

Fe(Ⅲ)-EDTA 作为阴极电子穿梭体的微生物燃料电池持续产电机制

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

(1. 中国科学院广州地球化学研究所, 广州 510640; 2. 广东省生态环境与土壤研究所, 广州 510650; 3. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要: 阴极氧还原反应(ORR)是影响微生物燃料电池(microbial fuel cell, MFC)性能的重要因素. 采用双室 MFC 以 Fe(Ⅲ)-EDTA 为阴极液进行持续产电试验. 结果表明, 添加 Fe(Ⅲ)-EDTA 作为阴极液可显著加速氧还原反应速率, 降低内阻, 提高输出电压与功率. 当阴极液中存在 20.0 mmol/L 的 Fe(Ⅲ)-EDTA 时, 电池内阻仅为 300 Ω, 比对照降低了 900 Ω, 其输出电压(1 000 Ω 下)与功率密度可维持在 200.1 mV、16.0 mW/m² 左右, 比不加的对照分别提高 73.2%、70.1%. Fe(Ⅲ)-EDTA 氧化再生与持续产电试验表明, Fe(Ⅲ)-EDTA 可通过曝气氧化再生、循环利用, 即 Fe(Ⅲ)-EDTA 可作为阴极电子穿梭体加速电子至氧气的传递. Fe(Ⅲ)-EDTA 首先接受阴极电子被还原成 Fe(Ⅱ)-EDTA, 在阴极室充分曝气条件下, Fe(Ⅱ)-EDTA 将电子传递给 O₂ 同时被氧化再生成 Fe(Ⅲ)-EDTA, 从而完成电子从电极传递到氧气的穿梭过程, MFC 得以长期稳定运行. 进一步优化试验显示, Fe(Ⅲ)-EDTA 作为阴极电子穿梭体强化 MFC 产电的适宜条件为: 浓度 20.0 mmol/L、pH = 5.0 左右. 在此条件下 MFC 的最大功率密度达 100.9 mW/m².

关键词: 微生物燃料电池; 电子穿梭体; Fe(Ⅲ)-EDTA; 氧化再生; *Klebsiella pneumoniae* L17

中图分类号: X382 **文献标识码:** A **文章编号:** 0250-3301(2009)07-2142-06

Sustainable Electricity Generation in Microbial Fuel Cells Using Fe(Ⅲ)-EDTA as Cathodic Electron Shuttle

DENG Li-fang^{1,2,3}, ZHOU Shun-gui², ZHANG Jin-tao², ZHUANG Li², LU Na², ZHANG Li-xia²

(1. Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China; 2. Guangdong Institute of Eco-Environmental and Soil Sciences, Guangzhou 510650, China; 3. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: The rate of oxygen reduction reaction (ORR) at the cathode is a major factor affecting the performance of the microbial fuel cells (MFC). Results showed that when using Fe(Ⅲ)-EDTA solution as catholyte, the ORR rate was significantly increased and the internal resistance was reduced, consequently leading to an increase in power output. With a concentration of Fe(Ⅲ)-EDTA at 20.0 mmol/L in the catholyte, the MFC produced the voltage and power density at approximate 200.1 mV and 16.0 mW/m², respectively, which was increased by 73.2% and 70.1% contrary to the MFC without the presence of Fe(Ⅲ)-EDTA. The further experiment suggested that Fe(Ⅲ)-EDTA functioned as electron shuttle to accelerate electron transfer. Fe(Ⅲ)-EDTA received electron and got reduced to Fe(Ⅱ)-EDTA, which further provided electrons to oxygen and got reoxidized at the same time. Therefore Fe(Ⅲ)-EDTA can act as recyclable electron shuttles between cathode electrode and oxygen. The optimum condition in the case of using Fe(Ⅲ)-EDTA as cathode electron shuttles was tested to be Fe(Ⅲ)-EDTA concentration at 20.0 mmol/L and pH at 5.0, which allowed MFC produced the maximum power density of 100.9 mW/m².

Key words: microbial fuel cell(MFC); electron shuttle; Fe(Ⅲ)-EDTA; oxidation regeneration; *Klebsiella pneumoniae* L17

微生物燃料电池(microbial fuel cell, MFC)是近年来环境与新能源领域的研究热点, 其燃料来源广泛、反应条件温和、环境友好、能量转化效率高, 具有废弃物资源化与 COD(化学需氧量)去除双重功效^[1-3]. 目前 MFC 输出功率低, 是制约其实际应用的瓶颈. 通过筛选产电微生物、改进电池结构^[4-8]、改善电极材料^[4,9]、优化运行条件^[10]等途径均可提高 MFC 的功率输出. 其中, 改善阴极反应条件是有效提高 MFC 功率输出的重要方法.

有研究表明, 将具有较高氧化还原电势的铁氰化钾^[11-13]、高锰酸钾^[14]、重铬酸钾^[15]作为阴极电子

受体, 能够大幅提高 MFC 开路电压与输出功率, 但考虑到上述物质不可再生且具有潜在的环境危害, 因此仅限于实验室研究. 空气中的 O₂ 廉价易得, 参与阴极反应产物为水, 环境友好, 是 MFC 理想的阴极电子受体. 然而由于 O₂ 的溶解度低、氧还原反应

收稿日期: 2008-08-08; 修订日期: 2008-10-27

基金项目: 国家自然科学基金项目(40601043, 20777013); 广东省自然科学基金项目(07006759); 广东省科学技术创新引导项目(CX2007)

作者简介: 邓丽芳(1982~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为微生物燃料电池, E-mail: nannandeng@163.com

* 通讯联系人, E-mail: sgzhou@soil.gd.cn

(ORR)动力学限制,使得阴极存在较大过电势,严重制约了 MFC 输出功率的提高.采用阴极催化剂或其他氧化还原体系可降低阴极反应活化电势,加快反应速率,从而有效改善 MFC 产电性能^[16].

金属铂在酸性或碱性条件下对氧还原反应均具有较高催化活性,是高效的 MFC 阴极催化剂,然而 Pt 价格昂贵,限制了它的广泛使用^[17].研究表明,用 pyr-FePc^[18,19](热解酞菁铁)和 CoTMPP(四甲基苯卟啉钴)^[9]代替 Pt,可获得较高的输出功率,然而其制作工艺较复杂,实际应用性不强.除添加催化剂外,采用其他氧化还原体系也是改善阴极性能的有效途径.例如, Terheijne 等^[20]采用 Fe(Ⅲ)/Fe(Ⅱ)的生物氧化体系作为阴极液,即 Fe(Ⅲ)接受电子被还原成 Fe(Ⅱ),Fe(Ⅱ)被一种嗜酸性化能自养菌 *Acidithiobacillus ferrooxidans* 重新氧化成 Fe(Ⅲ),从而实现 Fe(Ⅲ)循环利用.由于 Fe(Ⅲ)/Fe(Ⅱ)电子对标准势能达 0.77 V,而且阴极反应的过电势较低,因而可大大降低电池内阻,显著提高输出功率.然而,为了维持 Fe(Ⅲ)溶解度与嗜酸菌 *A. ferrooxidans* 的 Fe(Ⅱ)氧化活性,整个阴极体系 pH 必须保持在 2.0~2.5,这就对 MFC 的交换膜提出了更高的要求.为防止阴极液中的质子扩散到阳极室影响阳极产电微生物活性, Terheijne 等^[21]不得不采用成本昂贵的双极膜,从而大大地提高制作与维护成本.

本研究以 Fe(Ⅲ)-EDTA 溶液作为阴极液,即在 Fe(Ⅲ)中引入 EDTA(乙二氨四乙酸)络合剂,使得 Fe(Ⅲ)离子在酸性至弱碱性范围均能维持较高浓度,避免阴极室与阳极室存在过大的 pH 浓度差(无需采用双极膜),以期在降低成本的同时电池能够持续强化产电且长期运行性能稳定.

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

材料:质子交换膜(Nafion117,美国 Du Pont 公司),使用前在质量分数为 3%的 H₂O₂ 中煮沸 1 h 以除去表面有机物,然后依次在 80℃的去离子水、0.5 mol/L 的硫酸、去离子水中各处理 1 h,最后置于去离子水中备用;石墨毡(面积为 4.5 cm×4.5 cm)121℃高压灭菌后备用.

仪器:16 通道电压数据采集器(AD8223,北京瑞博华控制技术有限公司),旋转式电阻箱(ZX21,上海精密仪器仪表有限公司),万用表(9807A,深圳胜利高电子科技有限公司),恒温培养箱(HPG-280H,哈尔滨东联电子技术开发有限公司),紫外可见分光

光度计(TU-1800PC,北京普析通用仪器有限责任公司).

1.2 产电菌株及培养条件

产电菌株为肺炎克雷伯氏菌^[22](*Klebsiella pneumoniae* L17,菌种保藏号为:CCTCC AB208106).采用 Luria-Bertani (LB)培养基 30℃恒温振荡培养 16 h,收集菌体,洗涤 2 次后,悬浮于 0.85%的无菌生理盐水,即制成菌悬液,浓度约 1×10⁸ CFU/mL.

MFC 阳极基质(阳极液):0.05 mol/L磷酸缓冲液(pH=7.0),3.0 g/L葡萄糖,0.25 g/L氯化铵、0.1 g/L 氯化钾、5.85 g/L氯化钠以及 10.0 mL/L 矿物质^[23]和 10.0 mL/L 维生素^[23]溶液.

1.3 MFC 装置及其启动

MFC 采用双室结构,阴、阳极室由 5 cm×5 cm 的 Nafion117 质子交换膜隔开,其容积均为 100 mL(装入 70 mL 溶液).阳极室密封,阴极室敞开,采用 300 mL/min 的通气量充分曝气,均以石墨毡为电极.电池在运行及测试过程均置于 30℃恒温培养箱中.

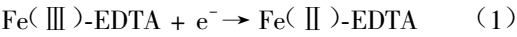
构建 A、B、C 3 个材料相同的双室 MFC. A 反应器以含有 20.0 mmol/L 铁氰化钾+1%氯化钠溶液为阴极液;B 反应器以含有 20.0 mmol/L Fe(Ⅲ)-EDTA+1%氯化钠溶液为阴极液;C 反应器以 1%的氯化钠溶液为阴极液,作为对照.每 24 h 用 0.1 mol/L NaOH 或 0.1 mol/L HCl 调节一次阴极液 pH,使之维持在所需的 pH 值.启动时,3 个反应器阳极室分别装入 60 mL 无菌阳极液后接种 10 mL *K. pneumoniae* L17 菌悬液,并通 20 min N₂.将 MFC 接入电路,记录输出电压(外阻为 1 000 Ω),运行 3 个周期产电稳定后,进行各项测试.

1.4 测定项目与方法

电化学特性测定与计算:输出电压由 16 通道信号采集器自动采集存储,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 $R = 1\ 000\ \Omega$.电压输出达到峰值且稳定时,由变阻箱改变外电阻(0~10 000 Ω),测得 MFC 不同外电阻时的输出电压,根据 $P = U^2 / R$ 、 $P_{An} = IU / A$ 和 $J = I / A$ (其中 A 为阳极面积)分别求得输出功率、功率密度及电流密度,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,因此电池内阻可通过极化曲线进行估算.

Fe(Ⅱ)与总铁浓度采用邻菲罗啉比色测定,总铁与 Fe(Ⅱ)的差值即为 Fe(Ⅲ)浓度.根据式(1)可知,Fe(Ⅲ)-EDTA 在还原过程中与电子以 1:1 的摩尔比反应,因此 Fe(Ⅲ)-EDTA 消耗量与 MFC 产生的

电量相等,则 Fe(III)-EDTA 的初始量减去电量即得 Fe(III)-EDTA 的剩余量.由此可得,无氧条件下溶液中 Fe(III)-EDTA 浓度 $c = (c_0V - C_p/F)/V$. F 为法拉第常数 $96\,485\text{ C/mol}$, c_0 为 Fe(III)-EDTA 初始浓度 20.0 mmol/L , V 为阴极液体积, C_p 为实际电量,由电流 I 对时间积分获得 $C_p = \int Idt$.



2 结果与讨论

2.1 Fe(III)-EDTA 为阴极液的 MFC 产电持续性

图 1 为 A、B、C 3 个电池连续运行 300 h 的输出电压随时间变化曲线.其中,A 反应器阴极室在 124 h 时更换新鲜铁氰化钾溶液.铁氰化钾作为电子受体具有较低过电势,因此开始时 A 反应器最高输出电压达 456.7 mV,高于 B、C 反应器的 257.6 mV 和 114.8 mV(见图 1).

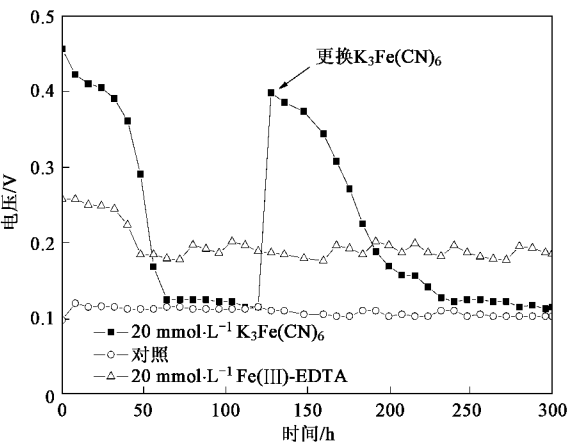


图 1 不同阴极液产电效果对比研究

Fig.1 Voltage generation in MFCs using different catholytes

但 56 h 时,A 反应器输出电压降至 168.5 mV,低于 B 反应器,且继续下降,在 64 h 时降至对照反应器 C 的水平,说明铁氰化钾是消耗性电子受体,不能通过曝气再生.124 h 时更换 A 反应器阴极溶液,输出电压迅速上升至 412.5 mV,说明阳极室中葡萄糖并未耗尽,输出电压降低是由于阴极液中铁氰化钾的耗尽引起的^[11,24].

此后,A 反应器电压再次下降到对照反应器 C 的水平,说明铁氰化钾为阴极液时需不断更新才能维持较高输出电压.而以 Fe(III)-EDTA 为阴极液的 B 反应器输出电压($1\,000\,\Omega$ 下)与功率密度可维持在 200.1 mV 、 16.0 mW/m^2 左右,比不加的对照分别

提高了 73.2%、70.1%,然电池内阻仅为 $300\,\Omega$,比对照降低了 $900\,\Omega$.说明 Fe(III)-EDTA 作为阴极液可显著加速氧还原反应速率,降低内阻,提高输出电压与功率,且接受阴极传递的电子被还原后,能通过曝气氧化再生,从而实现 MFC 的持续强化产电.

2.2 Fe(III)-EDTA 的氧化再生与 MFC 阴极反应机制

图 2 反映了不同 pH 下 Fe(III)-EDTA 的氧化再生速率.将 pH 值分别为 4.0、5.0、6.0、7.0、8.0 的 5 组 $20.0\text{ mmol/L Fe(II)-EDTA}$ 溶液充分曝气(空气通气量 300 mL/min),测定氧化生成的 Fe(III) 浓度.如图 2 所示,pH 越高, Fe(III)-EDTA 的氧化再生速率越快.当 pH 为 4.0 时, Fe(II)-EDTA 的氧化速率极低,反应 24 h 后仅 2.83% 的 Fe(II)-EDTA 被氧化;而 pH 为 5.0、6.0、7.0、8.0 时,其 Fe(II)-EDTA 氧化速率相比 pH 4.0 时显著加快,24 h 后氧化率分别达 69.38%、95.65%、96.11%及 99.89%.此结果表明,当 $\text{pH} \geq 5.0$ 时,可通过曝气实现 Fe(III)-EDTA 的氧化再生,且氧化速率随 pH 值提高而显著加快.

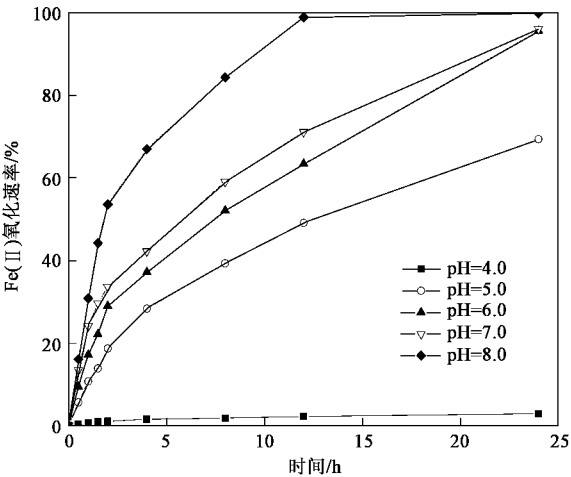


图 2 不同 pH 下 Fe(II)-EDTA 的氧化速率

Fig.2 Oxidation rate of Fe(II)-EDTA at different pH values

以 20.0 mmol/L 、 $\text{pH} = 6.0$ 的 Fe(III)-EDTA 溶液为阴极液运行 MFC,测定 Fe(III)-EDTA 浓度变化.如图 3 所示,当阴极室密封厌氧时,随着反应进行, Fe(III)-EDTA 接受阴极电子被还原,其浓度逐渐降低;而当阴极室充分曝气(空气通气量 300 mL/min)时,溶液中 Fe(III)-EDTA 浓度在反应初期有所降低,4 d 后稳定在 13.4 mmol/L 左右.由于 MFC 运行初期,阳极液 pH 值略高于阴极液,质子可透过质子交换膜扩散至阳极室使得阴极液 pH 值上升,因此出现少量铁沉淀即溶解性总铁减少,进而相应使 Fe(III)-

EDTA 浓度降低.不同于阴极室密封厌氧时 Fe(Ⅲ)-EDTA 浓度因还原逐渐降低,阴极室曝气时还原生成的 Fe(Ⅱ)-EDTA 可被 O₂ 氧化再生,从而使 Fe(Ⅲ)-EDTA 浓度维持在较高水平.

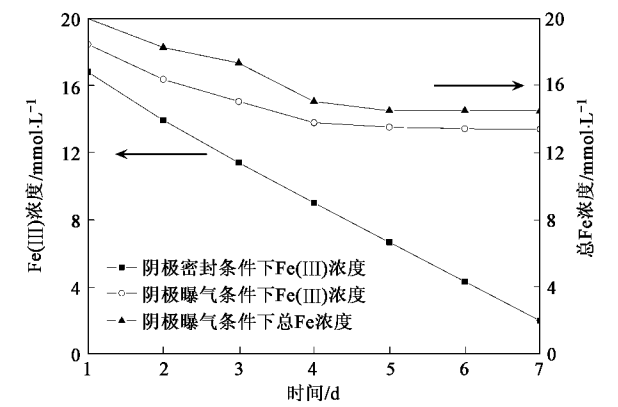


图3 MFC 运行过程中Fe(Ⅲ)-EDTA 与溶解性总铁浓度变化
Fig.3 Changes in the concentrations of total Fe and Fe(Ⅲ)-EDTA in MFCs under different conditions of cathode

综上所述,Fe(Ⅲ)-EDTA 可作为电子穿梭体参与阴极氧还原反应,实现 MFC 的持续强化产电.其阴极反应机制具体为:Fe(Ⅲ)-EDTA 接受阴极电子被还原成 Fe(Ⅱ)-EDTA,在阴极室充分曝气条件下,Fe(Ⅱ)-EDTA 将电子传递给 O₂ 同时自身被氧化成 Fe(Ⅲ)-EDTA,从而完成电子由电极转移到氧气的穿梭过程(如图4).与 Terheijne 等^[20]采用的 Fe(Ⅲ)/Fe(Ⅱ)生物氧化体系(pH 为 2.0~2.5)相比,本研究具有如下优点:①EDTA 络合剂的引入可有效防止 Fe(Ⅲ)沉淀,使得阴极液在较宽 pH 范围均能维持较高 Fe(Ⅲ)浓度,从而避免了阴极室与阳极室存在过大的 pH 差,也无需为此采用昂贵的双极膜;②Fe(Ⅲ)-EDTA 能近中性条件下直接通过曝气迅速氧化再生,避免了繁琐的生物体系.

2.3 Fe(Ⅲ)-EDTA 作为 MFC 阴极电子穿梭体的优化试验

2.3.1 阴极液浓度优化

MFC 阴极性能一定程度上取决于阴极液浓度^[21].当阴极液浓度较高时,有利于提高开路电压与输出功率^[8,25].实验结果表明,当阴极液 Fe(Ⅲ)-EDTA 浓度由空白提高到 5.0 mmol/L 和 20.0 mmol/L 时,MFC 开路电压分别由 226.9 mV 提高至 550.7 mV 和 635.1 mV,最大输出功率则由 11.3 mW/m²提高至 71.3 mW/m²和 85.2 mW/m²(图5).由此可知,提高 Fe(Ⅲ)-EDTA 浓度有助于提升 MFC 输出功率,但增幅随浓度升高而逐渐减缓.此外,Fe(Ⅲ)-EDTA 的溶

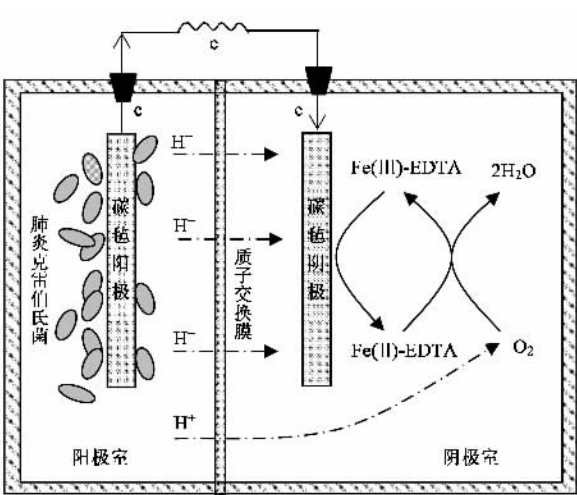


图4 Fe(Ⅲ)-EDTA 作为阴极电子穿梭体的产电机制
Fig.4 Illustration of the mechanism of electricity production in the MFC with the presence of Fe(Ⅲ)-EDTA

解度与稳定性受 pH 的影响很大,pH 越高,溶液中稳定存在的 Fe(Ⅲ)-EDTA 浓度就越低.本试验发现,当 pH = 8.0 时,阴极液中 Fe(Ⅲ)-EDTA 浓度以 20.0 mmol/L 为宜,超过此值,在 MFC 运行过程中,阴极液中会有氢氧化铁固体析出,损害阴极材料与交换膜的性能.因此,考虑 Fe(Ⅲ)-EDTA 实际溶解度以及成本因素,选择 20.0 mmol/L 为最适浓度.

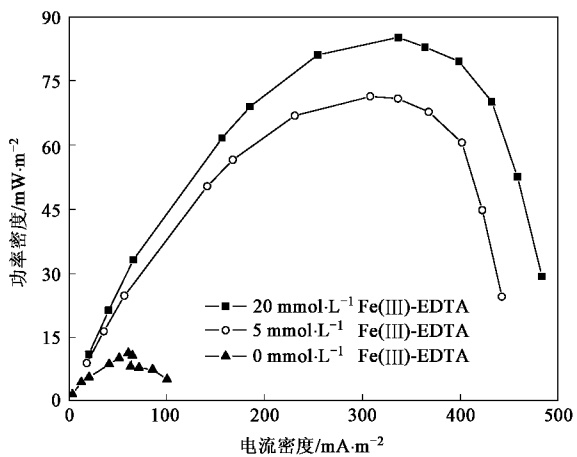


图5 不同浓度Fe(Ⅲ)-EDTA(pH 6.0)作为阴极液时的 MFC 极化曲线
Fig.5 Polarization curves of MFCs in the case of different concentrations of Fe(Ⅲ)-EDTA at pH 6.0

2.3.2 阴极液 pH 优化

图6反映了不同阴极液 pH 对极化曲线与输出电压的影响.可以看出,pH 为 5.0 时,功率密度与输出电压最高,pH 为 8.0 时最低.而由阴极 ORR 的能斯特方程可知,理论上,pH 值每上升一个单位,

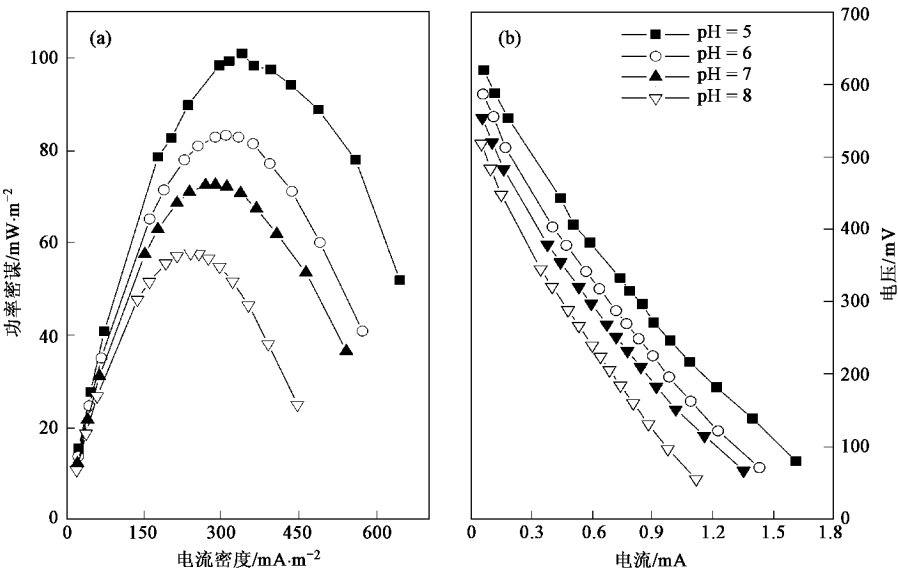


图 6 不同 pH 阴极液的极化曲线及输出电压
Fig.6 Polarization curves and voltages of MFCs in the case of different pHs of the catholyte

E_{Cathode}^0 将降低 59.2 mV. 实验测得在最适浓度 20.0 mmol/L 下, 阴极液 pH 为 5.0、6.0、7.0、8.0 时反应器开路电压分别为 672.7、643.6、611.7 及 577.2 mV, 与理论计算趋势一致.

如表 1 所示, 最大功率密度随阴极液 pH 值降低而升高. 当阴极液 pH 值为 5.0 时, 最大功率密度达 100.9 $\text{mW} \cdot \text{m}^{-2}$; 而阴极液 pH 值为 8.0 时, 其最大功率密度降低了 42.8%, 仅为 57.7 $\text{mW} \cdot \text{m}^{-2}$. 尽管降低阴极液 pH 有利于提升电池性能, 然而质子交换膜无法维持过大的阴阳室的 pH 差, 低 pH 将对阳极微生物生长及产电活性产生不利影响^[10]. 而且, 由图 2 可知, Fe(II)-EDTA 的氧化再生速率随 pH 值的降低而减慢, 在 pH 值低于 4.0 时极难被氧化, 而当 pH 值高于 5.0 时显著加快. 因此, 为同时获得较好的产电性能与较高的 Fe(II) 氧化再生速率, 选择 5.0 作为阴极液的最适 pH.

表 1 不同 pH Fe(III)-EDTA (20.0 mmol/L)对 MFCs 性能的影响

阴极 pH	开路电压 /mV	最高功率密度 / $\text{mW} \cdot \text{m}^{-2}$	电流密度 / $\text{mA} \cdot \text{m}^{-2}$
5.0	672.7	100.9	339.5
6.0	643.6	83.2	308.3
7.0	611.7	72.5	287.8
8.0	577.2	57.5	256.3

综上所述, Fe(III)-EDTA 作为阴极电子穿梭体强化 MFC 产电的适宜条件为: 浓度 20.0 mmol/L、pH

= 5.0 左右.

3 结论

(1) 双室 MFC 中添加 Fe(III)-EDTA 作为阴极液可显著加速氧还原反应速率, 降低内阻, 提高输出电压与功率. 当阴极液中存在 20.0 mmol/L 的 Fe(III)-EDTA 时, 电池输出电压(1 000 Ω 下)与功率密度可维持在 200.1 mV、16.0 $\text{mW} \cdot \text{m}^{-2}$ 左右, 比不加的对照分别提高了 73.2%、70.1%. 并且, Fe(III)-EDTA 可通过曝气氧化再生、循环利用.

(2) Fe(III)-EDTA 强化 MFC 持续产电的机制为阴极电子穿梭机制, 即 Fe(III)-EDTA 作为阴极电子穿梭体加速电子至氧气的传递过程, 它首先接受阴极电子被还原, 继而通过曝气氧化再生, 达到循环利用的效果, 保证了 MFC 的长期稳定运行.

(3) Fe(III)-EDTA 作为阴极电子穿梭体强化 MFC 产电的适宜条件为: 浓度 20.0 mmol/L、pH = 5.0 左右. 在此条件下 MFC 的最大输出功率密度达 100.9 $\text{mW} \cdot \text{m}^{-2}$.

参考文献:

[1] Liu H, Ramnarayanan R, Logan B E. Production of electricity during wastewater using a single chamber microbial fuel cell [J]. Environ Sci Technol, 2004, 38(7): 2281-2285.

[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] Min B, Logan B E. Continuous electricity generation from domestic wastewater and organic substrates in a flat plate microbial fuel cell [J]. *Environ Sci Technol*, 2004, **38**(21): 5809-5814.
- [4] Park D H, Zeikus J G. Improved fuel cell and electrode designs for producing electricity from microbial degradation [J]. *Biotechnol Bioeng*, 2003, **81**(3): 348-355.
- [5] Cheng S, Liu H, Logan B E. Increased power generation in a continuous flow MFC with advective flow through the porous anode and reduced electrode spacing [J]. *Environ Sci Technol*, 2006, **40**(7): 2426-2432.
- [6] Oh S E, Logan B E. Proton exchange membrane and electrode surface areas as factors that affect power generation in microbial fuel cells [J]. *Appl Microbiol Biot*, 2006, **70**(2): 162-169.
- [7] 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.
- [8] Liu H, Cheng S, Logan B E. Power generation in fed-batch microbial fuel cells as a function of ionic strength, temperature and reactor configuration [J]. *Environ Sci Technol*, 2005, **39**(14): 5488-5493.
- [9] Cheng S, Liu H, Logan B E. Power densities using different cathode catalysts (Pt and CoTMP) and polymer binders (Nafion and PTFE) in single chamber microbial fuel cells [J]. *Environ Sci Technol*, 2006, **40**(1): 364-369.
- [10] Gil G C, Chang I S, Kim B H, *et al.* Operational parameters affecting the performance of a mediator-less microbial fuel cell [J]. *Biosens Bioelectron*, 2003, **18**: 327-334.
- [11] Oh S E, Min B, Logan B E. Cathode performance as a factor in electricity generation in microbial fuel cells [J]. *Environ Sci Technol*, 2004, **38**(18): 4900-4904.
- [12] Schröder U, Niessen J, Scholz F. A generation of microbial fuel cells with current outputs boosted by more than one order of magnitude [J]. *Angew Chem Int Edit*, 2003, **42**(25): 2880-2883.
- [13] Rabaey K, Lissens G, Siciliano S D, *et al.* A microbial fuel cells capable of converting glucose to electricity at high rate and efficiency [J]. *Biotechnol Lett*, 2003, **25**: 1531-1535.
- [14] You S J, Zhao Q L, Zhang J N, *et al.* A microbial fuel cell using permanganate as the cathodic electron acceptor [J]. *Power Sour*, 2006, **162**: 1409-1415.
- [15] 赵庆良, 张金娜, 尤世界, 等. 不同阴极电子受体从生物燃料电池中发电的比较研究[J]. *环境科学学报*, 2006, **26**(12): 2052-2057.
- [16] Shukla A K, Suresh P, Berchmans S, *et al.* Biological fuel cells and their applications [J]. *Curr Sci*, 2004, **87**(4): 455-468.
- [17] Zhang J, Sasaki K, Sutter E, *et al.* Stabilization of platinum oxygen-reduction electrocatalysts using gold clusters [J]. *Science*, 2007, **315**: 220-222.
- [18] Park D H, Park Y K, So C E. Application of single-compartment bacterial fuel cell (SCBFC) using modified electrodes with metal ions to wastewater treatment reactor [J]. *Microbiol Biotechnol*, 2004, **14**(6): 1120-1128.
- [19] Ghangrekar M M, Shinde V B. Performance of membrane-less microbial fuel cell treating wastewater and effect of electrode distance and area on electricity production [J]. *Bioresour Technol*, 2007, **98**: 2879-2885.
- [20] Terheijne A, Hamelers H V M, Buisman C J N. Microbial fuel cell operation with continuous biological ferrous iron oxidation of the catholyte [J]. *Environ Sci Technol*, 2007, **41**(11): 4130-4134.
- [21] Terheijne A, Hamelers H V M, De Wilde V, *et al.* A bipolar membrane combined with ferric iron reduction as an efficient cathode system in microbial fuel cells [J]. *Environ Sci Technol*, 2006, **40**(17): 5200-5205.
- [22] Li X M, Zhou S G, Li F B, *et al.* Fe(Ⅲ) oxides reduction and carbon tetrachloride dechlorination by a newly isolated *Klebsiella pneumoniae* strain L17 [J]. *Appl Microbiol*, 2009, **106**(1): 130-139.
- [23] 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 Microbiol*, 1988, **54**(6): 1472-1480.
- [24] Rabaey K, Clauwaert P, Aelterman P, *et al.* Tubular microbial fuel cells for efficient electricity generation [J]. *Environ Sci Technol*, 2005, **39**(20): 8077-8082.
- [25] Zhao F, Hammisch F, Schröder U, *et al.* Challenges and constraints of using oxygen cathodes in microbial fuel cells [J]. *Environ Sci Technol*, 2006, **40**(17): 5193-5199.