文章编号:1007 - 4252(2021)05 - 0005 - 408

基于铁修饰碳纳米纤维阳极的微生物燃料电池

黎铭崧,韩　笑,何　秀,汪睿杰,鲁志松*,乔　琰*
(西南大学 材料与能源学院,重庆 400715)

摘要:本文用乙酰丙酮铁作为铁源,利用静电纺丝和简单高温碳化制备了铁修饰碳纳米纤维(Fe@CNF)并应用于希瓦氏菌微生物燃料电池以促进阳极界面电子传递过程。结果表明铁修饰后的碳纳米纤维上具有 2~10 nm 的孔隙,因而比表面积较未修饰的纤维显著提高,能够为界面电化学反应提供更多活性位点。此外,Fe@CNF 中低价态铁元素含量随着前驱体中铁源含量的增加而增多,最终铁含量较高的 Fe@CNF-Ⅲ阳极在微生物燃料电池中获得最佳性能,电化学分析数据及电极形貌观察揭示其原因可能是低价态铁含量的增加促进了电极表面电活性生物膜的形成以及希瓦氏菌与电极间的界面电子传递。

关键词:微生物燃料电池;铁修饰碳纳米纤维;静电纺丝;电活性生物膜;界面电子传递
中图分类号:TQ342; TM911.45　　**文献标志码**:A

Microbial fuel cell based on iron modified carbon nanofiber anode

LI Ming-song, HAN Xiao, HE Xiu, WANG Rui-jie, LU Zhi-song*, QIAO Yan*
(College of Materials & Energy, Southwest University, Chongqing 400715, China)

Abstract: Iron modified carbon nanofibers (Fe@CNF) were prepared by electrospinning and simple high temperature carbonization with iron acetylacetonate as iron source. The Fe@CNFs were applied to Shewanella *S. putrefaciens* CN32 microbial fuel cells to promote the interfacial electron transfer process in anode. The results show that the Fe@CNFs possess nanopores of 2~10 nm, which significantly increases the specific surface area so that they can provide more active sites for interfacial electrochemical reaction. In addition, the content of low valent iron in Fe@CNFs increases with the increase of iron source content in the precursor. As a result, the Fe@CNF-III anode that containing highest ratio of low valent iron obtains the best performance in microbial fuel cells. Electrochemical analysis data and electrode morphology observation reveal that the reason may be that the increase of low valent iron content promotes the formation of electroactive biofilm on the electrode surface and the interfacial electron transfer between *S. putrefaciens* CN32 cells and the electrode.

收稿日期:2021-09-24;　**修订日期**:2021-10-14
基金项目:国家重点研发计划项目(No. 2017YFC1600900);重庆市自然科学基金面上项目(No. cstc2019jcyj-msxmX0314).
作者简介:黎铭崧(1960-),男,硕士研究生.
通信作者:乔　琰(1980-),女,博士,副教授,主要研究方向为微生物燃料电池(E-mail:yanqiao@swu.edu.cn);
鲁志松(1979-),男,博士,教授,主要研究方向为功能纤维及器件(E-mail: zslu@swu.edu.cn).

Key words: Microbial fuel cells; Iron modified carbon nanofiber; Electrospinning; Electroactive biofilm; Interfacial electron transfer

0　引言

微生物燃料电池(microbial fuel cell, MFC)将生物催化氧化还原反应与经典的非生物电化学反应和物理学相结合,利用电活性微生物作为催化剂,将有机物的化学能直接转化为电能[1-2]。微生物燃料电池以废水中的有机物作为燃料时,集产电与处理废水为一体,具有重要的环境意义。微生物燃料电池具有催化剂成本低、丰富易得、对温度要求不高、受季节变化影响小等优点[3-4]。20 世纪 90 年代,当 Logan 等研究人员开发了以市政或工业废水为底物的新型 MFC 之后,该技术得到了广泛研究[5-6]。然而 MFC 的功率密度相对较低,限制其大规模实际应用。究其原因主要是电活性微生物与阳极界面间缓慢的界面电子传递过程导致[7]。阳极为电活性微生物粘附生长提供场所,对电极界面电子转移速率、电极表面反应速率有着重要影响[8]。因此,开发新型阳极材料具有重要意义。目前,对微生物燃料电池阳极进行结构改进与表面修饰仍是提高电活性微生物与阳极界面电子传递速率的主要手段[9-11]。三维结构多孔碳材料具有大的电活性面积,能为电活性微生物生长黏附提供空间,促进生物膜生长,增强界面电子传递[12]。Zou 等[13]用碳化后的细菌纤维素作为微生物燃料电池阳极,显著地提高了微生物燃料电池的性能。Qiao 等[14]用氧化镍修饰石墨烯,得到三维的氧化镍/石墨烯阳极材料,具有良好的生物电催化能力。Wang 等[15]制备了氮掺杂 C/Fe_3O_4 纳米管复合材料使其生长到碳布上用作微生物燃料电池阳极,降低了电荷转移阻力,三维开放纳米结构提供了极好的生物相容性,可用于微生物的生长和内部繁殖,电极具有更高的生物催化性能和胞外电子传递效率。

地杆菌属和希瓦氏菌属等是异化金属还原菌,Fe^{3+}能在细菌胞外传递过程中充当电子介体,能促进细菌胞外电子传递中的间接传递过程,同时能提高反应动力学的活性[16-17]。在微生物燃料电池中,产电微生物在氧化过程中能利用 Fe^{2+}/Fe^{3+} 加速细菌胞外电子传递过程[18]。同时 $Fe^{(0)}$ 可以提供电子,促进细菌在阳极上的生长,细菌生物膜的形成,提高他们的活性[16]。

静电纺丝技术能简单快速制备几纳米到几微米的超细纤维[19],其衍生的碳纳米纤维薄膜拥有高的孔隙率及比表面积,常被应用于能源[20-21]、电子[22-23]、催化[24-25]等领域。碳纳米纤维薄膜作为阳极材料,其多孔结构有利于生物催化剂的粘附生长和内源性电子介体的吸附。同时,碳纳米纤维一维的纳米管状结构也有利于改善材料的导电性。本文通过静电纺丝技术,以聚丙烯腈为纺丝高聚物,N,N-二甲基甲酰胺为溶剂,乙酰丙酮铁为铁源,在高温碳化后得到铁修饰碳纳米纤维(Fe-CNF)。研究不同浓度乙酰丙酮铁对铁修饰碳纳米纤维制备及其电催化性能的影响,并对其可能机制进行初步探讨。

1　实验

1.1　材料的制备

原料为聚丙烯腈(PAN,阿拉丁试剂(上海)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF,阿拉丁试剂(上海))、乙酰丙酮铁(阿拉丁试剂(上海))、实验用水去离子水、纯氩(重庆启迪气体)。

分别在 0.225 g 聚丙烯腈中加入 0.0265 g、0.0795 g、0.1324 g、0.1854 g 乙酰丙酮铁,加入 2.5 mL N,N-二甲基甲酰胺,在 20 mL 小玻璃瓶中常温搅拌 24 h,得到纺丝溶液。用北京永康乐业科技发展有限公司的 SS-2532H 静电纺丝仪进行静电纺丝。静电纺丝过程中加载的高压为 20 kV,在滚筒收集器上平整铺满锡箔纸收集纺丝纤维薄膜。使用国标 22 号平头针,针尖距离收集器 18 cm。纺丝过程中控制注射速度为 1.0 mL·h^{-1},温度控制在 30 ℃,湿度控制在 40%。

将聚合物纳米纤维薄膜取下,用马弗炉以 2 ℃·min^{-1}进行升温,升温至 220 ℃保温 2 h 进行预氧化,样品室温冷却后,预氧化过程结束。将预氧化后的样品用管式炉进行碳化,碳化过程在 Ar 氛围中进行,用 2 ℃·min^{-1}升温,待管式炉温度上升至 900 ℃后保温 2 h,样品室温冷却,得到终产物碳纳米纤维。将它们分别命名为:Fe@CNF-Ⅰ、Fe@

CNF-Ⅱ、Fe@ CNF-Ⅲ、Fe@ CNF-Ⅳ。不添加乙酰丙酮铁,以相同的步骤制备得到的终产物命名为 CNF。

1.2 材料表征

采用热场发射扫描电子镜(FESEM, JSM-7800F, JEOL),透射电子显微镜(TEM, JEM-2100, JEOL)表征材料的相貌。采用比表面积 & 孔径分析仪(Quantachrome instruments U.S)对材料进行比表面积以及孔径分析。测试前在 120 ℃下对样品进行真空脱气 12 h,脱气完毕后于 77 K 下对样品进行氮气等温吸脱-附测试。采用 X-射线光电能谱仪(Thermo Scientific ESCALAB 250Xi)分析材料表面元素含量及元素价态。用日本堀场激光拉曼光谱仪(Laser Raman spectroscopy)分析材料缺陷,日本岛津公司 X-射线粉末衍射仪(XRD-7000)分析材料晶体结构。

1.3 电化学分析

将四种不同碳纤维阳极材料刮涂在碳布上制成工作电极,钛片作为对电极,饱和甘汞电极(Saturated Calomel Electrode, SCE)作为参比电极,在三电极体系中对阳极材料进行电化学行为测试。采用循环伏安法(Cyclic Voltammetry, CV)、差分脉冲伏安法(Differential Pulse Voltammetry, DPV)分析电极界面氧化还原反应,采用电化学阻抗谱(Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS)分析电极界面电子传递阻抗。实验过程在电化学工作站(CHI7600,上海晨华仪器有限公司)完成,测试在室温下进行。

1.4 电极组装与测试

用钛丝固定事先剪好的 1 cm×1 cm 大小的硬质碳布,经去离子水煮沸 30 min 后备用。称量材料 4 mg,将磨成粉末的碳纤维材料用稀释成 1%(质量分数)的 PTFE 乳液和去离子水将其搅拌至糊状,均匀地刮涂在碳布上,然后将电极放在真空干燥箱中,在 110 ℃下真空干燥 3 h。本实验使用“H”型双室 MFC,阴极室和阳极室由对称开口的圆柱玻璃瓶构成,容积为 100 mL。Nafion 177 质子交换膜置于阴、阳两室之间将阴、阳两室隔开,采用燕尾夹将其两室夹紧。将 *S. putrefaciens* CN32 在乳酸盐中的悬浮液加入阳极室中,给阳极室通入 N_2 30 min 左右。向阴极室中加入 50 mmol/L 的铁氰化钾溶液(溶剂为 pH=7.4、0.01 M PBS 的缓冲溶液),在 MFC 阴极室表面包覆铝箔纸。将组装好的 MFC 放入 30 ℃培养箱中,接入 1 kΩ 外电阻进行放电实验。当放电电压趋于稳定时,通过改变外接电阻,进行极化曲线与功率密度测试。

1.5 电极表面生物膜观察

用灭菌后的 0.85% NaCl 缓冲溶液冲洗测试完毕的工作电极表面,再放入加了缓冲液的孔板中。加入试剂盒 LIVE/DEAD BacLight Bacterial Viability Kit 中的 A 液、B 液各 0.75 μL,避光染色 20 min。染色结束后,将电极取出放入加有 2 mL NaCl 缓冲液的 24 孔板中 10 min 进行漂洗。将染色结束后的电极放置于干净的载玻片上,用荧光倒置显微镜观察电极上电活性菌的生长情况,并拍照保存。对于电镜样品制备需要作脱水处理。将全电池或半电池测试完毕的电极取出,放置于 10 mL 离心管中,加入 4%多聚甲醛,电极在 4%多聚甲醛中浸泡 12 h 后,电极上的电活性菌即可固定在电极上。为了保持阳极上电活性菌的形貌不发生改变,对电极采取不同浓度的梯度脱水处理。具体采用的操作方法如下:将经多聚甲醛固定后的电极依次置于 30%、40%、50%、60%乙醇溶液中进行 20 min 脱水过程,置于 70%、80%、90% 和 100% 乙醇溶液中浸泡脱水 30 min。将脱水后的工作电极放入真空干燥箱中,在 30 ℃下干燥 12 h。最后,将处理好的电极喷铂 90 s 后用 FESEM 观察。

2 结果与讨论

2.1 铁修饰碳纳米纤维形貌及结构

五种纳米纤维碳化前驱体形貌如图 1 所示,图 1(a-e)分别为 CNF、Fe@ CNF-Ⅰ、Fe@ CNF-Ⅱ、Fe@ CNF-Ⅲ、Fe@ CNF-Ⅳ前驱体聚合物纳米纤维。可以看出前驱体纤维直径分布在 350~400 nm,铁修饰后纤维略有增粗。当纺丝溶液中乙酰丙酮铁过量后,Fe@ CNF-Ⅳ聚合物纳米纤维上出现了串珠现象,不易获得均匀纤维结构,因而该材料不在后续实验研究中使用。图 1(f-i)显示出碳化后得到的纤维直径较前驱体纤维明显减小,分布在 200~300 nm,呈现出三维网状结构,铁修饰碳纳米

纤维表面可见纳米颗粒的生成,并随着乙酰丙酮铁在前驱体中含量的增加而增加,表明乙酰丙酮铁在高温碳化过程中形成铁纳米粒子附着在纤维表面。对铁修饰碳纳米纤维进行 TEM 表征,结果如图 2 所示,CNF 没有可见孔结构,是实心碳纤维,Fe@ CNF-Ⅰ、Fe@ CNF-Ⅱ、Fe@ CNF-Ⅲ纤维上分布着 Fe 纳米颗粒,并可见纳米孔结构。Fe 纳米颗粒含量随前驱体中铁含量的增加而增多,与扫描电镜结果一致。值得注意的是,纤维素 Fe 纳米颗粒粒径大小并不均匀,可能与高温热解过程中乙酰丙酮铁在纤维表面还原速率不一致有关。

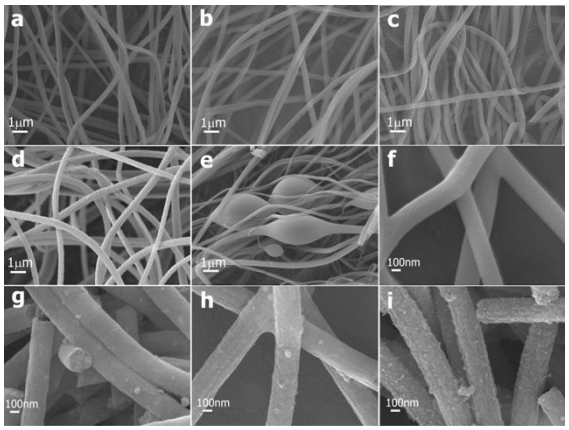

图 1　铁修饰电纺纤维碳化前后形貌图:(a-e)分别为碳化前的 CNF、Fe@ CNF-Ⅰ、Fe@ CNF-Ⅱ、Fe@ CNF-Ⅲ、Fe@ CNF-Ⅳ;(f-i)为碳化后的 CNF、Fe@ CNF-Ⅰ、Fe@ CNF-Ⅱ、Fe@ CNF-Ⅲ

Fig. 1 Morphology images ofFe@ CNFs before (a-e) and after (f-i) carbonization. (a, f): CNF; (b, g): Fe@ CNF-Ⅰ; (c, h): Fe@ CNF-Ⅱ; (d, i): Fe@ CNF-Ⅲ; (e): Fe@ CNF-Ⅳ

为了进一步分析材料的孔结构与比表面积,对所有碳纤维材料进行了等温氮气吸-脱附实验,计算得到材料的孔径分布和比表面积,结果如图 3 所示。结果显示,铁修饰碳纳米纤维的等温吸-脱附曲线为典型的Ⅳ型吸-脱附曲线,有明显的迟滞环,并且在低压区氮气吸附量迅速增加,存在微孔和介孔结构;随着乙酰丙酮铁增加 CNF、Fe@ CNF-Ⅰ、Fe@ CNF-Ⅱ、Fe@ CNF-Ⅲ的比表面积依次增加,表明前驱体中铁源的引入促进了纤维表面纳米孔结构的形成。根据 DFT(Density functional theory)计算模型得到四种材料的孔径分布图,分布图显示四种材料的孔主要为 1~10 nm 范围的微、介孔,依据以往研

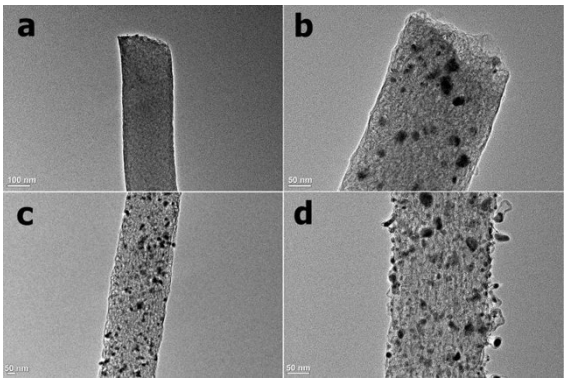

图 2　铁修饰碳纳米纤维 TEM 图:(a) CNF;(b) Fe@ CNF-Ⅰ;(c) Fe@ CNF-Ⅱ;(d) Fe@ CNF-Ⅲ

Fig. 2 TEM images of four types of carbon nanofibers: (a) CNF; (b) Fe@ CNF-Ⅰ; (c) Fe@ CNF-Ⅱ; (d) Fe@ CNF-Ⅲ

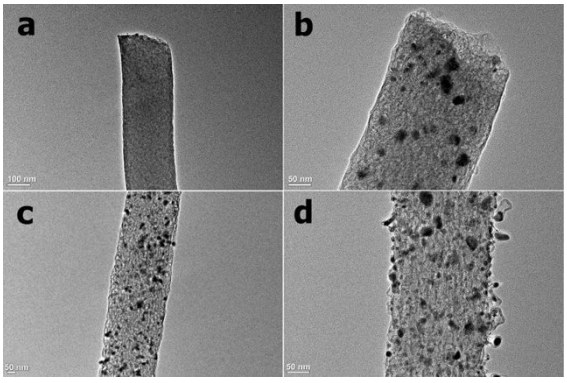

图 3　不同碳纤维材料孔径分布分析(右上插图为氮气吸脱附等温曲线,右下插图为比表面积)

Fig. 3 Porosity distribution of different carbon nanofibers. (upper inset: isotherm plots; lower inset: BET surface area.)

究经验,这些孔结构不仅可以增加反应活性面积,还可以增强电子介体介导的界面电子传递过程,确保阳极良好的生物电催化性能。

利用 XRD 分析了 CNF、Fe@ CNF-Ⅰ、Fe@ CNF-Ⅱ、Fe@ CNF-Ⅲ的晶体结构。如图 4(a)所示,在 2θ = 20°时,四种碳纳米材料都出现了一个衍射峰,这是聚合物纳米纤维碳化后产生的无定型碳结构的特征峰。铁修饰的碳纳米纤维除了出现了无定型碳的特征峰,还有一些其他的特征峰出现。通过 PDF 标准卡片比对后可以知道,2θ=44.7°、65.2°为 Fe 单质晶体衍射峰;2θ=30.0°、35.4°、56.9°以及62.5°为 Fe_3O_4的 X 射线衍射峰。在高温碳化过程中,铁修饰碳纳米纤维还生成了 Fe_3C 晶体(37.7°、42.9°、43.

8°、45°、45.8°、49.1°以及 51.8°)。随着铁含量增加,Fe 单质与 Fe_3C 含量明显增加,在 45°附近形成的强峰应为二种晶型叠加的结果。这表明,碳化前驱体中乙酰丙酮铁含量的增加使所制备碳纤维中的低价态铁元素含量有所增加,可能是由于乙酰丙酮铁中的乙酰丙酮配位结构促进了铁在高温碳化过程中的还原反应。

四种材料的 Raman 光谱分析结果(图 4(b))均呈现了强度与材料中的无序结构有关的 D 峰和用来表示材料的有序结构的 G 峰。光谱图可明显看出,D 峰强度与 G 峰强度比值按照 CNF、Fe@ CNF-Ⅰ、Fe@ CNF-Ⅱ、Fe@ CNF-Ⅲ的顺序依次减小。这表明铁元素的引入使得材料的有序程度增加,与 CNF 相比铁修饰碳纳米纤维有更有序的结构,有利于改善阳极材料的导电率。三种 Fe@ CNF 的 XPS Fe 2p 图谱(图 4(c))则表明,Fe 元素已经成功修饰到碳骨架上,而且随着乙酰丙酮铁比例增加,Fe 2p 图谱信噪比变好,说明纤维上 Fe 含量增多。纤维上 Fe 元素电子结合能在~708.0 eV、~710.9 eV、~714.2 eV、~720.4 eV、~724.8 eV 分别对应 Fe^0、Fe^{2+} $2p^{3/2}$、$Fe^{3+}2p^{3/2}$、Fe^0、Fe^{2+} $2p^{1/2}$价态。其中 Fe^0峰强度随铁含量增加逐渐增强,表明 Fe^0含量逐渐增多,与 XRD 结果相一致。

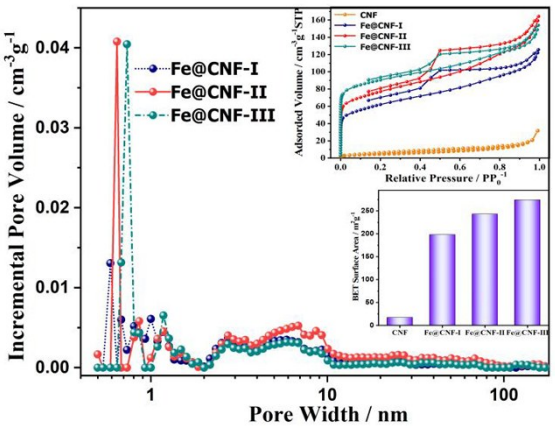

图 4 不同纳米碳纤维材料的(a) XRD 衍射图谱、(b) 拉曼光谱、(c) XPS Fe 2p 图谱

Fig. 4 (a) XRD diffraction patterns; (b) RAMAN spectra and (c) Fe 2p patterns from XPS analysis of different carbon nanofibers

2.2 电化学行为分析

将四种碳纳米纤维材料制成工作电极,在含 S. putrefaciens CN32 的乳酸盐溶液中对四个电极进行电化学行为测试。在进行 CV 测试之前,所有电极在 0.2 V vs. SCE 恒定电位下连续放电 40 h,之后测试了 40 h 与 120 h 的 CV 曲线(图 5(a, b))、DPV 曲线(图 5(c))以及电化学阻抗谱(图 5(d))。结果表明,铁修饰后,电极在 0 V 处有更大的催化电流,且电流随着铁含量的增加而增大。0 V 处的翻转电流变化与 S. putrefaciens CN32 的直接电子传递(DET)过程相关,电流越大说明电活性菌 DET 过程速率越快。由电化学阻抗图谱可知,铁修饰碳纳米纤维后,电极界面传荷阻抗变小,并且铁含量越高,阻抗越小,这表明 Fe 的引入显著提高了界面电子传递速率,与 CV 曲线结果一致。DPV 曲线则显示 Fe@ CNF-Ⅱ、Fe@ CNF-Ⅲ阳极上除了-0.45 V vs. SCE 处与-0.2 V vs. SCE 附近有显著的氧化峰之外,在-0.3 V vs. SCE 附近出现了反应峰,这可能意味着纤维表面的含铁颗粒参与了界面电化学反应。根据之前的物理表征分析结果,Fe@ CNF-Ⅱ、Fe@ CNF-Ⅲ中 Fe_3C 与单质 Fe 铁含量较高,这可能表明低价态形式的铁更有利于促进甚至参与希瓦氏菌与电极间的界面电子传递过程。

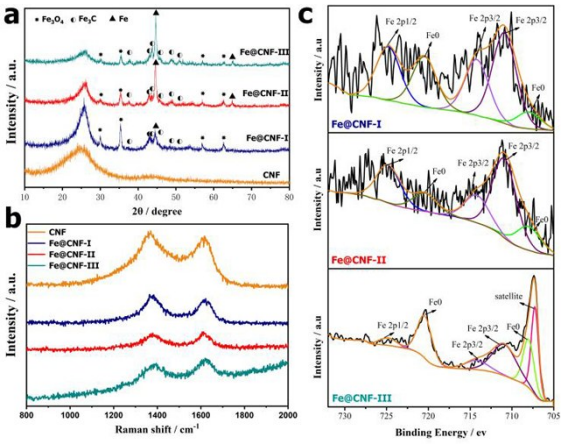

图 5 不同 CNF 阳极在 S. putrefaciens CN32 菌悬液中恒电位放电(a) 40 h 与(b) 120 h 后的循环伏安曲线,以及放电 40 h 后的(c) DPV 曲线与(d) 电化学阻抗谱。((a)中的插图为不含细菌的电解液中不同碳纤维阳极的 CV 曲线)

Fig. 5 CVs of different CNF anodes in S.putrefaciens CN32 suspensions after (a) 40 h and (b) 120 h poised at 0.2 V vs. SCE. (c) DPV curves and (d) EIS spectra of different anodes after 40 h operation. The inset of (a) shows the CVs of CNF anodes in anode electrolyte without bacteria cells

2.3　MFC 性能测试与电极表面细菌形貌观察

将 CNF、Fe@ CNF-Ⅰ、Fe@ CNF-Ⅱ、Fe@ CNF-Ⅲ四种材料制备成阳极应用于“H”型双室 MFC(图 6(a))中,当 MFC 全池输出电压达到最大平台时,测量、计算 MFC 全池的功率密度以及极化曲线。如图 6(b)所示,CNF、Fe@ CNF-Ⅰ、Fe@ CNF-Ⅱ、Fe@ CNF-Ⅲ阳极电极 MFC 最大输出功率密度分别为:373.5 mW·m^{-2}、513.2 mW·m^{-2}、604.9 mW·m^{-2}和 661.8 mW·m^{-2}。其中 Fe@ CNF-Ⅲ的功率最大。Fe@ CNF-Ⅲ的最大输出功率密度是没有铁修饰的 CNF 的 1.7 倍,是纯碳布的 7 倍,且性能显著优于文献报道的铁修饰碳毡电极[26](在同类型 MFC 中最大功率密度 175 mW·m^{-2})。这一结果进一步证明,Fe 修饰碳纤维能够增强电极的生物电催化性能。

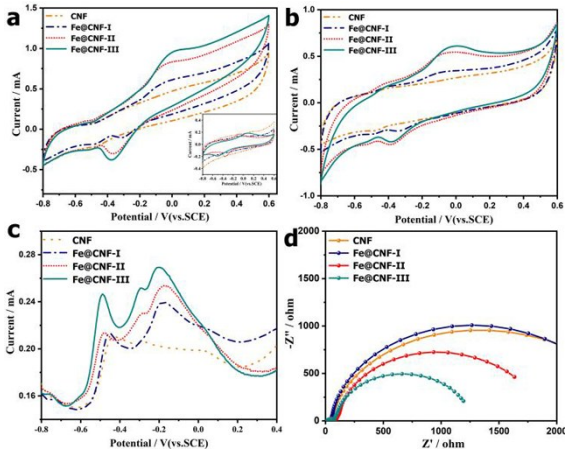

图 6　(a) H-型 MFC 全池器件;(b) 含有不同碳纳米纤维阳极的 MFC 极化曲线与功率曲线

Fig. 6(a) Device of H-type MFC; (b) Polarization and power curves of MFCs containing different carbon nanofiber anodes

电池两轮放电之后,将 CNF、Fe@ CNF-Ⅰ、Fe@ CNF-Ⅱ、Fe@ CNF-Ⅲ阳极电极取出,剪成两半,一半在多聚甲醛中固定后,用无水乙醇对电活性菌做脱水处理,用真空干燥箱常温干燥后利用 FESEM 对生物膜形貌进行观察。另一半则用荧光染料进行染色,观察电极上生物膜负载情况。如图 7 所示,CNF 在碳纳米纤维上零星的分布着极少数电活性菌。与 CNF 阳极相比,Fe@ CNF-Ⅰ阳极上电活性菌较多,但没有形成大片连续生物膜;Fe@ CNF-Ⅱ与 Fe@ CNF-Ⅲ阳极上均有连续生物膜,并且 Fe@ CNF-Ⅲ阳极上生物膜较厚,这说明铁修饰碳纳米能改善阳极的表面性质,促进阳极上电活性生物膜的形成,从而增强生物电催化活性。

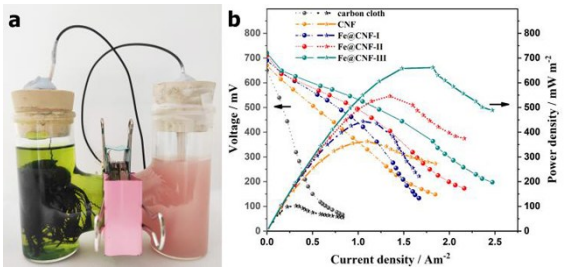

图 7　附着有生物膜的碳纳米纤维阳极场发射扫描电镜图:(a) CNF;(b) Fe@ CNF-Ⅰ;(c) Fe@ CNF-Ⅱ;(d) Fe@ CNF-Ⅲ

Fig. 7 FESEM images of four carbon nanofiber anodes with biofilm: (a) CNF; (b) Fe@ CNF-Ⅰ; (c) Fe@ CNF-Ⅱ; (d) Fe@ CNF-Ⅲ

3　结论

本文构建的基于铁修饰碳纳米纤维的微生物燃料电池,经过物理表征分析结果表明:铁修饰碳纳米纤维具有较高的比表面积,含有 1~10 nm 范围内的微、介孔结构,并且有更好的导电率。随着前驱体中铁含量的增加,所制备的碳纳米纤维材料表面低价态铁元素含量增加,其晶格形式主要为 Fe 单质或 Fe_3C。电化学分析以及 MFC 全池性能测试均表明,这些低价态的铁不仅能够增加电极表面细菌的吸附,促进电活性生物膜的形成,还能够增强或参与细菌与电极间的电子传递过程,从而增强阳极的生物电催化性能。最终,含有 Fe@ CNF-Ⅲ阳极的 MFC 具有最好的输出性能,较未修饰的 CNF 与碳布阳极有显著提升。

参考文献:

[1] He Y R, Xiao X, Li W W, et al. Electricity generation from dissolved organic matter in polluted lake water using a microbial fuel cell (MFC) [J]. Biochemical Engineering Journal, 2013, 71(Complete): 57-61.

[2] Jia Z Q, Shi W X. Tailoring permeation channels of graphene oxide membranes for precise ion separation [J]. Carbon, 2016, 101: 290-295.

[3] Li W W, Yu H Q, He Z. Towards sustainable wastewater treatment by using microbial fuel cells-centered technologies [J]. Energy & Environmental Science, 2014, 7(3): 911-924.

[4] Sun M, Zhai L F, Li W W, et al. Harvest and utilization of chemical energy in wastes by microbial fuel cells [J]. Chemical Society Reviews, 2016, 45(10): 2847-2870.

[5] Rinaldi A, Mecheri B, Garavaglia V, et al. Engineering materials and biology to boost performance of microbial fuel cells: a critical review [J]. Energy & Environmental Science, 2008, 1(4): 417-429.

[6] Min B, Logan B E. Continuous Electricity Generation from Domestic Wastewater and Organic Substrates in a Flat Plate Microbial Fuel Cell [J]. Environmental Science & Technology, 2004, 38(21): 5809-5814.

[7] Palanisamy G, Jung H Y, Sadhasivam T, et al. A comprehensive review on microbial fuel cell technologies: Processes, utilization, and advanced developments in electrodes and membranes [J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 221: 598-621.

[8] Cai T, Meng L J, Chen G, et al. Application of advanced anodes in microbial fuel cells for power generation: A review [J]. Chemosphere, 2020, 248: 125985.

[9] Hindatu Y, Annuar M S M, Gumel A M. Mini-review: Anode modification for improved performance of microbial fuel cell [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2017, 73: 236-248.

[10] Liu H J, Zhang Z H, Xu Y, et al. Reduced graphene oxide@ polydopamine decorated carbon cloth as an anode for a high-performance microbial fuel cell in Congo red/saline wastewater removal [J]. Bioelectrochemistry, 2021, 137: 107675.

[11] Xian J L, Ma H, Li Z, et al. α-FeOOH nanowires loaded on carbon paper anodes improve the performance of microbial fuel cells [J]. Chemosphere, 2021, 273: 129669.

[12] Zhao S L, Li Y C, Yin H J, et al. Three-dimensional graphene/Pt nanoparticle composites as freestanding anode for enhancing performance of microbial fuel cells [J]. Science Advances, 2015, 1(10): e1500372.

[13] Zou L, Qiao Y, Wu Z Y, et al. Tailoring Unique Mesopores of Hierarchically Porous Structures for Fast Direct Electrochemistry in Microbial Fuel Cells [J]. Advanced Energy Materials, 2016, 6(4): 201501535.

[14] Wu X S, Shi Z Z, Zou L, et al. Pectin assisted one-pot synthesis of three dimensional porous NiO/graphene composite for enhanced bioelectrocatalysis in microbial fuel cells [J]. Journal of Power Sources, 2018, 378: 119-124.

[15] Wang Y, Liu C C, Zhou S F, et al. Hierarchical N-doped C/Fe_3O_4 nanotube composite arrays grown on the carbon fiber cloth as a bioanode for high-performance bioelectrochemical system [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 406: 126832.

[16] Yu B, Li Y H, Feng L. A. Enhancing the performance of soil microbial fuel cells by using a bentonite-Fe and Fe_3O_4 modified anode [J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 377: 70-77.

[17] Xu X, Zhao Q L, Wu M S, et al. Biodegradation of organic matter and anodic microbial communities analysis in sediment microbial fuel cells with/without Fe(III) oxide addition [J]. Bioresource Technology, 2017, 225: 402-408.

[18] Qiu B, Hu Y Y, Liang C, et al. Enhanced degradation of diclofenac with Ru/Fe modified anode microbial fuel cell: Kinetics, pathways and mechanisms [J]. Bioresource Technology, 2020, 300: 122703.

[19] Greiner A, Wendroff J H. Electrospinning: A Fascinating Method for the Preparation of Ultrathin Fibers [J]. Angewandte Chem - International Edition, 2007, 46(30): 5670-5703.

[20] Lang X L, Gopalan S, Fu W L, et al. Photocatalytic water splitting utilizing electrospun semiconductors for solar hydrogen generation: Fabrication, Modification and Performance [J]. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 2021, 94(1): 8-20.

[21] Wang X X, Yu G F, Zhang J, et al. Conductive polymer ultrafine fibers via electrospinning: Preparation, physical properties and applications [J]. Progress in Materials Science, 2021, 115: 100704.

[22] Liu G, Zhang T D, Feng Y, et al. Sandwich-structured polymers with electrospun boron nitrides layers as high-temperature energy storage dielectrics [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 389: 124443.

[23] Wang L, Yang G R, Peng S J, et al. One-Dimensional Nanomaterials Toward Electrochemical Sodium-Ion Storage Applications via Electrospinning [J]. Energy Storage Materials, 2020, 25: 443-476.

[24] Ji D X, Fan L, Tao L, et al. The Kirkendall Effect for Engineering Oxygen Vacancy of Hollow Co_3O_4 Nanoparticles toward High-performance Portable Zinc-air Batteries [J]. Angewandte Chemie - International Edition, 2019, 58(39): 13840-13844.

[25] Zhang L, Yin J J, Wei K, et al. Fabrication of hierarchical $SrTiO_3$@ MoS_2 heterostructure nanofibers as efficient and low-cost electrocatalysts for hydrogen-evolution reactions [J]. Nanotechnology, 2020, 31(20): 205604.

[26] Phansroy N, Khawdas K, Watanabe Y, et al. Microbial fuel cells equipped with an iron-plated carbon-felt anode

and Shewanella oneidensis MR-1 with corn steep liquor as a fuel [J]. Journal of Bioscience and Bioengineering, 2018, 126(4): 514-521.