

研究论文

DOI: 10.11949/j.issn.0438-1157.20171501

石墨烯类材料修饰尿液微生物燃料电池阳极的研究

周宇, 刘中良, 侯俊先, 陈稳稳, 娄晓歌, 李艳霞

(北京工业大学环境与能源工程学院教育部传热强化与过程节能重点实验室, 北京 100124)

摘要: 尿液微生物燃料电池 (urine-powered microbial fuel cell, UMFC) 能够将尿液中有机物的化学能转化为电能, 阳极是影响其产能的关键因素。黑磷 (BP)、膨胀石墨 (EG) 和羧基化石墨烯 (COOH-GN) 是三种典型的石墨烯类新型材料, 分别用这三种材料对阳极碳布进行修饰处理得到了三种电极 (BP/CC、EG/CC 和 COOH-GN/CC)。修饰后的电极表面明显变粗糙, 且碳布阳极阻抗均有一定程度的减小。分别以 BP/CC、EG/CC 和 COOH-GN/CC 三种电极为阳极运行 UMFC, 获得的最大电压分别为 587.71, 512.46 和 492.49 mV, 最大功率密度分别为 5254.43, 3925.44 和 3252.05 mW/m², BP/CC 阳极 UMFC 的性能最好。

关键词: 黑磷; 膨胀石墨; 羧基化石墨烯; 燃料电池; 阳极

中图分类号: TK 6

文献标志码: A

文章编号: 0438—1157 (2018) 06—2790—07

Study of urine-powered microbial fuel cell anode modified by graphene-type novel materials

ZHOU Yu, LIU Zhongliang, HOU Junxian, CHEN Wenwen, LOU Xiaoge, LI Yanxia

(The Education Ministry Key Laboratory of Enhanced Heat Transfer and Energy Conservation, College of Environmental and Energy Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

Abstract: Urine-powered microbial fuel cells (UMFCs) are bioelectrochemical system that can recover energy from urine—a typical wastewater produced in urban and aerospace ships. The anode is the key unit determining the UMFC performance. To improve its performance, black phosphorus (BP), expanded graphite (EG) and carboxyl graphene (COOH-GN) which are three graphene-type novel materials were used to modify carbon cloth anode and three anodes (BP/CC, EG/CC and COOH-GN/CC) were thus fabricated. The surface of the carbon cloth becomes rougher after modification. The results of electrochemical impedance spectroscopy tests demonstrated that the modified anodes have low resistance and excellent electrochemical properties. Using BP/CC, EG/CC and COOH-GN/CC as the UMFC anodes respectively, the UMFCs yielded maximum voltage output of 587.71, 512.46 and 492.49 mV, respectively, power density of 5254.43, 3925.44 and 3252.05 mW/m², respectively, which clearly shows that the BP modification is the best.

Key words: black phosphorus; expanded graphite; carboxyl graphene; fuel cell; anode

引言

微生物燃料电池 (microbial fuel cell, MFC) 是

一种新型的产电装置, 它能够利用微生物将有机物中蕴含的化学能转化为电能^[1-4], 其能量转化效率较高并且不受卡诺循环效率限制, 因而受到研究学者

2017-11-09 收到初稿, 2017-12-09 收到修改稿。

联系人: 刘中良。第一作者: 周宇 (1992—), 男, 硕士。

基金项目: 国家自然科学基金项目 (516706004)。

Received date: 2017-11-09.

Corresponding author: LIU Zhongliang, liuzhl@bjut.edu.cn

Foundation item: supported by the National Natural Science Foundation of China (516706004).

们的广泛关注。生活废水中含有的化学能是处理它们所需能量的 9.3 倍^[5]。尿液是城市污水的重要组成部分,成年人每日排放约 2.5 L 尿液^[2],尿液中同样含有大量蕴含化学能的有机物,这些化学能是低品位能源,尿液微生物燃料电池(urine-powered microbial fuel cell, UMFC)能够在降解尿液有机物的过程中将这部分低品位能源回收为高品位的电能,既能够降低污水处理厂的处理能耗,又能够降低污水处理成本,创造经济效益^[2,4]。

以尿液为原料的微生物产电技术的研究起始于 1984 年,美国科学家为航空飞船设计了一种细菌电池,主要的产电物质是宇航员的尿液,首先将尿液发酵产生氢气,然后再将氢气与发酵产物用于电池产电。但其产电效率极低,没有被广泛应用^[6-7]。2012 年,英国的 Ieropoulos 课题组设计出了一种直接利用微生物分解尿液中的有机物产电的装置^[4]。此后利用尿液微生物燃料电池组为手机充电,结果显示,尿液微生物燃料电池组为手机充电 30 h,仅能够支持手机 4 min 20 s 的通话时长^[8],产电的同时也能够实现对氮元素(氨)的回收^[9-11]。除此之外,也针对小型 UMFC^[12-14]、便携式 UMFC 展开了一系列研究。Winfield 等^[15]利用天然乳胶手套作为交换膜,构建了一个单式空气阴极柔性 UMFC, Taghavi 等^[16]设计了一种可穿戴式连续流 UMFC,利用人体走路对导管的挤压代替泵为电池提供燃料供给的动力。尽管针对 UMFC 的研究已经非常广泛,但是 UMFC 产能普遍较低,这将会制约其规模化应用,而阳极是收集电子及微生物繁殖生长的部位,其性能会对 MFC 的输出功率密度产生较大影响^[17]。MFC 的电极材料包括碳布^[18]、碳毡^[19]、碳纸^[20]、碳纳米管海绵^[21]、石墨刷^[22]和不锈钢纤维毡^[23-24]等。研究表明,修饰处理能够在很大程度上提升阳极性能,从而提升 MFC 的输出功率密度^[25]。

莫光权^[26]分别利用表面载铂修饰多壁碳纳米管复合物、酞菁铁衍生物碳纳米管和二氧化锰修饰碳纳米管三种处理后的碳纳米管复合材料修饰碳纸阳极并进行对比,获得的最大功率密度为 4302.22 mW/m²。侯俊先等^[27]利用石墨烯修饰 MFC 碳布阳极,获得最大功率密度为 652 mW/m²。Ci 等^[28]以碳布为阳极基底,利用氮掺杂的竹节状碳纳米管作为修饰物。涂丽杏^[29]将碳纳米管表面进行羧基化处理,此后通过浸渍-沉淀法制备得到了 Pt/CNT 电极,以此电极作为 MFC 阳极,提升了 MFC 的工作效率,减小了电池内阻。以上研究说明,

利用碳材料修饰阳极基底能够提升产电性能。

黑磷(BP)、膨胀石墨(EG)和羧基化石墨烯(COOH-GN)是三种石墨烯类新型材料。EG 除了具备天然石墨本身的耐腐蚀等特性外,同时还具有天然石墨所没有的吸附性、生态环境协调性、生物相容性等特性。COOH-GN 表面附有大量羧基,因此其亲水性较好,对水等极性分子有较大亲和能力,有良好的生物相容性。BP 的应用非常广泛,与石墨烯材料相比,同样由单原子层堆叠而成,生物相容性较好,并且其热力学性能稳定^[30]。

本文利用 BP、EG 和 COOH-GN 三种材料对阳极碳布进行修饰,得到了 BP 修饰阳极(BP/CC)、EG 修饰阳极(EG/CC)和 COOH-GN 修饰阳极(COOH-GN/CC)三种电极,分别对其材料学性能和电化学性能进行了表征。将制备的修饰电极装配于 UMFC 中,旨在提升其产电性能,优化阳极表面结构,为今后 UMFC 的应用奠定基础。

1 实验部分

1.1 材料

碳布(上海河森电气有限公司生产)和碳毡(北京市三业碳素有限公司生产)均以钛导线接入外电路。化学试剂均为分析纯,购自北京化学试剂公司。实验过程用水均为除菌去离子水,其硬度约等于 0。黑磷、膨胀石墨和羧基化石墨烯-乙醇分散液均购自南京先丰纳米材料科技有限公司。CMI-7000S 质子交换膜购自美国 MI 公司。

1.2 电极的制备

将碳布(2 cm × 2 cm)首先在丙酮中浸泡 3 h,用去离子水洗涤,直到滤液为中性,置于真空干燥箱中 60℃干燥 12 h。此后,将碳布置于混酸溶液(30 ml H₂SO₄, 10 ml HNO₃)中浸泡 3 h,用去离子水洗涤,直到滤液为中性,置于真空干燥箱中 60℃干燥 12 h。

分别取 5 mg BP 粉末和 EG 粉末溶解于 5 ml 无水乙醇中,分别加入 0.2 ml 的 5% Nafion 溶液,得到 BP 分散液和 EG 分散液。取 5 ml 1 mg/ml 的羧基化石墨烯-乙醇分散液,加入 0.2 ml 的 5% Nafion 溶液,得到 COOH-GN 分散液。将上述分散液均置于数控超声波清洗仪中超声 5 min。利用微型注射器将分散液均匀滴涂于碳布表面,直至溶液用尽。

1.3 MFC 的运行

UMFC 采用双室结构,两极室均由圆形有机玻璃加工而成,阴、阳极室的体积均为 40 ml。阴、

阳极室由 CMI-7000S 质子交换膜 ($2\text{ cm} \times 2\text{ cm}$) 隔开, 与文献[17]所述构型一致。阴极液由 $32.9\text{ g/L K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 和 $\text{pH} = 7.0$ 缓冲溶液 ($14.32\text{ g/L Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $1.36\text{ g/L KH}_2\text{PO}_4$, 简称 PBS 溶液) 配制而成。阳极液选用模拟尿液, 成分与真实尿液相近。其成分^[2, 4-5, 8]为 $14.32\text{ g/L Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $1.36\text{ g/L KH}_2\text{PO}_4$, $0.5\text{ g/L NH}_4\text{Cl}$, 0.1 g/L NaCl , $0.1\text{ g/L MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $0.02\text{ g/L CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 1.5 g/L 葡萄糖, 0.1 g/L 甘氨酸和 0.02 g/L 牛磺酸。在文献[2, 4-5, 8]中不难发现, 葡萄糖、甘氨酸和牛磺酸存在于尿液中, 是尿液中具有有机物成分, 因此在本文模拟尿液中加入这三种有机物作为底物进行实验, 使得模拟尿液成分能够更加接近于真实尿液, 同时又避免了真实尿液成分受身体健康状况影响较大的情况。启动时, 向阳极中接种 10 ml 以模拟尿液为底物驯化的微生物菌悬液, 再加入 30 ml 模拟尿液, 阴极加入 40 ml 阴极液。UMFC 置于恒温槽 (35°C) 中, 外接 $1000\ \Omega$ 电阻条件下运行, 对 UMFC 的输出电压进行实时监测, 当输出电压小于 50 mV 时更换阳极模拟尿液和阴极液, 每次换溶液时向阳极模拟尿液中曝氮气 20 min 。菌源为高碑店污水处理厂的厌氧污泥。

1.4 测试及表征

利用电化学工作站 (CHI660D, 上海辰华仪器有限公司) 测试电化学阻抗 (EIS), 频率变化范围为 $5\text{ mHz} \sim 100\text{ kHz}$ 。采用三电极体系, UMFC 阳极作为工作电极, 铂网电极作为辅助对电极, Ag/AgCl 作为参比电极。UMFC 稳定运行后, 对 UMFC 进行稳态放电实验, 外阻变化范围为 $9999 \sim 10\ \Omega$, 每 40 min 调整一次外电阻。无特殊说明情况下, UMFC 在外接电阻 $1000\ \Omega$ 条件下运行, 输出电压自动采集记录到计算机中, $5\text{ min}/\text{次}$ 。

利用扫描电子显微镜 (S-4300) 观测电极表面形貌。利用 COD 快速测定仪 (连华科技 5B-3C) 测定溶液 COD 值。

2 结果与讨论

2.1 扫描电镜测试

为了表征不同修饰处理对碳布电极表面形貌的影响, 利用扫描电子显微镜观测其表面形貌, 图 1 为未经修饰处理碳布 (CC) 的 SEM 图像, 图 2 为 BP/CC 的 SEM 图像, 图 3 为 EG/CC 的 SEM 图像, 图 4 为 $\text{COOH-GN}/\text{CC}$ 的 SEM 图像。

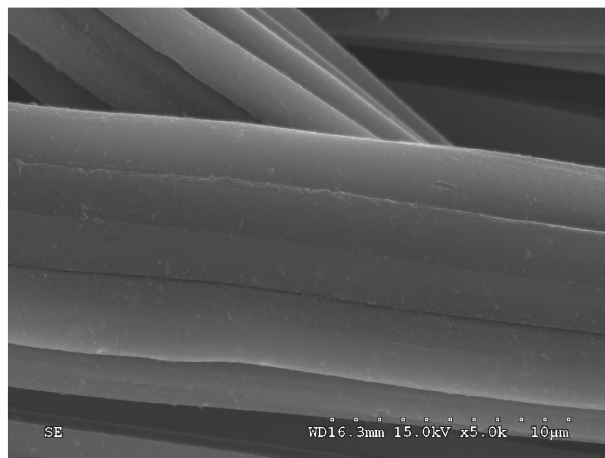


图 1 未经修饰处理碳布的 SEM 图

Fig.1 SEM image of unmodified CC

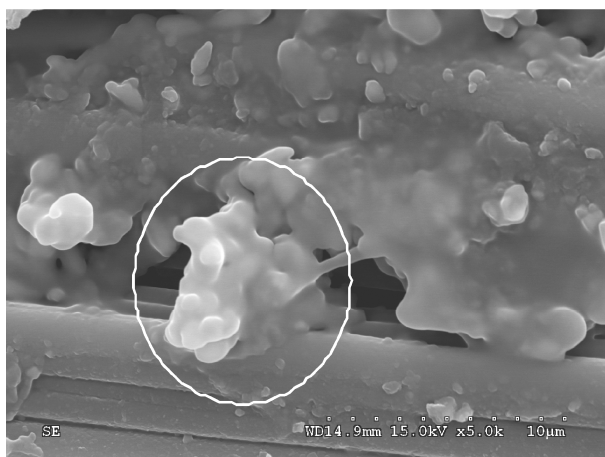


图 2 BP/CC 的 SEM 图

Fig.2 SEM image of BP/CC

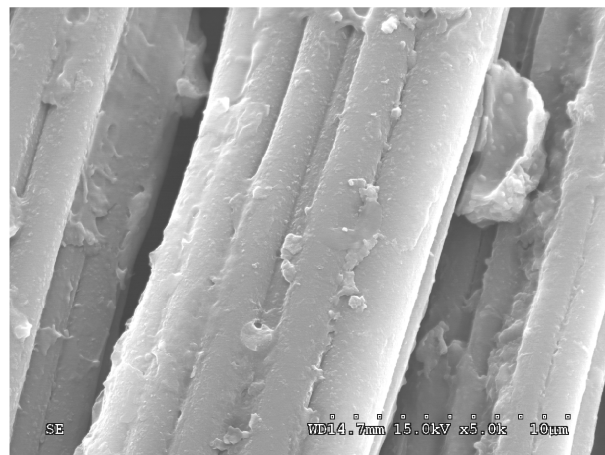


图 3 EG/CC 的 SEM 图

Fig.3 SEM image of EG/CC

从图中可以看出, 经过滴涂处理, 材料成功附着在碳布表面。未经修饰处理的碳布阳极表面均匀且较为光滑, 表面各区域的粗糙度没有较大的差别,

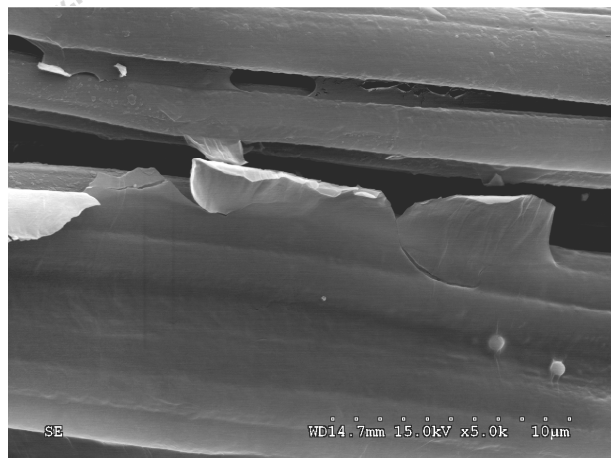


图4 COOH-GN/CC的SEM图

Fig.4 SEM image of COOH-GN/CC

这也就导致了其表面积较小。BP/CC 表面比 CC 粗糙,能够清晰地看出黑磷的团聚物结构附着在电极表面。EG/CC 表面明显附着有膨胀石墨颗粒。COOH-GN/CC 表面呈现出了石墨烯典型的片层状结构。通过对比不难发现,修饰后的碳布表面粗糙度与未修饰碳布相比有明显变化,表面附着的团聚物结构、颗粒状结构或鳞片状结构改善了碳布表面的整体形貌,为微生物提供了一定的生长空间。

2.2 电化学交流阻抗测试

图5展示出了CC、BP/CC、EG/CC和COOH-GN/CC四种电极材料的电化学交流阻抗谱。从图5中能够看出,经过修饰处理后三个电极的EIS曲线有明显差别。曲线半圆的直径即为电极活化阻抗值的大小^[2-3],CC的活化阻抗约为157 Ω ,EG/CC的活化阻抗为140 Ω ,COOH-GN/CC的活化阻抗约为

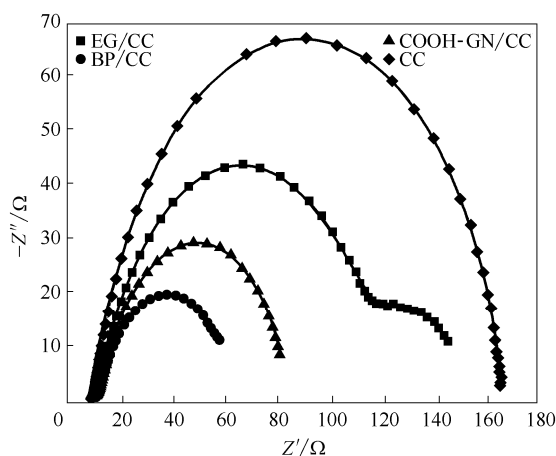


图5 CC、BP/CC、EG/CC、COOH-GN/CC 的电化学交流阻抗谱

Fig.5 EISs of CC, BP/CC, EG/CC, COOH-GN/CC

72 Ω , BP/CC 的活化阻抗约为 55 Ω 。不难发现,修饰电极的阻抗值均小于 CC 电极的阻抗值,并且 EG/CC 的阻抗值最大, BP/CC 的阻抗值最小,因此可以推测出 BP/CC 电极的性能要优于其他两种修饰电极。产生这种现象的原因是由于电极表面附着的粒子优化了电极的表面结构,促进了电子传递。BP、EG 和 COOH-GN 的导电性良好,这三种粒子附着在电极表面能够有效地改善电极的导电性、降低表面电化学反应活化能垒^[31],促进表面电化学反应的发生。

2.3 COD 表征及能量分析

分别将 BP/CC、EG/CC 和 COOH-GN/CC 装配到 UMFC 中运行,在每个完整周期运行结束后从阳极余液中取样进行 COD 测试,对其 COD 去除率进行分析。图6展示了装配 BP/CC、EG/CC 和 COOH-GN/CC 的 UMFCs COD 去除率。阳极模拟尿液的 COD 值为 855.9 mg/L。从图中能够看出, BP/CC UMFC 的 COD 去除率为 $75.65\% \pm 5.7\%$, EG/CC UMFC 的 COD 去除率为 $67.02\% \pm 5.4\%$, COOH-GN/CC UMFC 的 COD 去除率为 $64.89\% \pm 4.92\%$ 。COD 去除率的高低能够反应溶液中有有机物的分解程度,而阳极模拟尿液中有机物的分解程度直接影响到阳极的产电性能。因此, COD 去除率的高低能够在一定程度上反应产电性能的优劣^[14]。从 COD 去除率测试结果来看,可以推测 BP/CC UMFC 的产电性能最佳, EG/CC UMFC 的产电性能次之, COOH-GN/CC UMFC 的产电性能最差。

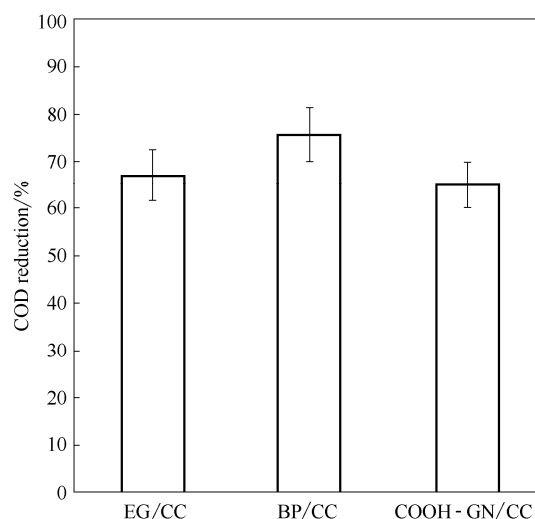


图6 装配了 BP/CC、EG/CC 和 COOH-GN/CC 的 UMFCs COD 去除率

Fig.6 COD removal rate of UMFCs equipped with BP/CC, EG/CC and COOH-GN/CC

输出电压曲线、极化曲线和功率密度曲线均可以用来分析和描述 UMFC 的能量特性,以最大输出功率密度高低作为衡量 UMFC 产生能量效率的指标。图 7 是 BP/CC UMFC、EG/CC UMFC 和 COOH-GN/CC UMFC 的输出电压曲线,图 8 是 BP/CC UMFC、EG/CC UMFC 和 COOH-GN/CC UMFC 的极化曲线及功率密度曲线。从图 7 中不难发现,COOH-GN/CC UMFC 的启动速度最快,在运行的第一周期就获得了接近 300 mV 的电压。尽管 BP/CC UMFC 的启动阶段产电性能不佳,但后期运行中能够获得较大的输出电压。如图 7 所示,BP/CC UMFC、EG/CC UMFC 和 COOH-GN/CC UMFC 的最大输出电压分别为 587.71, 512.46 和 492.49 mV。显然,BP/CC UMFC 的产电性能最好。图 8 的结果表明,BP/CC UMFC、EG/CC UMFC 和 COOH-GN/CC UMFC 获得的最大功率密度分别为 5254.43, 3925.44 和 3252.05 mW/m^3 ,对应的电流密度分别为 15.28, 10.44 和 10.97 A/m^3 。显然 BP/CC UMFC 的产能效果最好,COOH-GN/CC UMFC 的产能效果最差。图 7 和图 8 展示的结果印证了图 5 与图 6 的推测。与文献[32-36]中的结果相比,经过 BP、EG 和 COOH-GN 修饰的碳布阳极性能有显著提升。三种材料均具有良好的导电性,同时生物相容性较好^[30, 37-38],附着于 CC 表面后,能够使得微生物更容易在电极表面生长。由于有机物分解过程中氢离子的产生,导致阳极表面与阳极生物膜之间溶液环境为酸性^[39-40],而三种材料的耐腐蚀性好,使得酸性环境不会对阳极本身的性能造成影响。除此之外,BP 的结构与石墨烯材料类似,同样由单原子层堆叠

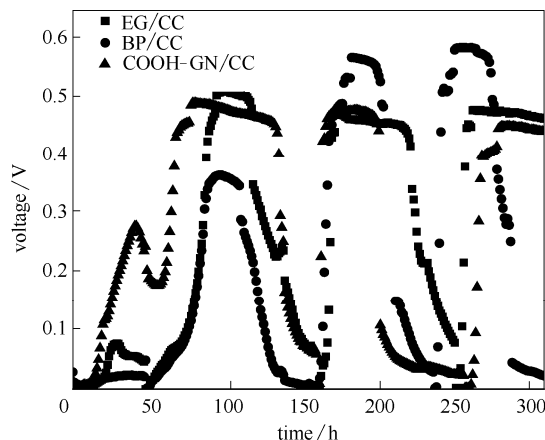


图 7 BP/CC UMFC、EG/CC UMFC 和 COOH-GN/CC UMFC 的输出电压曲线

Fig. 7 Voltage output curves of BP/CC UMFC, EG/CC UMFC and COOH-GN/CC UMFC

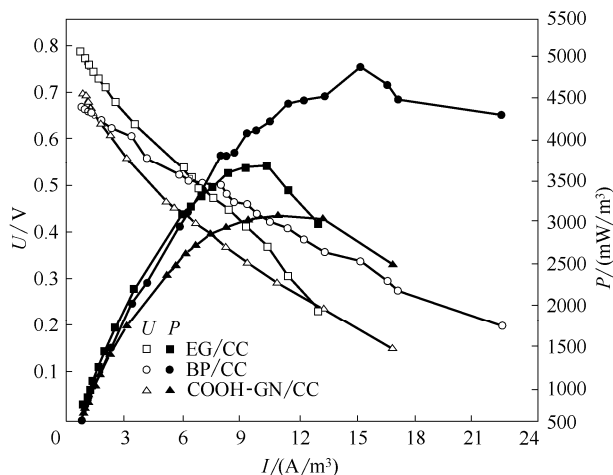


图 8 BP/CC UMFC、EG/CC UMFC 和 COOH-GN/CC UMFC 的极化曲线和功率密度曲线

Fig. 8 Polarization curves and power density curves of BP/CC UMFC, EG/CC UMFC and COOH-GN/CC UMFC

而成,但是其层间距较大,达到了 0.53 nm 左右,较大的层间距有利于离子插入与脱出,使得 BP 展现出了优异的储能特性,为提升电极产电性能做出了贡献^[41],这也是 BP/CC UMFC 能够优于 EG/CC UMFC 和 COOH-GN/CC UMFC 的原因。

3 结 论

本文主要研究了黑磷 (BP)、膨胀石墨 (EG) 和羧基化石墨烯 (COOH-GN) 三种石墨烯类新型材料修饰阳极碳布 (BP/CC、EG/CC 和 COOH-GN/CC) 对 UMFC 产电性能的影响。SEM 观察发现,经过三种材料修饰处理后的电极表面均变得更加粗糙;电化学交流阻抗测试表明,修饰后的碳布阳极阻抗均有不同程度的减小。分别以 BP/CC、EG/CC 和 COOH-GN/CC 三种电极为阳极运行 UMFC,从 COD 测试结果推测 BP/CC UMFC 具有最好的产电性能。进一步分析发现 BP/CC UMFC、EG/CC UMFC 和 COOH-GN/CC UMFC 获得的最大电压分别为 587.71, 512.46 和 492.49 mV,获得的最大功率密度分别为 5254.43, 3925.44 和 3252.05 mW/m^3 ,进一步证明 BP/CC UMFC 具有最佳的产电性能。BP 独特的结构特征、良好的生物相容性和储能特性提升了 UMFC 阳极的产电性能,是一种高效的 UMFC 阳极。

References

- [1] MATTEO G, MILOMIR S, KAMRUL H, *et al.* Halotolerant extremophile bacteria from the great salt lake for recycling pollutants

- in microbial fuel cells [J]. *Journal of Power Sources*, 2017, **356**: 310-318.
- [2] ZHOU Y, TANG L J, LIU Z L, *et al.* A novel anode fabricated by three-dimensional printing for use in urine-powered microbial fuel cell [J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2017, **124**: 36-43.
- [3] HOU J X, LIU Z L, ZHANG P Y. A new method for fabrication of graphene/polyaniline nanocomplex modified microbial fuel cell anodes [J]. *Journal of Power Sources*, 2013, **224**: 139-144.
- [4] IEROPOULOS I, GREENMAN J, MELHUIH C. Urine utilisation by microbial fuel cells; energy fuel for the future [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2012, **14**: 94-98.
- [5] 周宇. 尿液微生物燃料电池阳极性能的研究[D]. 北京: 北京工业大学, 2017.
- ZHOU Y. Research on anode performance of urine-powered microbial fuel cell [D]. Beijing: Beijing University of Technology, 2017.
- [6] 常继勇. 微生物燃料电池处理生活污水特性研究[D]. 沈阳: 沈阳建筑大学, 2013.
- CHANG J Y. The research of microbial fuel cell in treating wastewater characteristics [D]. Shenyang: Shenyang Jian Zhu University, 2013.
- [7] 黄敏. 微生物燃料电池和废水厌氧生物处理结合的探讨[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2008.
- HUANG M. The integration of anaerobic microbial treatment and microbial fuel cell [D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2008.
- [8] IEROPOULOS I A, LEDEZMA P, STINCHCOMBE A, *et al.* Waste to real energy: the first MFC powered mobile phone [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013, **15**: 15312-15316.
- [9] SANTORO C, IEROPOULOS I, GREENMAN J, *et al.* Current generation in membraneless single chamber microbial fuel cells (MFCs) treating urine [J]. *Journal of Power Sources*, 2013, **238**: 190-196.
- [10] KUNTKE P, ŚMIECH K M, BRUNING H, *et al.* Ammonium recovery and energy production from urine by a microbial fuel cell [J]. *Water Research*, 2012, **46**(8): 2627-2636.
- [11] YOU J, GREENMAN J, MELHUIH C, *et al.* Electricity generation and struvite recovery from human urine using microbial fuel cells [J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2016, **91**(3): 647-654.
- [12] YOU J, GREENMAN J, MELHUIH C, *et al.* Small-scale microbial fuel cells utilising uric salts [J]. *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, 2014, **6**: 60-63.
- [13] CHOULER J, PADGETT G A, CAMERON P J, *et al.* Towards effective small scale microbial fuel cells for energy generation from urine [J]. *Electrochimica Acta*, 2016, **192**: 89-98.
- [14] PAPAHRALABOS G, GREENMAN J, MELHUIH C, *et al.* A novel small scale microbial fuel cell design for increased electricity generation and waste water treatment [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015, **40**(11): 4263-4268.
- [15] WINFIELD J, CHAMBERS L D, STINCHCOMBE A, *et al.* The power of glove: soft microbial fuel cell for low-power electronics [J]. *Journal of Power Sources*, 2014, **249**: 327-332.
- [16] TAGHAVI M, STINCHCOMBE A, GREENMAN J, *et al.* Self sufficient wireless transmitter powered by foot-pumped urine operating wearable MFC [J]. *Bioinspiration & Biomimetics*, 2015, **11**(1): 016001.
- [17] 周宇, 刘中良, 侯俊先, 等. 化学氧化改性微生物燃料电池阳极[J]. *化工学报*, 2015, **66**(3): 1171-1177.
- ZHOU Y, LIU Z L, HOU J X, *et al.* Microbial fuel cell anode modified by chemical oxidation [J]. *CIESC Journal*, 2015, **66**(3): 1171-1177.
- [18] HOU J X, LIU Z L, YANG S Q, *et al.* A comparative study of graphene-coated stainless steel fiber felt and carbon cloth as anodes in MFCs [J]. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 2015, **38**(5): 881-888.
- [19] ZHANG C Y, LIANG P, YANG X F, *et al.* Binder-free graphene and manganese oxide coated carbon felt anode for high-performance microbial fuel cell [J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2016, **81**: 32-38.
- [20] ZHANG Y P, SUN J, HU Y Y, *et al.* Bio-cathode materials evaluation in microbial fuel cells: a comparison of graphite felt, carbon paper and stainless steel mesh materials [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, **37**(22): 16935-16942.
- [21] ZHOU Y, HOU J X, CHEN W W, *et al.* Carbon nanotube sponge 3D anodes for urine-powered microbial fuel cell [J]. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 2017, **39**(14): 1543-1547.
- [22] YANG X S, MA X X, WANG K, *et al.* Eighteen-month assessment of 3D graphene oxide aerogel-modified 3D graphite fiber brush electrode as a high-performance microbial fuel cell anode [J]. *Electrochimica Acta*, 2016, **210**: 846-853.
- [23] HOU J X, LIU Z L, YANG S Q, *et al.* Three-dimensional macroporous anodes based on stainless steel fiber felt for high-performance microbial fuel cells [J]. *Journal of Power Sources*, 2014, **258**: 204-209.
- [24] HOU J X, LIU Z L, LI Y X. Polyaniline modified stainless steel fiber felt for high-performance microbial fuel cell anodes [J]. *Journal of Clean Energy Technologies*, 2015, **3**(3): 165-169.
- [25] 刘中良, 周宇, 侯俊先, 等. 微生物燃料电池阳极的研究进展[J]. *化学与生物工程*, 2013, **30**(12): 5-9.
- LIU Z L, ZHOU Y, HOU J X, *et al.* Research progress of anode of microbial fuel cell [J]. *Chemistry & Bioengineering*, 2013, **30**(12): 5-9.
- [26] 莫光权. 功能化碳纳米管材料在微生物燃料电池中的应用研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2010.
- MO G Q. Application of functionalized carbon nanotube materials in microbial fuel cell [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2010.
- [27] 侯俊先, 刘中良, 张培远. 石墨烯修饰微生物燃料电池阳极的研究[J]. *工程热物理学报*, 2013, **34**(7): 1319-1322.
- HOU J X, LIU Z L, ZHANG P Y. The experimental study of graphene modified microbial fuel cell anode [J]. *Journal of Engineering Thermophysics*, 2013, **34**(7): 1319-1322.
- [28] CI S Q, WEN Z H, CHEN J H, *et al.* Decorating anode with bamboo-like nitrogen-doped carbon nanotubes for microbial fuel cells [J]. *Electrochemistry Communications*, 2012, **14**(1): 71-74.
- [29] 涂丽杏. 微生物燃料电池纳米材料电极的制备与性能研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2013.
- TU L X. Preparation and performance research of nanomaterial electrodes of microbial fuel cells [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2013.
- [30] 孙正博. 黑磷量子点的制备和生物应用[C]// 2015 中国(国际)功能材料科技与产业高层论坛摘要集. 中国仪表功能材料学会,

- 2015.
- SUN Z B. The preparation of black phosphorus quantum dot and its application on biology [C]//2015 China (International) Functional Materials Technology and Industry High-Level BBS Digest. Institute of Chinese Instrument Functional Materials, 2015.
- [31] 侯俊先. 微生物燃料电池阳极性能的研究与优化[D]. 北京: 北京工业大学, 2013.
- HOU J X. Study on anode performance of microbial fuel cell [D]. Beijing: Beijing University of Technology, 2013.
- [32] 周俊. 单室微生物燃料电池阳极碳布的电化学修饰研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2014.
- ZHOU J. Electrochemical modification research of anode carbon cloth for single-chamber microbial fuel cells [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2014.
- [33] 蔡慧. 双室微生物燃料电池碳基阳极材料的制备及其产电特性的研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2013.
- CAI H. Investigation about electrical properties of dual-chamber microbial fuel cell with different carbon-based anode material [D]. Nanjing: Nanjing University of Science & Technology, 2013.
- [34] 孔晓英, 孙永明, 李连华, 等. 阳极材料对微生物燃料电池性能影响的研究[J]. 太阳能学报, 2011, (5): 746-749.
- KONG X Y, SUN Y M, LI L H, *et al.* Study on the effect of anode material on microbial fuel cells' performance [J]. *Acta Energetica Sinica*, 2011, (5): 746-749.
- [35] 尹航, 胡翔. 不同阳极微生物燃料电池产电性能的比较[J]. 环境工程学报, 2013, (2): 608-612.
- YIN H, HU X. Comparison of power generation performance of different types of anodes in microbial fuel cells [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2013, (2): 608-612.
- [36] 付国楷, 张林防, 郭飞, 等. 榨菜废水 MFC 多周期运行产电性能及 COD 降解[J]. 中国环境科学, 2017, (4): 1401-1407.
- FU G K, ZHANG L F, GUO F, *et al.* Electricity generation and COD removal of MFC using mustard tuber wastewater as substrate in multi-cycle running [J]. *China Environmental Science*, 2017, (4): 1401-1407.
- [37] 王昊昱. 阳极材料的优选及其对微生物燃料电池产电性能的影响[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2010.
- WANG H Y. Selection of anode materials and the impact of it on the power generation of single chamber microbial fuel cells [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2010.
- [38] 于小雯, 盛凯旋, 陈骥, 等. 基于石墨烯修饰电极的电化学生物传感[J]. 化学学报, 2014, (3): 319-332.
- YU X W, SHENG K X, CHEN J, *et al.* Electrochemical biosensing based on graphene modified electrodes [J]. *Acta Chimica Sinica*, 2014, (3): 319-332.
- [39] 侯俊先, 刘中良, 李艳霞, 等. 电活性生物膜生长过程中电荷与传质阻抗的变化规律[J]. 科学通报, 2016, 33: 3616-3622.
- HOU J X, LIU Z L, LI Y X, *et al.* Charge and mass transfer impedance through different growth phases of anode-respiring biofilm [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2016, 33: 3616-3622.
- [40] 刘中良, 周宇, 胡俊晖, 等. 应用于微生物燃料电池阳极的材料[J]. 化学与生物工程, 2015, 32(12): 14-20.
- LIU Z L, ZHOU Y, HU J H, *et al.* The materials employed for anode of microbial fuel cell [J]. *Chemistry & Bioengineering*, 2015, 32(12): 14-20.
- [41] 刘忠范. 基于二维层状黑磷的高性能柔性固态超级电容器[J]. 物理化学学报, 2016, (4): 817-818.
- LIU Z F. High performance flexibility solid supercapacitor based on two dimensional black phosphorus [J]. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, 2016, (4): 817-818.