微生物燃料电池中生物阴极的研究进展

石颖哲,张 森,李 旺,曹建勋,辛济业,孔诗诗,王 璇*

(内蒙古大学 生态与环境学院,内蒙古自治区环境污染控制与废物回收利用重点实验室,内蒙古 呼和浩特 010021)

摘 要: 微生物燃料电池(Microbial fuel cell, MFC)在废水处理和新能源开发领域具有广阔的应用前景。目前,使 用含铂催化剂的非生物阴极较为常见,但构造和操作成本较高,容易造成催化剂污染,限制了其广泛应用。生物阴 极因其成本低、无催化剂污染等优点引起了人们的广泛关注。根据最终电子受体将微生物燃料电池中的生物阴极 分为需氧型生物阴极和非需氧型生物阴极两类,对于以氧为末端电子受体的需氧型生物阴极,微生物直接将电子 传递给氧进行氧还原,或是以铁和锰作为电子介质将电子间接传递给氧。非需氧型生物阴极主要使用硝酸盐作为 末端电子受体。为了探讨生物阴极在 MFCs 中应用的可行性,综述了近年来生物阴极的研究进展。

关键词:微生物燃料电池;生物阴极;需氧型;非需氧型;功率密度

中图分类号: 0646; X703 **文献标志码:** A 文章编号:1000-1166(2023)04-0011-07 DOI:10.20022/j.enki.1000-1166.2023040011

Research Progress of Biocathodes in Microbial Fuel Cells / SHI Yingzhe, ZHANG Sen, LI Wang, CAO Jianxun, XIN Jiye, KONG Shishi, WANG Xuan^{*}/ (College of ecology and environment, Inner Mongolia University, Key Laboratory of environmental pollution control and waste recycling in Inner Mongolia Autonomous Region, Hohhot 010021, China)

Abstract: Microbial fuel cell (MFC) has promising applications in wastewater treatment and new energy development. At present, abiotic cathodes using platinum-containing catalysts are common, but the high costs of construction and operation, as well as catalyst biofouling, limit its widespread use. Biocathode has attracted wide attention because of low cost and free catalyst biofouling. Biocathodes in microbial fuel cells are separated into aerobic biocathodes and non-aerobic biocathodes based on the ultimate electron acceptor. For the aerobic biocathodes, where oxygen usually is the terminal electron acceptor, the microorganisms can directly transfer electrons to oxygen for oxygen reduction, or indirectly transfer electrons to oxygen with iron and manganese as electron media. Nitrate is mostly used as the terminal electron acceptor in non-aerobic biocathodes. In order to explore the feasibility of biocathodes in MFCs, the research progress of biocathodes in recent years was reviewed.

Key words: MFC; biocathode; aerobic; non-aerobic; power density

微生物燃料电池(Microbial Fuel Cell, MFC)是 一种利用微生物将污染物的化学能转化为电能的装 置^[1],它可以在发电的同时实现对废水的处理和生 物质能的再利用^[2],为废水中的污染组分的能源化 降解提供了新的途径。在阳极室中,有机基质被生 物氧化成二氧化碳,产生质子和电子,质子通过质子 交换膜,从阳极迁移到阴极。电子通过外电路从阳 极转移到阴极,在质子的参与下,与阴极体系的电子 受体发生还原反应,传统的 MFC 由生物阳极和非生 物阴极组成,其原理如图 1 所示。阴极反应主要受 氧还原反应动力学的限制,因此非生物阴极通常需 要铂等催化剂或电子介质来提高发电量^[3],然而, 铂等化学催化剂增加了操作成本并降低操作的可持 续性,容易造成催化剂污染。基于以上问题^[4],越 来越多的研究朝着生物阴极的方向上发展。

生物阴极具有以下优点^[5-6]:1)降低 MFC 建 造和运行成本。常规阴极需要修饰有铂、过渡金属 元素等催化剂成本昂贵,无法大范围应用。生物阴 极 MFC 无需贵金属催化剂,通过微生物催化完成电 极反应过程;2)提高 MFC 的长期稳定性。常规催

收稿日期: 2022-09-05 修回日期: 2023-01-19

项目来源:国家自然科学基金(22065027)

作者简介:石颖哲(1998-),女,汉族,湖北咸宁人,硕士,研究方向为微生物燃料电池, E-mail: 1207797936@qq. com

通信作者:王璇, E-mail:506817481@qq.com



图 1 双室型 MFC(左)和单室型 MFC(右)原理图

化剂在长期运行中已发生催化剂中毒或钝化问题^[7],而生物阴极可以避免该问题。在生物阴极 MFCs体系中,金属催化剂被微生物替代,保持较高 的催化效率。随着生物膜的老化,微生物的代谢速 率降低,新的生物膜不断生长,可以取代旧的生物 膜,无需更换催化剂;3)阴极生物膜可用于处理污染物,实现资源综合利用,例如,还原重金属^[8]和氮^[9]、产生氢气和甲烷^[10-11]等。另外,利用生物阴极进行的反硝化作用可达到污泥脱氮的效果^[12]。



图 2 需氧型生物阴极 MFC(左)和非需氧型生物阴极 MFC(右)原理图

根据是否以氧气为最终的电子受体可将生物阴极分为需氧型生物阴极和非需氧型生物阴极,其原理如图 2 所示。在需氧型生物阴极中,氧通常是终端电子受体,微生物可以直接或间接通过催化氧化还原对(如 Mn^{2+}/Mn^{4+} 和 Fe^{2+}/Fe^{3+})从阴极向氧转移电子, O_2 再与通过质子交换膜转移的 H⁺结合,从而推动氧还原。非需氧型生物阴极可使用诸如硝酸盐、硫酸盐、硒酸盐、砷酸盐、尿盐、富马酸盐和二氧化碳等化合物作为终端电子受体,其中以硝酸盐作为电子受体时, NO_3^- 被还原为 N_2 。除了可持续性的考虑外,生物阴极由于其终端电子受体的多样性,也为废水处理提供了一种潜在的途径^[13-14]。本文综述了近年来生物阴极的研究进展,探讨了生物阴极在 MFCs 中应用的可行性。

1 需氧型生物阴极

O₂ 在空气中的含量高,氧化还原电势为+0.8 V,是 MFC 阴极最常用的电子受体之一。按照氧气 的作用方式不同,需氧型生物阴极又可以分为直接 以氧为终端电子受体的生物阴极和间接以氧为终端 电子受体的生物阴极。前者是指微生物直接将电子 传递到氧,进行氧的还原;而后者主要是指微生物利 用金属氧化物或高价铁盐(如二氧化锰、三价铁盐) 的还原,来实现电子到氧的传递。对需氧型生物阴 极的相关研究进行归纳总结,具体见表1。

1.1 直接以氧为终端电子受体

近年来有大量直接以氧为终端电子受体的研究,推动了生物阴极的发展。Sun^[14]等将需氧型生物阴极 MFC 和非生物阴极 MFC 进行对照,需氧型 生物阴极体系 COD 在 12h 内降低了 24.8% (从 210.3 mg·L⁻¹降低到 158.1 mg·L⁻¹)且降解了 81.56%的染料 ABRX3,而使用非生物阴极的 MFC 则没有明显的 COD 下降趋势。在阴极表面的细菌 产生了大量的纳米线,如细长的细丝,连接到不同的 细菌聚集体上。这些细丝具有导电性,可以在不直 接接触电极表面的情况下实现电子从阴极向氧气的 转移,进而论证了用需氧型生物阴极同时处理偶氮 染料废水和发电的可行性。Zhang^[15]等将微生物燃

衣1 而利至王初的饭怕大芯知							
接种物	阴极材料	电子受体	功率密度	参考文献			
湿地沉积物和污泥	多孔碳纸	02	213.93 mW·m ⁻²	[12]			
好氧活性污泥	石墨板	O_2	173.1 mW·m ⁻²	[13]			
活性污泥	碳毡	O_2	$62 \ \mu W \cdot cm^{-2}$	[14]			
污泥和沉积物混合	碳毡	O_2	$83 \pm 11 \text{ W} \cdot \text{m}^{-3}$	[15]			
海水	不锈钢 UNS S31254	O_2	$325 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-2}$	[16]			
乙酸盐废水流出物	石墨	O_2	110 W \cdot m $^{-3}$	[18]			
Leptothrix discophora SP-6 (锰氧化菌)	网状玻璃碳 RVC	O_2	$126.7 \pm 31.5 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$	[19]			
Acidithiobacillus ferrooxidans (嗜酸氧化亚铁硫杆菌)	石墨毡	02	341 mW·m ⁻² 1.2 W·m ⁻²	[21 - 22]			
好氧污泥	粒状碳	O_2	$16 \sim 28 \text{ W} \cdot \text{m}^{-3}$	[24]			

表1 需氧型生物阴极相关总结

料电池与好氧生物反应器相结合,开发了一种新的 氨氮去除系统,98 h 内氨氮去除率可达 90.2%,说 明需氧型阴极室可以同时进行硝化反硝化,且已成 功应用于啤酒废水的处理。

Milner^[16]等成功地研制出具有 ORR(氧还原反 应)起始电位为0.4 V的需氧型生物阴极。与未改 性碳毡阴极(7 μW·cm⁻²)相比,需氧型生物阴极 (62 μW·cm⁻²)的功率输出增加了9倍。峰值功率 输出与铂阴极(70 μW·cm⁻²)的峰值功率输出相 当,可以有效替代铂阴极。Clauwaert^[17]等构建了阳 极以乙酸为底物,阴极为空气生物阴极的管状 MFC 用于发电。对于分批进料模式,库伦效率为20%~ 40%,最大功率密度为83±11 W·m⁻³;连续流动模 式下获得的最大功率密度为 65 ± 5 W·m⁻³,库伦效 率为90% ±3%。Bergel^[18]等设计了一个实验室规 模的燃料电池,包括不锈钢阴极、铂阳极和两个分离 的液体回路。海水生物膜先在不锈钢阴极上生长, 然后再放入燃料电池中,不锈钢表面存在的海水生 物膜可以有效地催化氧气还原。生物膜阴极质子交 换膜燃料电池(PEM)(41 mW·m⁻²)的最大功率比 无生物膜阴极 PEM 最大功率(1.4 mW・m⁻²)高出 约30倍,当阴极表面积减小,电池的最大功率密度 继续增加。海水生物膜使不锈钢电极具有显著的氧气 还原催化性能,生物膜覆盖阴极的高效性在试验中得 到了证明,生物膜驱动催化可能成为设计新型低成本 质子交换膜燃料电池阴极的一个很有前途的方向。

以硝化生物阴极为例对需氧型生物阴极中阴极 还原与微生物代谢的耦合作用的研究发现^[19],将硝 化污泥富集在生物阴极中(见图3),阴极反应的质 子消耗和生物硝化的质子再生,保持阴极室中的 pH 值平衡。ORR 活性在一定程度上取决于亚硝酸盐, ORR 活性随着亚硝酸盐的增加而增加。来自阴极的外部电子反过来又可能进入电子传递链,作为氨和亚硝酸盐氧化之外的另一种能量来源,对选择在MFC中生存的硝化细菌有利。微生物群落分析表明,硝化细菌可能具有催化氧还原反应和利用外部电子作为能源的作用。



图 3 硝化生物阴极原理图

Freguia^[20]等设计了一种 MFC 装置,以乙酸盐 进料阳极的流出物用作曝气生物催化阴极的进料, 进一步提高了生物阴极对 O₂ 的利用效果。阴极生 物膜 MFC 使电流输出量比非催化石墨阴极增加了 四倍,总体乙酸盐去除率大于 99%,库仑效率为 65%~95%,阳极平均有机去除负荷可达 2.45 kgCOD·m⁻³·d⁻¹。阴极电子平衡表明,主要的阴极过 程是氧还原成水,没有明显的库仑损失,极化时的最 大功率输出为 110 W·m⁻³。采用此种运行方式,一 方面促进了质子从阳极向阴极的传递,避免了阴极 pH 值升高过快,另一方面也可以利用阴极中的异养菌进 一步去除残留有机物,强化了有机物的去除效果。

- 1.2 间接以氧为终端电子受体
- 1.2.1 Mn(II)为电子转移介质

锰是一种常见的过渡金属,在环境中含量丰富,

在生物催化作用下很容易发生价态转变(Mn(IV), Mn(II))。

Rhoads^[21]等设计了一种微生物燃料电池,其中 阳极含有肺炎克雷伯菌(Klebsiella pneumoniae)作为 生物催化剂,添加氧化还原介质2-羟基-1,4-萘醌氧 化葡萄糖, 阴极由锰氧化菌(Leptothrix discophora SP-6) 沉积的生物矿化氧化锰在阴极室中被还原。阴 极反应的机理是:沉积在电极表面的 MnO, 从阴极 接受一个电子还原为中间产物 MnOOH, MnOOH 不 稳定,随后接受另一个电子进一步还原为 Mn(II), 从而导致锰离子的释放。由于 Mn(II) 的释放发生 在靠近锰氧化菌定殖电极表面的地方,锰氧化菌会 利用 O,将 Mn(II)再次氧化为 MnO,沉积到电极表 面,从而实现了 Mn(II)的循环利用,详见图 4。结 果表明,在微生物燃料电池中,采用生物矿化氧化锰 作为阴极反应物优于氧气,用生物矿化氧化锰作为 阴极反应物,其电流密度比用氧气输送的电流密度 高出近2个数量级,产生的功率密度为126.7 ± 31.5 mW·m⁻²



图 4 以 Mn(II) 为电子受体的阴极反应示意图

Shantaram^[22]等首次尝试使用微生物燃料电池 为传感器和无线传输测量数据的遥测系统供电。利 用镁含量超过 99% 镁合金板作为牺牲阳极,利用 Mn(II)参与空气生物阴极的响应,得到 3.3 V 稳定 的输出电压,从而克服了传统化学电池寿命短、需要 定期更换的不便,以及太阳能电池需要依靠太阳光 驱动的缺点。

1.2.2 Fe(Ⅲ)为电子转移介质

Fe(II)氧化还原循环分为两步进行,首先 Fe (Ⅲ)在阴极上接受电子还原为 Fe(II),然后 Fe(II) 再经生物氧化重新生成 Fe(II),从而实现 Fe(III) 的自循环。

Heijne^[23]等研究了一种高效的阴极系统,如图 5 所示,即在阳极室和阴极室之间用双极性膜将三

价铁 Fe(Ⅲ)还原为铁离子 Fe(Ⅱ),探讨氧化还原偶 联剂 Fe(Ⅲ)/ Fe(Ⅱ)作为氧还原阴极电子介质的 可行性。氧化还原耦合电对 Fe(Ⅲ)/ Fe(Ⅱ) 在碳 电极上反应迅速,在低 pH 值条件下,具有高标准电 极电位(+0.77 V),在氧作为电子受体的情况下, 亚铁可以被生物氧化成三价铁,其氧化电位可达 +850~+950 mV。研究中阴极分别加入氯化铁(Fe (III)Cl₃)溶液和水合硫酸铁(Fe(III)₂(SO₄)₃, xH₂O)溶液进行比较,采用氯化铁阴极还原的 MFC 的最大功率密度为341 mW·m⁻²,库仑效率为80%, 能量回收率为29%。使用硫酸铁的最大功率密度 为 298 mW·m⁻², 库仑效率为 85%, 能量回收率为 21%。研究以嗜酸氧化亚铁硫杆菌(Acidithiobacillus ferrooxidans)进行生物催化的双极膜 MFC 的性能, 嗜酸氧化亚铁硫杆菌能够以较高的速率将 Fe(II) 氧化为 Fe(Ⅲ),所得 MFC 的功率输出为1.2 W·m⁻², 电流密度的 4.4 A·m⁻²,且比先前研究中发现的功 率密度高 38% [24]。



图 5 以 Fe(Ⅲ)为电子受体的阴极反应示意图

Birry^[25]等研究了铁基阴极催化剂在 MFC 中的 性能,结果表明,用 Fe 含量≥0.5%(wt%)时,在 700 ℃下在 Ar 中热解制备的 Fe/C 催化剂的性能最 好。铁基阴极的 MFC 与 Pt 基阴极的功率输出相 当,同时阴极成本显著降低,在 20 d 的试验中,连续 的 MFC 操作证明了铁基阴极的稳定性能。

1.2.3 Fe(Ⅲ)和 Mn(Ⅱ)为电子转移介质

在生物锰氧化过程中,铁对锰氧化菌的代谢起着重要作用,而生物锰氧化效率低,水下铁浓度低。 此外,有研究称,在超级电容器中,铁和锰修饰的电极比锰电极具有更好的电化学性能。铁锰共改性生物阴极 MFC 的性能具有重要意义。

Mao^[26]等用铁和锰氧化物对阴极进行改性。研制了一种基于铁锰氧化菌生物催化的生物阴极 MFC,以铁和锰氧化物作为生物阴极 MFC 的氧化还 原介质。对该体系进行电化学性能测试和燃料电池 极化试验表明,生物阴极可将内阻降低到 14 Ω ,最 大输出功率提高到 32 W·m⁻³。铁锰氧化菌催化的 生物阴极 MFC 的启动时间为 150 h,在间歇进料系 统中,最大开路电压(OCV)在 0.70~0.80 V,取决 于不同的醋酸盐浓度。最大发电量为 32 W·m⁻³, 库仑产率通常在 20%~40%。在连续模式下,有机 去除负荷可达 1 kgCOD·m⁻³·d⁻¹,库仑产率达到 55%,电池电位差在 0.50~0.65 V 变化,功率密度 在 16~28 W·m⁻³。这些发现对 MFC 的成功扩大规 模和商业化至关重要。

与直接以氧气为电子受体的生物阴极相比,间

接以氧气为电子受体的生物阴极对提高微生物燃料 电池的性能更有益,其原因为:一是可以削弱氧气向 阳极的扩散,降低阳极电势,从而使电池的电动势增 加;二是提高电子受体的传质效率,降低由传质引起 的传质阻力^[27]。

2 非需氧型生物阴极

在厌氧条件下,许多化合物,如硝酸盐、硫酸盐、 硒酸盐、砒酸盐、延胡索酸盐和二氧化碳等都可以作 为电子受体。目前在厌氧型生物阴极中,研究比较 广泛的是以硝酸盐作为终端电子受体。对非需氧型 生物阴极的相关研究进行归纳总结,具体见表2。

表 2 非 而 氧型 生 物 的 攸 相 天 尽 约

	阴极材料	电子受体	功率密度	参考文献
生活污水	碳纸	硝酸盐	9.4 mW·m ⁻²	[27]
混合污泥	碳毡	硝酸盐/高氯酸盐	_	[28]
Geobacter metallireducens	石墨棒	硝酸盐	—	[29]
好氧和厌氧污泥混合物	石墨棒	碳酸氢盐	750 mW \cdot m ⁻²	[30]
厌氧污泥	碳纸	CO_2	—	[31]
Actinobacillus succinogenes	石墨毡	CO2/延胡索酸盐	—	[32]
硫酸盐还原菌	不锈钢网	硫酸盐	23.11 mW·m ⁻²	[33]
活性污泥	碳	硒酸盐	—	[34]
地下水	石墨棒	砒酸盐	—	[35]

2.1 以硝酸盐为电子受体

以 NO₃ 为电极反应电子受体的 MFC 最初应用 于电极生物膜反应器(BER)。其基本原理是在一 定的电流作用下,微生物利用电子转移或阴极产氢, 完成硝酸盐还原成氮气的过程。该反应有助于实现 低碳或无碳源反硝化,避免在处理过程中添加更多 的碳源。

Holmes^[28]等发现富集在燃料电池阴极的生物 通常都参与氮的转化,如氨氧化和反硝化,证明氮化 合物在阴极表面或阴极附近循环的可能性。Lefebvre^[29]等利用异养脱氮生物膜构建生物阴极 MFCs, 在阳极室中加入醋酸钠合成废水,阴极室接种了从 实验室规模的反应器中提取的反硝化细菌的混合培 养物,并与含有硝酸盐的合成废水一起运行。结果 得出,在1.5个多月的时间内,阳极表面的最大功率 密度为9.4 mW·m⁻²,最大体积功率为0.19 W·m⁻³。同时在随后的实验中,以生活污水为底物 去除了近95%的乙酸盐,65%以上的 COD、84% 的 总氮(TN)和近30%的悬浮物(SS)。总之使用生物 阴极并在阴极室中进行反硝化反应的 MFC 是一种 很有前途的技术。

Jiang^[30]等研究了一种自养反硝化生物阴极,可 以在去除硝酸盐和高氯酸盐的同时产生电能。结果 表明,以高氯酸盐和硝酸盐为底物的微生物燃料电 池(MFC)电流密度分别稳定在 3.00 和 1.52 mA·m⁻³ 时,高氯酸盐和硝酸盐的去除率分别达到 53.14% 和 87.05%。当进水 NO₃⁻/ClO₄⁻摩尔比为 1:1时, 稳定电流密度达到峰值(3.10 A·m⁻³),并伴有最大 的整体混合基质去除率(ClO₄⁻为 40.97%,NO₃⁻为 86.03%),且得出硝酸盐和高氯酸盐的去除应归因 于自养反硝化生物阴极的生物还原作用,所有的生 物电极都具有很强的电化学活性,不同底物的生物 电极之间的氧化还原电位差别不大。研究硝酸盐与 高氯酸盐的最佳摩尔浓度比,对提高生物阴极的生 物降解性能具有重要意义。

为了确定电极能否作为微生物呼吸的电子供体,Gregory^[31]等以恒电位仪固定石墨电极为唯一电子供体,硝酸盐为电子受体,与无电流电极相比,在电极提供电子的富集培养基中,电极表面的细胞数

量显著增加,表明硝酸盐还原提供了支持细胞生长的能量。

2.2 其他化合物为电子受体

Cao^[36]等在光照条件下研制出以溶解二氧化碳 (碳酸氢盐)为电子受体的生物阴极。当这种生物 阴极用于 MFC 体系时,所产生的功率密度与普通化 学阴极 MFC 相当。在光照下,生物阴极可直接还原 碳酸氢盐。使用恒电位仪将阴极电位设定在 0.242 V。经过大约一个月的驯化后,维持 1 mA 电流,每 摩尔电子还原 0.28 ± 0.02 mol 碳酸氢盐。当这种 生物阴极用于 MFC 时,产生了 750 mW·m⁻²的功率 密度。获得的最大功率密度是普通碳阴极的 15 倍。 这些结果表明,MFC 既可以用来固定二氧化碳,也 可以用来发电。此外,在设定电位小于 0.7 V 时,可 通过嗜氢产甲烷菌的作用和细胞外电子转移机制, 使用生物阴极将二氧化碳还原为甲烷^[9,37]。

有研究表明,与非需氧型生物阴极和非生物阴 极相比,采用需氧型生物阴极的 MFC 操作显示出更 高的产电能力。阴极上的强电子受体条件占优势, 有氧代谢促进了质子的逐渐还原,从而导致长时间 稳定的电子转移。MFC 在阴极有氧代谢的情况下, 在交换电流密度、电荷分离和电子转移效率方面的 内部损失都有所减少^[38]。

3 结论与展望

生物阴极具有降低成本、提高可持续性,减少二 次污染等优点,并且已经有成功应用于处理废水的 案例,迄今为止的研究表明,生物阴极 MFCs 的应用 主要涉及同步发电和硝化。但是对生物阴极的深入 研究并不多见,还需通过对生物阴极 MFCs 各个方 面关键性技术问题的逐一解决,才能推动生物阴极 的实际应用。

首先,关于生物阴极 MFCs 中的电子转移机制 的可用信息非常有限,只有充分了解这些机制才能 更有效地优化生物阴极。其次,研究和开发适合细 菌生长和相对低电阻的电极,将有利于生物阴极 MFCs 的大规模应用。最后,虽然同时从生物阴极 MFC 中处理废水和产生生物电是有希望的,但生物 阴极 MFCs 的功率输出与传统的化学燃料电池相比 还有一定差距。这也意味着生物阴极有着巨大的改 进潜力,还需要做更多的工作来实现其应用价值,未 来生物阴极在 MFCs 中的应用将在实际废水处理领 域蓬勃发展。

参考文献:

- [1] 金芷欣. 微生物燃料电池处理含酚废水研究进展[J]. 山东化工, 2022, 51(07): 215-217.
- [2] 颜闽秀,任鹏鲲. 微生物燃料电池输出功率及其影响
 因素[J]. 沈阳大学学报(自然科学版), 2019, 31
 (04): 274-279.
- [3] 唐新华, 贾煜瑒, 崔杨,等. 铁硫氮共掺杂多孔碳阴 极催化剂强化微生物燃料电池性能的研究[J]. 环境 工程, 2021, 39(10): 163-170.
- [4] 王林,吴可,王成业,等.铁酸锰活性炭阴极催化剂的制备与对微生物燃料电池产电性能的影响[J].中国环境科学,2022,42(06):2638-2646.
- [5] Song H L, Zhu Y, Li J. Electron transfer mechanisms, characteristics and applications of biological cathode microbial fuel cells-A mini review [J]. Arabian Journal of Chemistry, 2019, 12(8): 2236 - 2243.
- [6] 刘瑶,侯彬,陈佳俊,等. 驯化对生物阴极微生物燃料电池中阴极微生物群落多样性的影响[J]. 微生物 学通报,2021,48(02):373-382.
- [7] Huang L, Chen J, Quan X, et al. Enhancement of hexavalent chromium reduction and electricity production from a biocathode microbial fuel cell[J]. Biprocess and biosystems engineering, 2010, 33 (8): 937 - 945.
- [8] 刘海华,李瑞娟,吴奇,等. 微生物燃料电池修复重金属 Cr(Ⅵ)污染水体的研究进展[J]. 化工新型材料, 2022, 50(06): 302 306 + 312.
- [9] 吴金亮, 祁 菁. 微生物燃料电池在污水处理中的应用 及挑战[J]. 化工管理, 2022 (12): 43-45.
- [10] Cheng S, Xing D, Call D F, et sl. Direct biological conversion of electrical current into methane by electromethanogenesis[J]. Environmental science technology, 2009, 43(10): 3953-3958.
- [11] Rozendal R A, Jeremiasse A W, Hamelers H V M, et al. Hydrogen production with a microbial biocathode[J]. Environmental science technology, 2008, 42(2): 629 – 634.
- [12] 崔心水,赵剑强,闫龙梅,等. 阴极类型对微生物燃料 电池阳极脱氮产电的影响[J]. 中国给水排水,2019, 35(21):97-102.
- [13] Sharma V, Kundu P P. Biocatalysts in microbial fuel cells [J]. Enzyme and microbial technology, 2010, 47 (5): 179-188.
- [14] Sun J, Bi Z, Hou B, et al. Further treatment of decolorization liquid of azo dye coupled with increased power production using microbial fuel cell equipped with an aerobic biocathode[J]. Water research, 2011, 45(1): 283 – 291.

- [15] Zhang X, Zhu F, Chen L, et al. Removal of ammonia nitrogen from wastewater using an aerobic cathode microbial fuel cell[J]. Bioresource technology, 2013, 146: 161 – 168.
- [16] Milner E, Popescu D, Curtis T P, et al. Microbial fuel cells with highly active aerobic biocathodes[J]. Journal of Power Sources, 2016, 324: 8 – 16.
- [17] Clauwaert P, Van D, Boon N, et al. Open air biocathode enables effective electricity generation with microbial fuel cells [J]. Environmental science technology, 2007, 41 (21): 7564-7569.
- [18] Bergel A, Feron D, Mollica A. Catalysis of oxygen reduction in PEM fuel cell by seawater biofilm[J]. Electrochemistry Communications, 2005, 7(9): 900 – 904.
- [19] Du Y, Feng Y, Dong Y, et al. Coupling interaction of cathodic reduction and microbial metabolism in aerobic biocathode of microbial fuel cell [J]. RSC advances, 2014, 4(65): 34350-34355.
- [20] Freguia S, Rabaey K, Yuan Z, et al. Sequential anodecathode configuration improves cathodic oxygen reduction and effluent quality of microbial fuel cells[J]. Water research, 2008, 42(6-7): 1387-1396.
- [21] Rhoads A N, Beyenal H, Lewandowski Z. Microbial fuel cell using anaerobic respiration as an anodic reaction and biomineralized manganese as a cathodic reactant [J]. Environmental science technology, 2005, 39(12): 4666 – 4671.
- [22] Shantaram A, Beyenal H, Veluchamy R, et al. Wireless sensors powered by microbial fuel cells [J]. Environmental science technology, 2005, 39(13): 5037 - 5042.
- [23] Heijne A T, Hamelers H, De V, et al. A bipolar membrane combined with ferric iron reduction as an efficient cathode system in microbial fuel cells [J]. Environmental science technology, 2006, 40(17): 5200 - 5205.
- [24] Ter A, Hamelers H, Buisman C. Microbial fuel cell operation with continuous biological ferrous iron oxidation of the catholyte [J]. Environmental science technology, 2007, 41(11): 4130-4134.
- [25] Birry L, Mehta P, Jaouen F, et al. Application of ironbased cathode catalysts in a microbial fuel cell[J]. Electrochimica Acta, 2011, 56(3): 1505 - 1511.
- [26] Mao Y, Zhang L, Li D, et al. Power generation from a biocathode microbial fuel cell biocatalyzed by ferro/manganese-oxidizing bacteria[J]. Electrochimica Acta, 2010, 55 (27): 7804-7808.
- [27] Huang X, Liang P, Cao X. Progress in research of mediator-less microbial fuel cells [J]. China Water Wastewater, 2007, 23(4): 1-6.
- [28] Holmes D E, Bond D R, Oneil R A, et al. Microbial

communities associated with electrodes harvesting electricity from a variety of aquatic sediments [J]. Microbial ecology, 2004, 48(2): 178 - 190.

- [29] Lefebvre O, Al Mamun A, Ng H. A microbial fuel cell equipped with a biocathode for organic removal and denitrification [J]. Water Science and Technology, 2008, 58 (4): 881-885.
- [30] Jiang C, Yang Q, Wang D, et al. Simultaneous perchlorate and nitrate removal coupled with electricity generation in autotrophic denitrifying biocathode microbial fuel cell
 [J]. Chemical engineering journal, 2017, 308: 783 790.
- [31] Gregory K B, Bond D R, Lovley D R. Graphite electrodes as electron donors for anaerobic respiration [J]. Environmental microbiology, 2004, 6(6): 596-604.30.
- [32] Park D H, Laivenieks M, Guettler M V, et al. Microbial utilization of electrically reduced neutral red as the sole electron donor for growth and metabolite production [J]. Applied and environmental microbiology, 1999, 65(7): 2912 2917.
- [33] Mohita Sharma, Pratiksha Jain, Jhansi L Varanasi, et al. Enhanced performance of sulfate reducing bacteria based biocathode using stainless steel mesh on activated carbon fabric electrode [J]. Bioresource Technology, 2013, 150: 172-180.
- [34] Zhang Z, Asefaw B K, Xiong Y, et al. Evidence and Mechanisms of Selenate Reduction to Extracellular Elemental Selenium Nanoparticles on the Biocathode[J]. Environmental Science Technology, 2022, 56(22): 16259 - 16270.
- [35] Ceballos Escalera A, Pous N, Chiluiza Ramos P, et al. Electro-bioremediation of nitrate and arsenite polluted groundwater[J]. Water Research, 2021, 190: 116748.
- [36] Cao X, Huang X, Liang P, et al. A completely anoxic microbial fuel cell using a photo-biocathode for cathodic carbon dioxide reduction [J]. Energy Environmental Science, 2009, 2(5): 498 - 501.
- [37] Villano M, Aulenta F, Ciucci C, et al. Bioelectrochemical reduction of CO₂ to CH₄ via direct and indirect extracellular electron transfer by a hydrogenophilic methanogenic culture [J]. Bioresource technology, 2010, 101 (9): 3085 - 3090.
- [38] Srikanth S, Mohan S V. Change in electrogenic activity of the microbial fuel cell (MFC) with the function of biocathode microenvironment as terminal electron accepting condition: influence on overpotentials and bio-electro kinetics[J]. Bioresource Technology, 2012, 119: 241 – 251.