

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理

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(1000 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: nanandeng@163.com

* 通讯联系人. E-mail: szhou@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(II) 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 H_2O_2 中煮沸 1 h 以除去表面有机物, 然后依次在 80 °C 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 °C 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 °C 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 1×10^8 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 °C 恒温培养箱中.

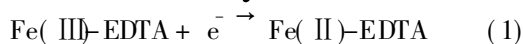
构建 A、B、C 3 个材料相同的双室 MFC. A 反应器以含有 20.0 mmol/L 铁氰化钾 + 1% 氯化钠溶液为阴极液; B 反应器以含有 20.0 mmol/L Fe(III)-EDTA + 1% 氯化钠溶液为阴极液; C 反应器以 1% 的氯化钠溶液为阴极液, 作为对照. 每 24 h 用 0.1 mol/L NaOH 或 0.1 mol/L HCl 调节一次阴极液 pH, 使之维持在所需的 pH 值. 启动时, 3 个反应器阳极室分别装入 60 mL 无菌阳极液后接种 10 mL *K. pneumoniae* L17 菌悬液, 并通 20 min N_2 . 将 MFC 接入电路, 记录输出电压 (外阻为 1000 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 $R = 1000 \Omega$. 电压输出达到峰值且稳定时, 由变阻箱改变外电阻 (0~10000 Ω), 测得 MFC 不同外电阻时的输出电压, 根据 $P = U^2/R$ 、 $P_{\text{An}} = IU/A$ 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 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 $c = (c_0 V - C_P / F) / V$. F 为法拉第常数 96485 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 $C_P = \int I dt$.



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的过电势, 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).

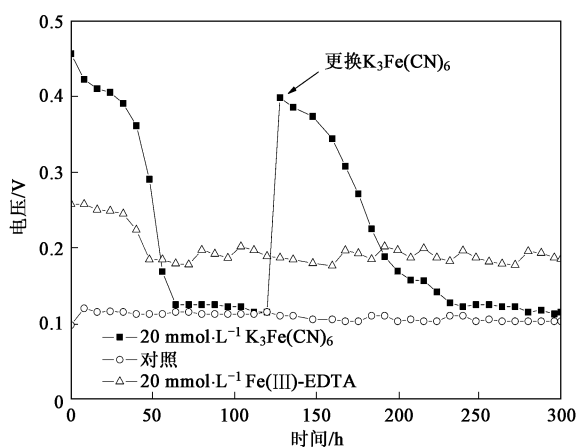


图 1 不同阴极液产电效果对比研究

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 (1000Ω 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 300Ω , 比对照降低了 900Ω . 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 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(II)-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.

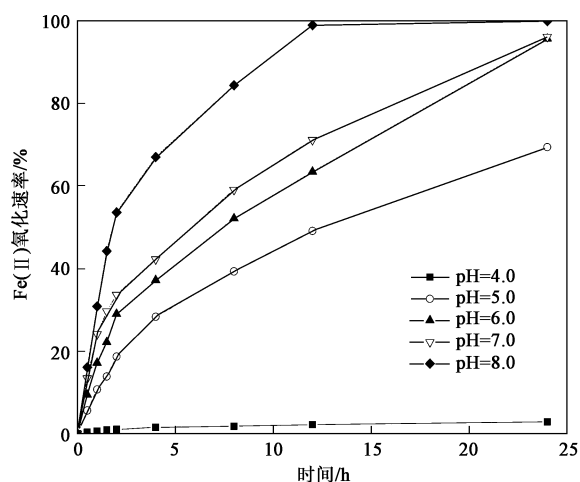


图 2 不同 pH 下 Fe(II)-EDTA 的氧化速率

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

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.

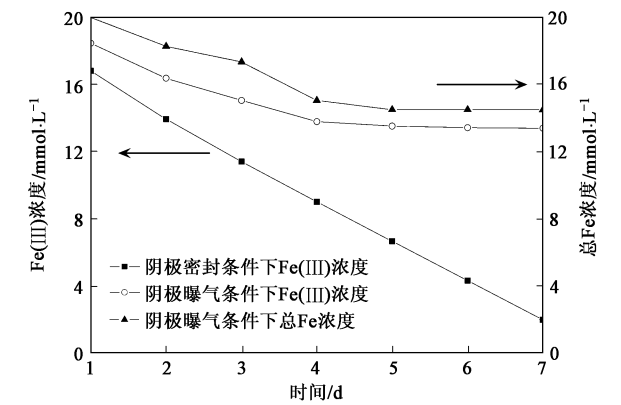


图3 MFC 运行过程中Fe(III)-EDTA 与溶解性总铁浓度变化
Fig. 3 Changes in the concentrations of total Fe and Fe (III)-EDTA in MFCs under different conditions of cathode

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; ② Fe(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(II)-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

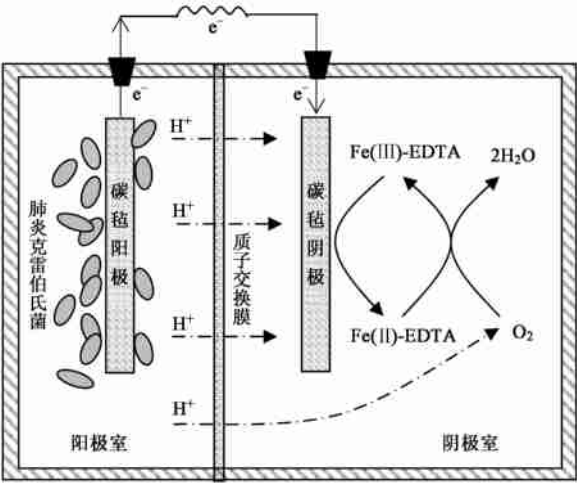


图4 Fe(III)-EDTA 作为阴极电子穿梭体的产电机制
Fig. 4 Illustration of the mechanism of electricity production in the MFC with the presence of Fe (III)-EDTA

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.

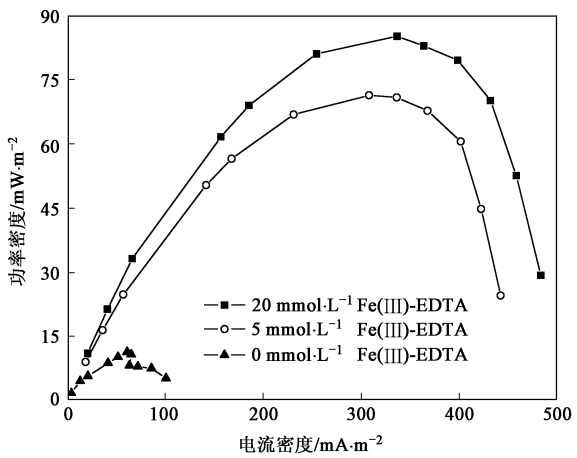


图5 不同浓度Fe(III)-EDTA (pH 6.0) 作为阴极液时的 MFC 极化曲线
Fig. 5 Polarization curves of MFCs in the case of different concentrations of Fe (III)-EDTA at pH 6.0

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,

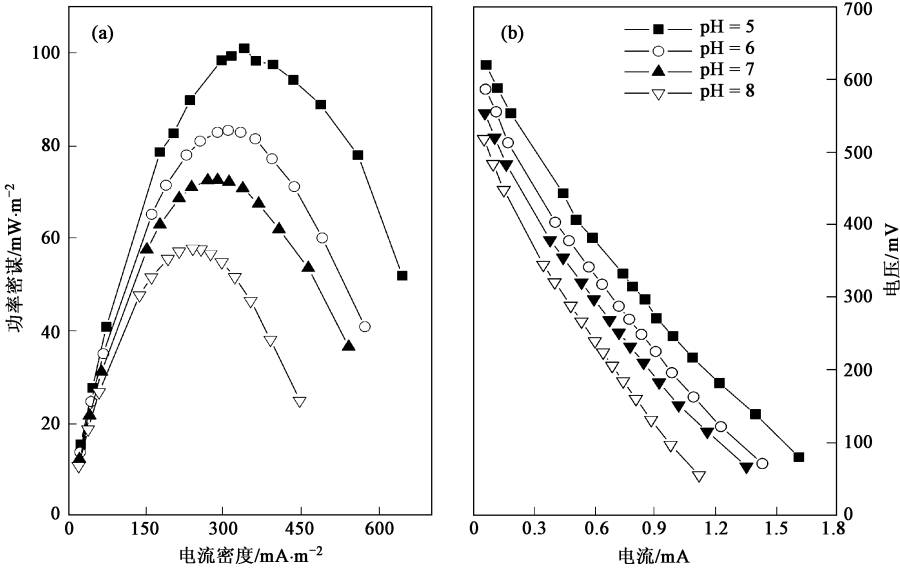


图 6 不同 pH 阴极液的极化曲线及输出电压
Fig. 6 Polarization curves and voltages of MFCs in the case of different pHs of the catholyte

$E_{\text{Cathode}}^{\theta}$ 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 mW/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 mW/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	最大功率密度 / $\text{mW} \cdot \text{m}^{-2}$	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 mW/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 mW/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 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 CoMPP) 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] Schuler 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] Ghargrekar 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, Schuler U, *et al.* Challenges and constraints of using oxygen cathodes in microbial fuel cells [J]. *Environ Sci Technol*, 2006, **40**(17): 5193-5199.