡	390	612.9	0.741	42.49	160

1) 以 MFCs 输出电压低于 0.05 V 时为周期结束; C 型 MFC 已折算为与 B 消耗等量葡萄糖时的运行周期时长

2.2 产电机制研究

2.2.1 原位产氢-氧化产电

由图 2 可知, 阳极无铂的 A 型 MFC 初期有微弱电压输出(低于 0.1 V), 其后迅速下降, 低于 0.05 V, 而阳极载铂的 B 型 MFC 输出电压则远高于 A 型, 此结果与以前所报道的产氢细菌 MFCs 的原位产氢-氧

化产电机制吻合^[12, 13], 即产氢菌原位生成的氢气被 Pt 等催化剂催化氧化并产生电子进入 MFC 回路. C 型 MFC 阳极材料为碳毡, 并无 Pt 等催化剂, 仍能与产气肠杆菌作用产电, 推测由于碳材料对氢气有微弱催化活性(碳纸阳极 MFC 微弱产电), 而碳毡为比表面积巨大(达 $5.6 \times 10^4\text{ m}^{-1}$)的碳纤维制品, 对氢

气有良好的催化性.向装满无菌阳极液的 C 型 MFC 中通入氢气,MFC 可持续产电(见图 3),上述推测得到证实.当通入氢气一段时间(约 1 h)后,停止供气,C 型 MFC 仍能持续产电(> 20 min),说明碳毡可吸附部分多余氢气,此外,碳毡还能为细菌细胞提供充足的接触或反应表面,因此它是一种较理想的电极材料.梁鹏等^[22]还报道了将石墨和碳毡作为阳极填充料能缩短电池启动期.尽管 B 型 MFC 阳极载有 Pt 催化剂,但通入氢气,并无明显电压输出(见图 3),说明载铂碳纸阳极与氢气及 XM02 细胞接触和反应面积有限,大部分氢气并未氧化即被排出,而这也从一方面解释了 B 型 MFC 库仑效率远远低于 C 型 MFC(见表 1)的原因.

当 B 和 C 型 MFCs 运行稳定后,分别向其阳极液中通入氮气,观察电压输出变化情况(如图 4).B 型 MFC 电压下降,可能原因是氮气驱散细菌产生的氢气从而抑制产电.而 C 型 MFC 电压输出则无明显变化,原因是碳毡内部结构较碳纸更为复杂,产电微生物在碳毡表面形成生物膜可有效阻止通入的氮气进入碳毡内部.在以前研究中,未见报道产氢细菌可附着于阳极表面形成生物膜产电,因此本实验针对该菌株是否利用生物膜产电进一步研究.

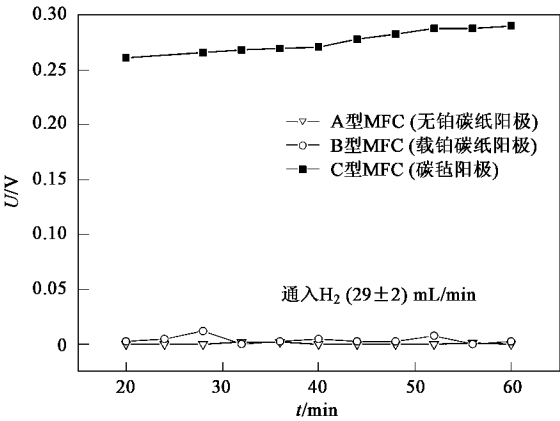


图 3 分别向 A、B 和 C 型 MFCs 的无菌阳极液中通入 H₂
Fig.3 Anode chambers of A, B and C MFCs filled with sterilized anolyte were flushed with H₂ respectively

2.2.2 阳极生物膜产电

一般认为,阳极室中的微生物细胞有附着和悬浮 2 种状态,已研究的产氢菌 MFC 多采用悬浮细胞作为微生物催化剂(即悬浮细胞对产电起主要作用),而以 Pt 或其它具有氢催化活性的材料浸入溶液中催化氧化细菌产生的氢气^[14, 15, 17, 23].这些 MFCs 更换基质时需要留下部分原有基质(菌悬液)作为下

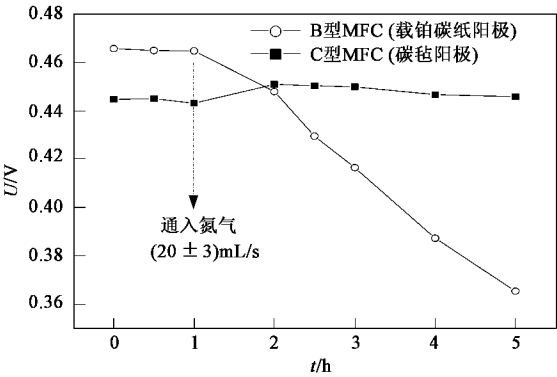
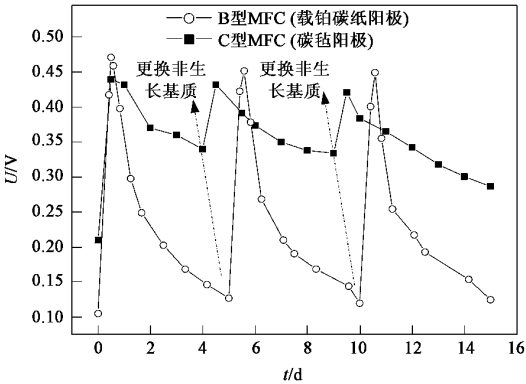


图 4 向运行稳定的 B 和 C 型 MFCs 中通入氮气对产电的影响
Fig.4 Power generation by running B and C MFCs when flushed with N₂

一产电周期的接种物,一方面,大部分原有基质被弃用,大量细胞被浪费,如果处理不当,甚至有潜在的环境风险;另一方面,新基质的部分能量被用于悬浮细胞生长而损耗,是产氢菌 MFC 的库仑效率低下的重要原因之一.

以 XM02 菌株构建的 MFCs 运行稳定后,可完全更新基质,且不影响产电效果.为排除悬浮细胞影响,考察阳极上附着细胞(生物膜)是否对 MFCs 产电起主要作用,在研究中将运行稳定的 B 和 C 型 MFCs 的阳极液完全更换为非生长基质(葡萄糖磷酸缓冲液,未添加微生物生长所必需的维生素、微量元素、氮源等)^[9].完全更换基质可去除原基质中的悬浮细胞,而采用非生长基质则可限制细胞繁殖,因此条件下的产电可全部归属于生物膜.由图 5 可见,更换 2 次非生长基质后,B 和 C 型 MFCs 电压输出均可迅速恢复,其产电规律并无明显变化(图 5).由此可见,悬浮细胞对 MFCs 产电作用不大,生物膜是产



图中箭头表示将阳极液完全更换为非生长培养基
图 5 B 和 C 型 MFCs 换基质试验示意
Fig.5 Electricity generation by B and C MFCs

电的主要贡献者^[9,10].扫描电镜照片(图 6)证实阳极上附着有大量细菌细胞,且形成复杂多层结构,即生物膜.生物膜产电机制有助于提高产电菌细胞的抗干扰能力,如减弱氮气扰动(图 4)和更换基质(图 5)对产电的影响;而当采用比表面积大的材料如碳毡时,可为微生物生长提供大量附着表面,从而有效截

留悬浮细胞,增加参与产电的细胞数量,有机物利用速率加快,显著改善能量利用效率,因而电子回收率远高于已报道的其它产氢菌燃料电池.

综上所述, XM02 菌株主要为生物膜原位产氢-氧化产电机制,即附着在阳极的生物膜产生氢气被阳极催化氧化,并将电子传递至外电路,形成电流回路.

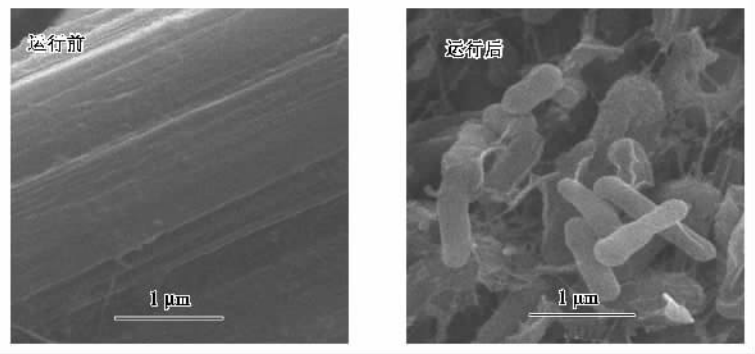


图 6 B 型 MFC 运行前后阳极表面的扫描电镜照片

Fig.6 Scanning electron micrographs show the differences of anode surface in Type B MFC before and after running

不同于其它产氢菌, XM02 菌具有 Fe(Ⅲ)还原活性,因而笔者推测,基于 XM02 菌的 MFCs 的产电机制可能与其铁还原活性有关,今后笔者将进行 XM02 菌株铁还原活性与产电过程的对比研究,以深入理解该菌的胞外电子传递过程^[7].虽然目前产氢菌 MFCs 研究中提出生物膜原位产氢-氧化产电机制,但已有研究表明^[24],每摩尔葡萄糖发酵产氢气最高达 4 mol,即发酵产氢时最高电子回收率达 33.3%,而本研究中 C 型 MFC 库仑效率达 42.49%,因此产电过程究竟与产氢代谢途径中哪一步骤直接耦合尚未作探讨,而除了原位产氢机制外,也不排除有其它机制影响产氢菌产电,如生物膜内分泌物介导^[12]或纳米导线传递电子^[25]等,相关研究有待进一步展开.

3 结论

- (1) 以具有铁还原活性的产氢菌菌株 *Enterobacter aerogenes* XM02(产气肠杆菌)为产电微生物可构建 MFCs 利用多种底物产电.
- (2) 当采用比表面积大且具有氢催化活性的碳毡作为阳极材料时,可显著改善 MFCs 性能,库仑效率达 42.49%,远高于报道的其它产氢菌燃料电池.
- (3) 不同于其它产氢菌 MFCs 利用悬浮细胞产电,以 XM02 菌株构建的 MFCs 中阳极生物膜对产电起主导作用,为生物膜原位产氢-氧化产电机制.

参考文献:

- [1] Gregory K B, Lovley D R. Remediation and Recovery of Uranium from Contaminated Subsurface Environments with Electrodes [J]. Environ Sci Technol, 2005, **39**(22): 8943-8947.
- [2] Logan B E, Regan J M. Microbial fuel cells-challenges and applications [J]. Environ Sci Technol, 2006, **40**(17): 5172-5180.
- [3] Zhang L X, Zhou S G, Li W S, *et al.* Microbial fuel cell based on *Klebsiella pneumoniae* biofilm [J]. Electrochem Commun, 2008, **10**(10): 1641-1643.
- [4] 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.
- [5] 尤世界, 赵庆良, 姜珺秋. 电极构型对空气阴极生物燃料电池发电性能的影响[J]. 环境科学, 2006, **27**(11): 2159-2163.
- [6] 黄霞, 范明志, 梁鹏, 等. 微生物燃料电池阳极特性对产电性能的影响[J]. 中国给水排水, 2007, **23**(3): 8-13.
- [7] 张锦涛, 倪晋仁, 周顺桂. 基于铁还原菌的微生物燃料电池研究进展[J]. 应用与环境生物学报, 2008, **14**(2): 135-140.
- [8] Kim B H, Kim H J, Hyun M S, *et al.* Direct electrode reaction of Fe(Ⅲ)-reducing bacterium, *Shewanella putrefaciens* [J]. J Microbiol Biotechnol, 1999, **9**(2): 127-131.
- [9] Bond D R, Lovley D R. Electricity production by *Geobacter sulfurreducens* attached to electrodes [J]. Appl Environ Microb, 2003, **69**(3): 1548-1555.
- [10] Chaudhuri S K, Lovley D R. Electricity generation by direct oxidation of glucose in mediatorless microbial fuel cells [J]. Nat Biotechnol, 2003, **21**(10): 1229-1232.
- [11] Ringeisen B R, Henderson E, Wu P K, *et al.* High Power Density from a Miniature Microbial Fuel Cell Using *Shewanella oneidensis*

- DSP10 [J]. Environ Sci Technol, 2006, **40**(8): 2629-2634.
- [12] Bond D R, Lovley D R. Evidence for involvement of an electron shuttle in electricity production by *Geothrix fermentans* [J]. Appl Environ Microb, 2005, **71** (4): 2186-2189.
- [13] Holmes D E, Nicoll J S, Bond D R, *et al.* Potential role of a novel psychrotolerant member of the family geobacteraceae, *Geopsychrobacter electrodiphilus* gen. nov., sp. nov., in electricity production by a marine sediment fuel cell [J]. Appl Environ Microb, 2004, **70** (10): 6023-6030.
- [14] Niessen J, Schröder U, Scholz F. Exploiting complex carbohydrates for microbial electricity generation-a bacterial fuel cell operating on starch [J]. Electrochem Commun, 2004, **6**(9): 955-958.
- [15] Niessen J, Schröder U, Harnisch F, *et al.* Gaining electricity from *in situ* oxidation of hydrogen produced by fermentative cellulose degradation [J]. Lett Appl Microbiol, 2005, **41**(3): 286-290.
- [16] Yokoi H, Tokushige T, Hirose J, *et al.* H₂ production from starch by a mixed culture of *Clostridium butyricum* and *Enterobacter aerogenes* [J]. Biotechnol Lett, 1998, **20**(2): 143-147.
- [17] Tanisho S, Kamiya N, Wakao N. Microbial fuel cell using *Enterobacter aerogenes* [J]. Bioelectroch Bioener, 1989, **21**(1): 25-32.
- [18] 周顺桂, 李晓敏, 雷发懋, 等. 产气肠杆菌及其应用[P]. 中国专利: CN 101096645A, 2008-01-02.
- [19] Lovley D R, Phillips E J P. Novel mode of microbial energy metabolism: Organism carbon oxidation coupled to dissimilatory reduction of iron and manganese[J]. Appl Environ Microb, 1988, **54** (6): 1472-1480.
- [20] Yokoi H, Saito A, Uchida H, *et al.* Microbial hydrogen production from sweet potato starch residue [J]. J Biosci Bioeng, 2001, **91**(1): 58-63.
- [21] 周俊虎, 戚峰, 程军, 等. 不同来源污泥对稻草发酵产氢影响的研究[J]. 浙江大学学报(工学版), 2007, **41**(5): 761-764.
- [22] 梁鹏, 范明志, 曹效鑫, 等. 填料型微生物燃料电池产电特性的研究[J]. 环境科学, 2008, **29**(2): 512-517.
- [23] Zhang T, Zeng Y L, Chen S L, *et al.* Improved performances of *E. coli*-catalyzed microbial fuel cells with composite graphite/PtFE anodes [J]. Electrochem Commun, 2007, **9**(3): 349-353.
- [24] Logan B E. Extracting hydrogen and electricity from renewable resources [J]. Environ Sci Technol, 2004, **38**(9): 161A-167A.
- [25] Reguera G, Nevin K P, Nicoll J S, *et al.* Biofilm and nanowire production leads to increased current in *Geobacter sulfurreducens* fuel cells [J]. Appl Environ Microb, 2006, **72**(11): 7345-7348.