

综述

微生物燃料电池纳米纤维基阳极材料的研究进展

张敏^{1,2}, 刘远峰^{1,2}, 李从举^{1,2*}

(1. 北京科技大学 能源与环境工程学院, 北京 100083; 2. 北京科技大学 北京市工业典型污染物资源化处理重点实验室, 北京 100083; 3. 北京市高校节能与环保工程研究中心, 北京 100083)

摘要: 微生物燃料电池 (MFC) 是一种非常有前途的环境友好型电化学装置, 可以利用电活性微生物从废水中提取能源, 并降解废水中的有机物, 是目前解决环境与能源危机的重要技术。然而, 相对较低的产电效率限制了其大规模应用, 主要体现在阳极缓慢的胞外电子传递速率和较少的产电微生物附着量。纳米纤维具有高的比表面积、良好的电化学性能和电导率, 是改善阳极的重要材料。该文介绍了影响阳极材料性能的因素, 系统总结了近年来国内外纳米纤维基阳极材料的种类与制备方法, 针对纳米纤维基阳极材料在 MFC 领域的研究现状, 重点阐述了各种纳米纤维材料的优缺点。最后, 对纳米纤维基电极材料以及 MFC 技术的发展方向进行了展望。

关键词: 燃料电池; 纳米材料; 电化学; 阳极; 产电菌

中图分类号: TQ630; TM911.45

文献标识码: A

文章编号: 1003-5214 (2022) 08-1546-12

开放科学 (资源服务) 标识码 (OSID):



Research progress of nanofiber as anode materials for microbial fuel cells

ZHANG Min^{1,2}, LIU Yuanfeng^{1,2}, LI Congju^{1,2*}

(1. School of Energy and Environmental Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China; 2. Beijing Key Laboratory of Resource-oriented Treatment of Industrial Pollutants, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China; 3. Beijing Higher Institution Engineering Research Center of Energy Conservation and Environmental Protection, Beijing 100083, China)

Abstract: Microbial fuel cell (MFC), a promising environment-friendly electrochemical device extracting energy as well degrading organic from wastewater by using electricigens, is an important technology for solving the current environmental and energy crisis. However, its large-scale application was limited due to the relatively low efficiency in electricity generation, mainly reflected in slow microbial extracellular electron transfer and low electricigen attachment to anode. With high specific surface area, good electrochemical property and electrical conductivity, nanofibers are important materials for improving the anode performance. Herein, The influencing factors for the performance of anode materials were firstly introduced followed by a systematic summarization of types and preparation methods of nanofiber as anode materials developed at home and abroad in recent years, specially their advantages and disadvantages in view of the research status quo of nanofiber anode materials in the field of MFC. In the end, the development direction of nanofibers and MFC technology was prospected.

Key words: fuel cells; nanomaterials; electrochemistry; anodes; electricigens

收稿日期: 2022-02-10; 定用日期: 2022-04-11; DOI: 10.13550/j.jxhg.20220121

基金项目: 国家自然科学基金 (52170019, 51973015); 中央高校基本科研业务费专项资金 (FRF-TP-19-046A1Z, 06500100)

作者简介: 张敏 (1997—), 女, 硕士生, E-mail: 1539179392@qq.com。联系人: 李从举 (1972—), 男, 博士, 教授, E-mail: congjuli@126.com。

能源是人类赖以生存和发展的重要资源, 然而随着全球经济的快速发展, 能源短缺和环境污染已成为主要的全球性问题。当前使用的矿物燃料, 无论是石油还是煤矿, 在燃烧后都会产生大量污染空气的温室气体, 并且它们还面临着储量短缺的问题。因此, 人们对清洁能源的需求越来越大。

微生物燃料电池 (MFC) 是一种非常有前途的环境友好型电化学装置, 它可以利用产电微生物作为催化剂, 在降解废水中有机物的过程中产生电能, 是将环境治理和能源回收紧密联系的重要技术, MFC 因其独特的价值而受到人们的广泛关注^[1-3]。近些年, 尽管 MFC 的输出功率和降解污染物能力都有了明显的提高, 但与其他能源相比, MFC 的输出功率密度仍然相对较低, 这是制约 MFC 技术大规模应用的主要原因^[1,4]。影响 MFC 输出功率密度的因素有很多, 包括电极材料 (阳极和阴极)、细胞外电子转移 (EET)、阳极微生物、有机基质的降解率等。特别是阳极材料影响微生物的繁殖和产电微生物与电极表面的 EET, 因此, 设计和制造高效的阳极材料对提高 MFC 的产电性能起着至关重要的作用^[3-5]。

从机理方面, 提高产电微生物的附着量和优化 EET 工艺是改善 MFC 产电与降解污染物性能的关键^[6]。EET 机制分为两种, 一种是直接电子转移, 直接电子转移需要微生物细胞与电极表面之间物理相连, 通过纳米线或外膜细胞色素传递电子; 另一种为间接电子传递, 它需要氧化还原中间体的参与, 如核黄素、亚甲基蓝、绿脓青素等^[3,7-8]。传统的碳基材料 (如碳布、碳刷、碳网、碳毡、粒状活性炭等) 具有化学稳定性好和成本相对较低的优点, 但普遍存在生物相容性较差的缺点, 通常表现出较低的 EET 效率; 大多数的金属基材料 (如不锈钢板、银片、镍片、铜片等) 导电性高、力学性能良好, 但其必须经过处理才能提高微生物的负载量^[9]。

随着纳米技术的发展, 利用纳米纤维作为高效阳极的研究备受关注。与碳基和金属基材料相比, 纳米纤维作为一维尺度的纳米材料其形貌呈现网状结构, 具有更高的孔隙率和比表面积, 这使得微生物易于在纳米纤维表面形成有效的生物膜, 促进了微生物的生存和传质。除了纳米纤维的形态结构, EET 效率还依赖于其表面化学性质^[10]。具有高电导率和电化学活性的纳米纤维能够显著提升 EET 速率, 从而获得高的产电和污染物降解性能。例如: SINGH 等^[11]以镍纳米粒子分散的碳微纳米纤维网作为 MFC 的高效电极材料时, 获得了 1145 mW/m² 的高功率密度。可见, 纳米纤维因其高比表面积、微生物易附着等优点而被应用为 MFC 的新型阳极材料, 以期能够实现反应器的长期稳定运行和提高

MFC 的发电性能。

基于此, 本文介绍了影响阳极材料性能的因素, 选取了应用最为广泛的碳基纳米纤维、导电聚合物基纳米纤维和其他纳米纤维进行介绍, 综述了近年来纳米纤维基阳极材料在 MFC 中的应用进展, 并展望了未来阳极材料以及 MFC 技术的发展方向, 以期为实现 MFC 的实际应用提供理论指导。

1 MFC 技术简介

利用微生物发电的想法可追溯到 20 世纪早期。1911 年, POTTER^[12]首次发现一些细菌或者酵母菌在代谢有机物的过程中会产生电子, 这一发现推动了早期生物燃料电池的研究。1931 年, COHEN^[13]将若干个 MFC 串联产生了 35 V 的电压和 0.2 mA 的电流, 由此推动了 MFC 的进一步发展。通过电子中介体的间接电子传递一度被认为是微生物与电极间的电子传递机制。直到 1999 年, KIM 等^[14]发现一些产电菌株可以与电极进行直接电子传递, 这一发现对于推动 EET 机制及 MFC 产电具有里程碑意义。

与其他可再生能源技术相比, MFC 技术具有能源转换效率高、生物相容性强的优势, 这些优势有助于 MFC 的实际应用^[15]。通常, MFC 的构型分为单室、双室和圆筒 3 种类型。在阳极的研究中, 与单室型 MFC 相比, 双室型 MFC 可以降低来自阴极的氧气进入阳极的负面影响, 而圆筒形 MFC 的水力循环条件优于方形双室 MFC, 但其在阴极的使用较多, 所以双室 MFC 是阳极研究中更常用的构型^[16]。

图 1 为一个典型的双室型 MFC, 它通常由可使微生物繁殖的阳极室、发生还原反应的阴极室、阴阳极室之间的分隔器 (质子交换膜或盐桥) 和外电路组成。

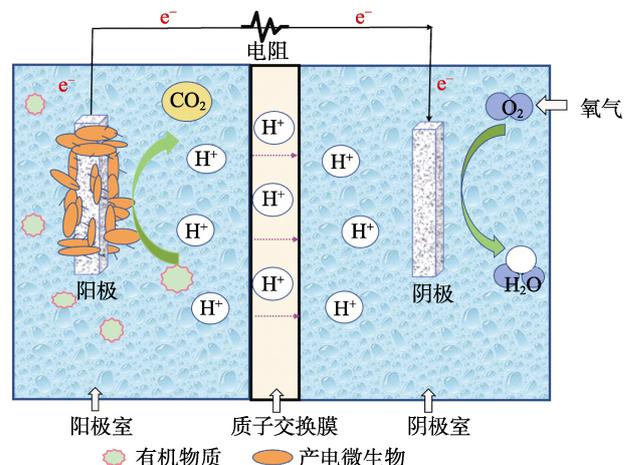


图 1 双室微生物燃料电池工作原理图

Fig. 1 Working principle diagram of dual-chamber MFC

MFC 的产电可分为以下几个过程: (1) 阳极室内有电化学活性的微生物以废水中的有机物 (葡萄

糖、可溶性有机物等)为营养源,在微生物的生长和代谢过程中会产生电子、二氧化碳、质子,阳极通过纳米线、外膜细胞色素或氧化还原中间体来接受电子;(2)电子通过外部电路从阳极传递至阴极室;(3)质子穿过分隔器(质子交换膜或盐桥)转移到阴极室;(4)处于氧化态的物质(例如 O_2)与阳极传递过来的质子和电子结合,发生氧化还原反应被还原生成水。电子的定向迁移能够实现MFC电能的不断输出^[1,17]。

2 影响阳极材料性能的因素

阳极是接收电子和形成生物膜的重要场所,选择合适的阳极材料对MFC产电与降解污染物性能的提高具有重要意义。影响阳极材料性能的因素有很多,如比表面积、孔隙率、表面官能团等^[3]。

2.1 比表面积

研究表明,大的阳极比表面积有利于实现高的功率密度。理想情况下,更多细菌的黏附有助于提高EET^[18]。KARRA等^[19]探究了不同比表面积和孔径分布的碳布(CC)、颗粒活性炭(GAC)、活性炭纳米纤维(ACNF)对阳极性能的影响,结果表明,具有更高比表面积的ACNF(1152 m²/g,大孔)生物膜的黏附程度显著高于GAC(830 m²/g,介孔)和CC(0.11 m²/g,大孔),ACNF功率密度为(3.50±0.46) W/m³,高于GAC[(3.09±0.33) W/m³]和CC[(1.10±0.21) W/m³]。LOU等^[20]通过将类石墨烯-二硫化钼纳米花修饰在CC上显著增加了CC的比表面积,硫化物也提升了CC材料的生物相容性。通过对阳极上电化学活性生物膜进行SEM表征,结果也证实了该电极上附着的微生物数量比未修饰的CC电极更多,生物膜更厚。并且,它的功率密度为960.4 mW/m²,高于CC的566.1 mW/m²。

提高阳极材料比表面积的方法主要为:(1)使用三维阳极,三维阳极将为微生物提供更大的比表面积,从而提高阳极材料性能。石墨刷状电极、颗粒活性炭、网状玻璃炭等已广泛应用为MFC的三维电极材料^[21-23]。(2)利用纳米材料、金属有机框架材料对阳极进行改性。纳米材料、金属有机框架材料自身比表面积大、孔隙结构丰富和孔结构可调节的优良特性为提高阳极的比表面积提供了更多的优势和可能性。例如,KIM等^[24]制备了具有高比表面积的SnO₂纳米结构(122 m²/g),通过SnO₂对传统阳极材料进行改性提高了比表面积,更有利于微生物附着。HU等^[25]通过在碳布纤维上组装2D Zn-Fe-MOF阵列,然后利用炭化工艺和对单质锌、游离铁的酸刻蚀,使高度分散的纳米Fe₃C颗粒分散在了氮掺杂碳阵列上(Fe₃C@2D-NC@CC)。MOF改性不

仅增加了比表面积而且保证了Fe₃C粒子在产电微生物和阳极之间有丰富的电荷转移位点。XU等^[26]采用简单的水热方法制备了新型MOFs:MIL-53,同样地,MIL-53具有大的比表面积,促进了细菌在阳极表面的黏附。(3)改进制备工艺也能够提高材料的比表面积。例如,采用传统的静电纺丝制备碳纳米纤维(CNFs)的步骤是静电纺丝结合热稳定化、炭化工艺;GO等^[27]发现,采用静电纺丝结合红外激光诱导炭化来生产碳纳米织物能够产生更高的比表面积,并且与传统的热炭化相比,激光炭化具有能耗小、时间短、可通过改变激光强度和辐照时间轻松控制炭化条件的优势。

2.2 孔结构

孔结构是指材料的孔隙率、孔径分布、平均孔径等几何参数。

JIANG等^[28]认为,大孔(孔径>50 nm)材料可以增加细菌的负载能力,从而产生高的功率密度。目前,已有许多三维多孔阳极材料应用于MFC,并促进了微生物在阳极材料上的附着和繁殖,提高了功率密度,但它们的孔径尚未确定。如果阳极材料能够提供合适的均匀孔隙,将大大改善微生物的附着能力,提高MFC产电性能。

在此背景下,HUNG等^[29]探究了具有不同均匀孔径和大孔数量的咖啡废料衍生活性炭对微生物黏附性能的影响。他们发现,大孔隙能够显著提高材料的比表面积和电化学性能,咖啡废料衍生活性炭中许多的大孔和中/微孔能够为细菌附着提供合适的表面粗糙度。CHEN等^[30]成功制备了孔径约为400 nm的多孔碳材料,以尺寸约为200 nm的大肠杆菌对MFC阳极电池的性能进行评价,结果发现,MFC的最大功率密度达到1606 mW/m²,在多孔碳材料上不含含氧基团的情况下,这种活性的提高归因于碳材料均匀的多孔结构。

2.3 表面官能团

除了表面形态影响生物膜的形成外,阳极材料的生物相容性与其表面性质密切相关。一些学者认为,碳表面的含氧官能团能够通过碳和电解质之间的物理接触来吸附细菌^[31-32]。

SONU等^[33]探究了不同的化学处理(H₂O₂、NaOH和FeCl₃)对炭化玉米芯阳极MFC性能的影响,发现经H₂O₂处理后的炭化玉米芯具有丰富的含氧官能团,并且与未处理的阳极相比,内阻降低了91%,功率密度提高了89%,COD去除率提高了12%。可见,通过H₂O₂处理能够增加材料的含氧官能团数量,这可作为一种通用方法。类似地,ZHAO等^[34]用不同体积比的HNO₃和H₂O₂混合溶液对碳毡进行了热处理,发现处理后的碳毡阳极上的含氧官

能团数量增加, 含氧官能团的增加有利于细菌的吸附和生长。不同的体积比会导致含氧官能团的种类和数量不同, 当 HNO_3 和 H_2O_2 体积比为 1:1 时, MFC 具有启动时间短、电荷转移电阻 (R_{ct}) 低、功率密度较高的优势。

以上这些研究进一步证明了比表面积、孔结构和表面官能团对阳极材料性能的影响。高的比表面积、合适均匀的孔隙和含氧官能团数量都有助于提高产电微生物在阳极上的负载能力, 促进生物膜的形成和阳极与产电微生物之间的电子转移。

3 纳米纤维基阳极材料

目前, 应用于 MFC 阳极电极的纳米纤维材料较多, 根据制备方法区分为物理法和化学法, 其中物理法包括静电纺丝法^[35]、气相生长法^[36]、模板合成法^[37]和溶液吹丝法^[38]等, 化学法包括化学氧化法^[39]、原位聚合法^[40]。本文主要从碳基纳米纤维、导电聚合物基纳米纤维以及其他纳米纤维电极进行分析, 为 MFC 阳极在 EET、产电性能方面的提升开辟了新途径。

3.1 碳基纳米纤维电极

3.1.1 碳纳米管基阳极

碳纳米管(CNTs)作为一种有前途的电极材料, 已被用作 MFC 的阳极电极修饰剂, 它具有纳米级尺寸、耐腐蚀性、高比表面积和电化学稳定性等优良特性^[41]。THEPSUPARUNGSIKUL 等^[42]探究了不同类型的 CNTs, 即羧基化单壁碳纳米管 (SWCNT-COOH)、羧基化多壁碳纳米管 (MWCNT-COOH) 和

羟基化多壁碳纳米管 (MWCNT-OH) 对 MFC 性能的影响。结果表明, 从化学需氧量 (COD)、悬浮物 (SS) 的去除和 MFC 产电方面来说, 在 Poreflon 膜上过滤的 MWCNT (MWCNT-OH、MWCNT-COOH) 比 SWCNT-COOH 和碳布的效果更好。

为了阐明特定纳米结构对 MFC 性能的影响, ZHAO 等^[43]利用垂直碳纳米管 (VCNTs)、聚吡咯 (PPy) 和高导电性中间相沥青碳纤维 (Pitch-CF) 开发了一种新颖的阳极材料——VCNTs/PPy-Pitch-CF 复合物改性的碳纤维, 其生长过程和 EET 转移机制如图 2a 所示。由图 2b 可见, VCNTs 以尖端生长模式在碳毡上生长, 即催化剂颗粒在 VCNTs 的顶部生长。另外, PPy 的加入避免了 VCNTs 与产电微生物之间的直接接触。图 2c 显示了 VCNTs 与产电微生物的纳米线具有有效的相互作用。VCNTs-PPy-Pitch-CF 阳极表现出良好的生物相容性 (氮/碳物质的量比为 0.2)、高且稳定的输出电压 [(0.6±0.01) V]、高的输出功率密度 (1880 mW/m^2), 但是与 PPy-Pitch-CF 电极相比存在启动时间长 (14.5 d) 的弊端。另外, 由图 2d 极化曲线线性部分的斜率可计算得 VCNTs-PPy-Pitch-CF 的阳极内阻为 108.43 Ω , 显著小于其他阳极。该研究的创新点如下: (1) 首次将 VCNTs 与 PPy 进行结合, 并用于阳极材料; (2) 垂直生长在沥青碳纤维上的 VCNTs 可以将电子快速地转移到阳极表面 (图 2a); (3) 解释了 VCNTs 和 PPy 的协同增强机制, PPy 的加入可有效避免 VCNTs 和产电菌之间的直接接触, 进一步增加阳极的正电荷和改善生物相容性, 吸引更多的电流, 增强生物发电能力^[44]。

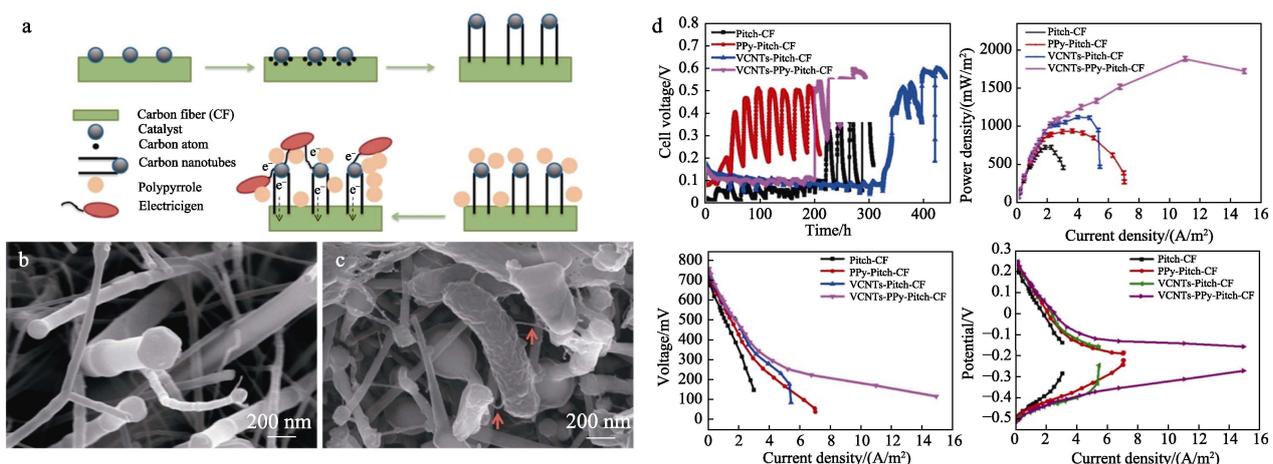


图 2 VCNTs 在 CF 上的生长示意图和 VCNTs-PPy-Pitch-CF 阳极的细胞外电子转移机制 (a); VCNTs 生长过程中的 SEM 图 (b、c), 其中, 箭头表示微生物纳米线; 4 种不同 MFC 的产电性能 (d)^[43]

Fig. 2 Schematic diagram of growth of VCNTs on CF, and EET mechanism for the VCNTs-PPy-Pitch-CF anode (a); SEM images of VCNTs growth (b,c), wherein, the arrow indicates the microbail nanowires; Power generation performances of four different MFC (d)^[43]

利用金属氧化物对 CNTs 进行改性也是提高电极材料性能的一种有效途径。金属氧化物作为电极应用

时通常存在导电性低的问题, 因此, 金属氧化物通常与其他导电材料复合使用。WANG 等^[45]利用气相沉积

技术和二氧化锡 (SnO₂) 在碳毡 (CF) 上制备了 SnO₂-CNTs/CF 复合电极材料。经 SnO₂ 改性后阳极电极的电导率和对 COD 的去除率均有所提高, 在最适宜的温度、底物条件下, MFC 的峰值输出电压可达到 563 mV, COD 的去除率达到 78%, 但该阳极材料存在运行不稳定、气相沉积法复杂且昂贵的问题。在此基础上, LIU 等^[46]采用导电水凝胶技术将 CNTs 和壳聚糖电沉积在碳纸电极上制备了一种导电 CNTs 水凝胶。该阳极不需要使用化学气相沉积等复杂设备, 并且具有电化学性能优良 (R_{ct} 2 Ω)、启动时间短 (4 d)、发电稳定、库仑效率较高 (32%) 的优势, 这可能是因为这项工作制备的 CNTs 水凝胶更接近酶的氧化还原中心, 加速了 EET。可见, 新型材料的开发设计对提高 MFC 的产电性能具有重要意义, 未来仍需进一步研制制备步骤简单、成本低廉的新型阳极材料。

以上对 CNTs 基阳极材料的改性都集中在电极和生物膜的界面上, 然而随着生物膜的生长, 当生物膜厚度增加到数百微米时, 会导致基质扩散和电子转移受限问题^[47-48]。为解决上述问题, ZHANG 等^[48]提出了一种将多壁碳纳米管 (MWCNT) 通过吸附结合过滤的方法与微生物组合形成有效的混合生物膜的策略, 制备了 AMB 阳极材料 (活性炭+多壁碳纳米管+生物膜, 简称 AMB), 解决了 MFC 长时间运行导致的基质扩散慢、电子传递能力下降的

问题, 同时具有功率密度高 (1.13 W/m²)、库仑效率高 (44.9%)、启动时间较短 (6 d) 的优势。类似地, KOU 等^[47]通过混合和共过滤的方法开发了一种细菌-CNTs 复合材料, 成功地在 3D CNTs 内部嵌入了大量的产电微生物。当细菌-CNTs 作为 MFC 的阳极材料时, R_{ct} 为 1.65 Ω /cm², 最大功率密度为 34 W/m³, 形成生物膜的时间短 (10 min), 且能立即达到最大电流, 但是该项工作的实验方法及步骤较为繁琐, 未来还需进一步简化。

以上研究可以发现, CNTs 纳米纤维基电极提高 MFC 阳极性能的研究可以分为两个方面: 一是在电极材料的改进方面, 通过研究不同类型和不同形态的 CNTs、利用金属氧化物改性、采用新型技术方法提高了阳极的导电率和生物相容性; 二是在改善生物膜过厚导致的基质扩散和电子转移受限问题方面, 将微生物引入材料内部, 即在 CNTs 的内部插入了大量的微生物, 这能够在最大限度提高微生物与阳极之间的接触的同时, 促进 EET, 进一步提升 MFC 的产电性能。表 1 总结了碳基纳米纤维复合阳极材料的制备方法、MFC 构型和功率密度。通过与未改性阳极——碳布 (CC)、沥青碳纤维 (Pitch-CF)、碳毡 (CF)、碳纸 (CP)、活性炭 (ACA)、石墨毡 (GF) 的功率密度进行比较, 说明了改性碳基纳米纤维阳极在提升 MFC 功率密度方面具有显著优势。

表 1 MFC 应用中碳基纳米纤维复合阳极材料及其相关性能

Table 1 Carbon nanofiber composites anode materials and their related properties for MFC applications

阳极材料	制备方法	反应器构型	功率密度	功率密度 (对照阳极)	参考文献
MWCNT-OH/CC	喷涂法	单室	120.35 mW/m ²	(73±16) mW/m ² (CC)	[42]
VCNTs-PPy-Pitch-CF	化学气相沉积、原位聚合	单室	1880 mW/m ²	713.26 mW/m ² (Pitch-CF)	[43]
SnO ₂ -CNTs/CF	热处理、化学气相沉积	双室	133.2 mW/m ²	45 mW/m ² (CF)	[45]
CNTs 水凝胶	电沉积	双室	132 mW/m ²	75 mW/m ² (CP)	[46]
AMB	吸附、过滤	双室	1130 mW/m ²	710 mW/m ² (ACA)	[48]
细菌-CNT	混合、共过滤	双室	34 W/m ³	4.1 W/m ³ (CC)	[47]
CNFs	静电纺丝、热处理、蒸汽活化	单室	(3.50±0.46) W/m ³	(1.10±0.21) W/m ³ (CC)	[19]
氮掺杂碳纳米纤维	静电纺丝、热处理	双室	(2153±11) mW/m ²	(120.6±1.9) mW/m ² (CF)	[49]
CNTs/CNFs	静电纺丝、热处理、热压	双室	(362±20) mW/m ²	(163±16) mW/m ² (CF)	[50]
聚吡咯-碳纳米纤维/碳纳米管(PPy-ACNF/CNT)	静电纺丝、热处理、原位聚合	双室	598 mW/m ²	330 mW/m ² (GF)	[51]

3.1.2 碳纳米纤维基阳极

碳纳米纤维 (CNFs) 具有导电性好、纤维互联、比表面积较高、结晶取向度较高的优点。与碳布和碳棒等传统电极相比, CNFs 具有更高的比表面积和孔隙率^[52-53]。另外, CNFs 的制备方法较多, 包括静电纺丝法、化学气相沉积法、模板合成法等^[54-57]。表 2 为 CNFs 的常见制备方法及其特点。

在众多的制备方法中, 静电纺丝法因其工艺简

单、成本低、具有规模生产的能力和易于控制等特点而被人们广泛使用。利用静电纺丝法制备 CNFs 的过程包括静电纺纳米纤维、稳定化 (预氧化) 和炭化。稳定化的目的是改变其残留的炭结构, 避免在高温时石墨化^[58-59]。然而, 利用该法制备的 CNFs 存在材料较脆、易断裂的问题, 因此, 通过活化以及与其他材料复合进行改性以改善其力学性能和提高 EET, 是未来 CNFs 材料的研究热点。采用物理

活化(通入水蒸气、二氧化碳等气体)处理是提高电极材料电化学性能的一种有效的方法^[60]。KARRA 等^[19]首次通过静电纺丝聚丙烯腈(PAN)前驱体与热处理、蒸汽活化相结合的方法制备了 CNFs。蒸汽活化为 CNFs 带来了高的比表面积(1159 m²/g), 较高的功率密度[(1.10±0.21) W/m³]和高的 COD 去除率(85%±4%), 表明经活化后的 CNFs 能够更好地传递电子和降解污染物。

表 2 制备 CNFs 的方法及特点

方法	特点	文献
化学气相沉积法	设备简单、操作方便、可通过有效控制反应参数来调节合成的碳纤维的直径、纤维轴向和结晶度, 但产品纯度低并且有些副产品具有危险性	[54]
模板合成法	利用多孔衬底或纳米线进行模板合成, 具有大的比表面积、分级孔隙, 可以很好地控制纳米材料的形状和大小	[55]
水热合成法	操作简单、成本低, 能够合成具有特殊形貌和性能的纳米晶体, 但必须在受控条件下进行	[56]
静电纺丝法	易于建造和操作, 直径分布统一, 易于实现大规模生产, 适合工业应用, 但制备过程中需要高电压和高温炭化	[57]

改善 CNFs 电极材料性能的另一有效途径是对 CNFs 进行杂原子掺杂, 这可以大大提高电催化活性。目前, 已有关于杂原子掺杂电极材料的研究, 主要集中在 N 原子掺杂上。研究表明, 采用酸浸^[61]、氨处理^[62]、导电聚合物涂层^[63]等表面改性工艺使碳基电极进行少量的 N 掺杂, 这对增强阳极性能至关

重要。MASSAGLIA 等^[64]制备了氮掺杂静电纺碳纳米纤维(N-CNFs), 同时探究了炭化温度分别为 600 和 900 °C 时 CNFs 不同的电荷分布, 结果表明, 600 比 900 °C 炭化制备的 N-CNFs 具有更高的吡啶氮原子个数百分比, 功率密度为(2153±11.6) mW/m²。从机理角度分析, 因为具有五价电子的氮原子可以很容易地移动带中性电荷的相邻碳原子并产生带正电荷的位置, 这有利于各种氧化还原反应。

鉴于碳质材料、导电聚合物等电极材料都在某些方面展现出各自良好的性能。目前也有许多研究致力于利用碳质材料、导电聚合物及其复合材料对碳纳米纤维材料进行改性以促进产电微生物在阳极表面的附着和产电微生物与阳极之间的 EET, 提高 MFC 性能。

碳质材料与 CNFs 复合作为电极一般是通过改变纤维的微观结构来增强 CNFs 基电极的电化学性能^[60]。如上节所述, CNTs 是碳质材料的典型代表^[64]。CAI 等^[50]以 PAN 和 MWCNT-COOH 为前驱体制备了 CNTs/CNFs 复合材料, 其制备流程与产电性能如图 3 所示。PAN 和不同添加量的 MWCNT-COOH 经过静电纺丝、加压、热稳定化、炭化方法制备了 CNTs/CNFs 阳极。然后, 通过电化学测试发现 CNTs 添加量为 2% (质量分数) 时, 电极(2% CNTs/CNFs) 性能最优。最后, 利用功率密度与极化曲线、循环伏安曲线和 SEM 表征了 MFC 的性能。结果表明, 该电极具有良好的电催化活性和生物相容性。CNTs/CNFs 阳极解决了 CNFs 存在的易断裂问题, 同时具有 R_{ct} 小(1.99 Ω)、最大输出电压较高(0.5 V)且持续时间较长、COD 去除率高(>95%)、库仑效率较高(38.6%)的优势。

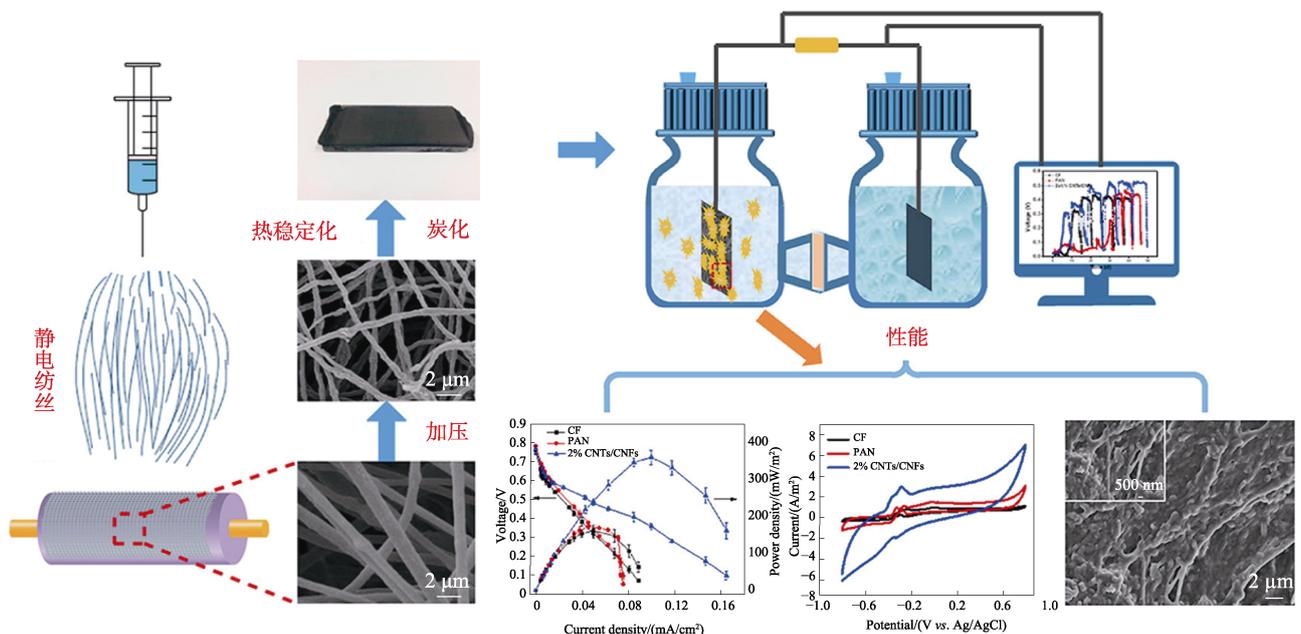


图 3 CNTs/CNFs 阳极制备流程示意图与产电性能^[50]

Fig. 3 Preparation process and electrical performances of CNTs/CNFs anode^[50]

该研究的创新之处: (1) 探究了不同 MWCNT-COOH 添加量对电极电化性能的影响, 结果表明, CNTs 添加量为 2% 时制备的电极具有最高的电容和最小的 R_{ct} ; (2) MFC 运行稳定后表征了不同阳极表面生物膜的形态, 进一步探讨了不同阳极的生物相容性, 为产电能力的不同提供了支撑; (3) 静电纺丝结合热压、热处理工艺不仅能够提高纳米纤维的力学性能, 还能够降低接触电阻, 这为制备坚固的自支撑阳极电极提供了一种新型策略。

如前所述, 导电聚合物已被广泛用于 MFC 的阳极改性, 在众多的导电聚合物中, PPy 因其易合成、环境稳定、导电性强而被认为是最有价值的导电高分子材料之一, 在电催化、传感器、金属防腐材料等领域得到了广泛研究^[67]。PPy 改性是基于自身带正电荷, 可以吸引带负电荷的微生物, 从而进一步提高阳极上微生物的负载量^[66]。例如: JUNG 等^[67]制备了一种 PPy-ACNF/CNT 纳米复合材料, PPy-ACNF/CNT 阳极最大功率密度为 598 mW/m^2 。目前, CNFs 与导电聚合物结合进行改性方面的研究很少, 因此, 在提高 MFC 整体性能的基础上, 导电聚合物与 CNFs 的结合改性将会是 MFC 领域的一个研究趋势。

3.2 导电聚合物基纳米纤维电极

近年来, 导电聚合物纳米材料因具有高电导率

和比表面积被用于改善碳基阳极的表面特性, 并且获得了优良的电导率和生物相容性^[51]。目前, 研究热门的导电聚合物为聚苯胺 (PANI)、PPy、聚噻吩 (PTh), 已被广泛用于 MFC 碳基阳极材料的表面改性, 并表现出了更好的阳极性能。

WANG 等^[68]制备了一种新型柔性 3D 石墨烯泡沫镍, 以其为阳极, 为微生物的繁殖、基质的扩散和电子的传递提供了较大的比表面积和大孔支架, 相比于传统碳基电极, 其最佳功率密度为 27 W/m^3 , 但存在着电压输出较低 (0.4 V)、运行不稳定的弊端。在此基础上, TAO 等^[39]发明了新型聚吡咯/聚乙烯醇-聚乙烯纳米纤维/聚对苯二甲酸乙二醇酯 (简称 PPy/NFs/PET) 3D 分层结构材料。由图 4 可见, 原位生长的 PPy 以纳米纤维的形式与 PET 纤维和 PVA-co-PE 纳米纤维 (简称 NFs) 交联形成了 PPy/NFs/PET 三维导电支架, 另一种 PPy/PET 阳极由 PPy 与 PET 无纺布交织而成, 可以作为 PPy/NFs/PET 纺织支架结构的参考。这种三维导电支架具有开放多孔的结构、更大的表面粗糙度和更多的用于氧化还原反应的表面活性位点, 解决了输出电压低且不稳定的问题, 同时具有高的功率输出 (2420 mW/m^2), 但 PPy/NFs/PET 阳极电极与大肠杆菌之间的直接电子转移机制有待更好地解释。

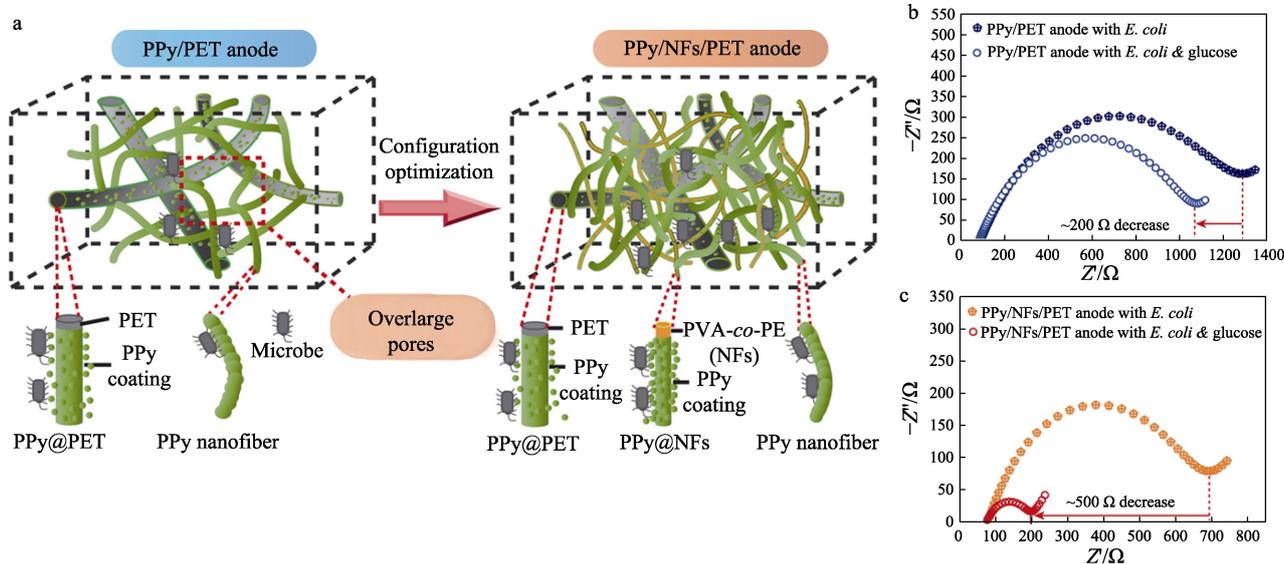


图 4 分层 PPy/NFs/PET 纺织品阳极与 PPy/PET 纺织品阳极对比 (a); 在接种大肠杆菌的 PBS 中测量的 PPy/PET (b) 和 PPy/NFs/PET (c) 纺织品阳极的 Nyquist 曲线^[39]
 Fig. 4 Comparison of hierarchical PPy/NFs/PET textile anode and PPy/PET textile anode (a); Nyquist curves of PPy/PET (b) and PPy/NFs/PET (c) textile anodes in PBS inoculated with *E. coli*^[39]

导电聚合物聚苯胺具有醌环含量高的共轭电子结构, 被认为是改善电极表面与产电微生物相互作用的一种有效方法。通过简单地调控苯胺与酒石酸比例与原位聚合的方法, ZHAI 等^[69]在碳布电极表面制备了垂直排列的聚苯胺纳米纤维, 由于传统的

纳米纤维在电极表面随机排列, 而这种随机性恰恰限制了产电微生物与聚苯胺之间的相互作用, 降低了 EET 速率。垂直排列的聚苯胺纳米纤维解决了 EET 速率低的问题, 而且具有合成方法简单、功率密度较高 (853 mW/m^2) 的优点。

除了使用化学方法合成含有导电聚合物的单组分或多组分纳米纤维外, 采用静电纺丝技术也能合成具有纳米尺度直径的导电聚合物基纳米纤维。尽管静电纺丝是一种简单、通用的聚合物纳米纤维生产技术, 但导电聚合物的低溶解度和脆性是制约静电纺丝生产导电聚合物纳米纤维的主要因素^[70]。

为了解决这些问题, 研究者们开发了将导电聚合物与其他聚合物溶液混合的方法以提高其机械性能、亲水性。例如: WEN 等^[71]使用六氟异丙醇 (HFIP) 作为溶剂, 将十二烷基苯磺酸钠 (DBSA) 掺杂吡咯单体的溶液直接电纺成纤维。JIANG 等^[72]以聚乙烯醇 (PVA) 聚合物、硼碳氮纳米管和聚3,4-乙烯二氧噻吩: 聚苯乙烯磺酸盐 (PEDOT:PSS) 聚合物混合制备了纺丝液, 然后通过静电纺丝纺成纳米纤维膜, 提高了导电性。虽然目前采用静电纺丝技术用于制备导电聚合物基纳米纤维膜应用于 MFC 阳极电极的研究并不多, 但由于其具有多种优势, MFC 电极与静电纺导电聚合物基纳米纤维膜相

结合以制备高效的电极材料值得更多的研究人员进行探索和应用。

3.3 其他纳米纤维电极

鉴于 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 与产电菌外膜 c 型细胞色素的中点电位比较接近, 有利于胞外电子传输, LIU 等^[73]制备了一种多孔性 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米纤维 ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ NF), CNTs 被用来作为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米纤维的改性剂提高了材料的导电性。CNTs/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ NF 制备过程如图 5a 所示。将 CNTs/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 涂覆在 CC 上制备了 CNTs/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /CC 阳极, 由图 5b 可见, 在生物膜形成前后, CNTs/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /CC 的 R_{ct} 与欧姆内阻都明显小于其他电极, 并且具有输出电压高 (0.66 V) 且稳定、最大功率密度高 (1952 mW/m^2)、COD 去除率较高 (85.04%) 的优势, 但重复使用性问题有待进一步研究。图 5c 揭示了提高生物量和 EET 的可能机制, 将具有良好生物相容性和导电性的 CNTs 与 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米纤维三维互穿网络结构插入微生物体内, 这能够在提高生物量的同时促进 EET, 从而进一步提高 MFC 的性能。

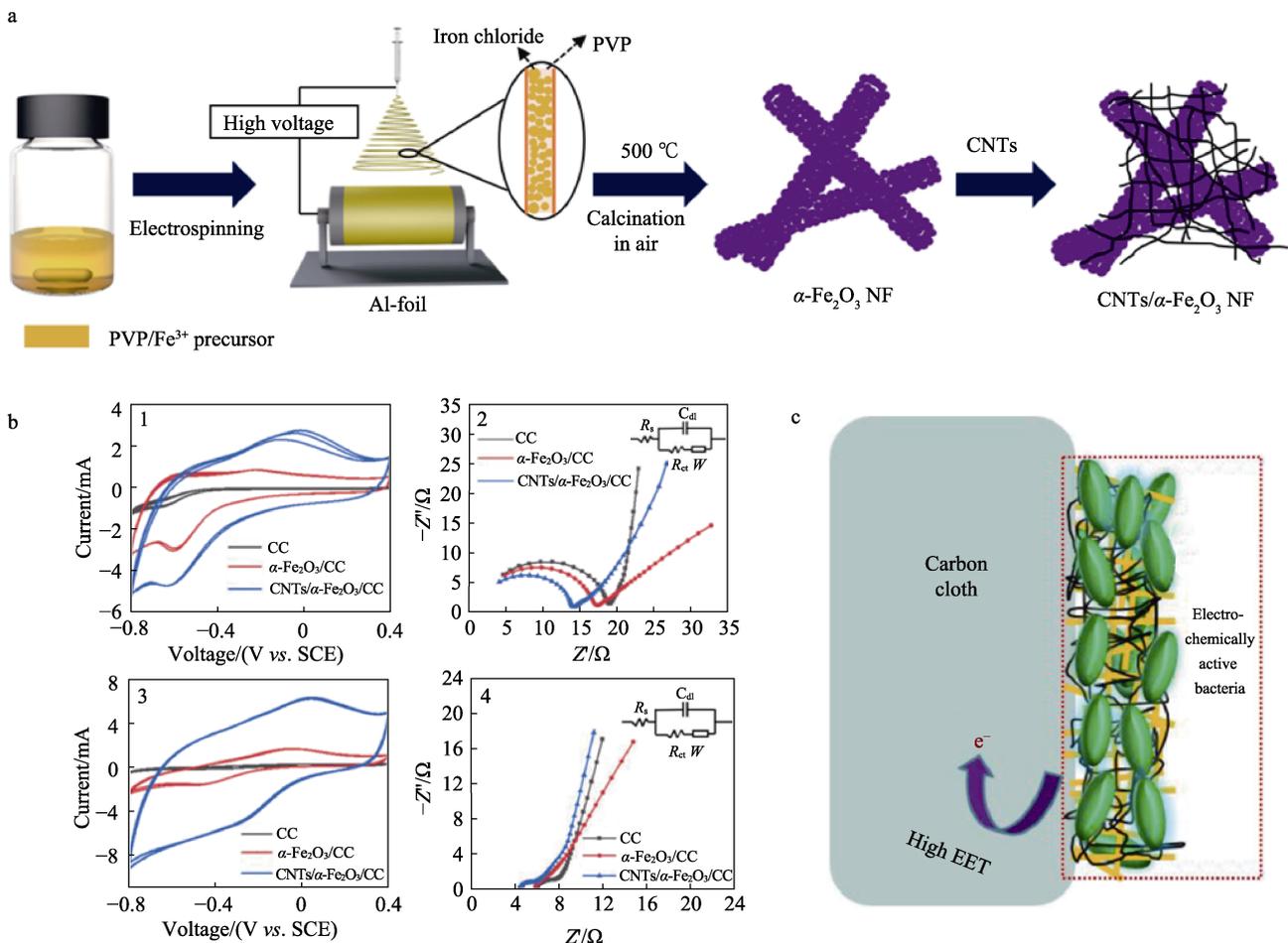


图 5 CNTs/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米纤维合成示意图 (a); N_2 饱和阳极液中生物膜形成前 (1) 和后 (3) 阳极修饰后的 CV 曲线, 生物膜形成前 (2) 和后 (4) 阳极修饰后的 Nyquist 曲线 (b); CNTs/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /CC 阳极表面生物膜的结构示意图 (c)^[73]

Fig. 5 Schematic illustration of synthesis of CNTs/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanofibers (a); CV curves of anodes modification before (1) and after (3) biofilm formation in N_2 -saturated anolyte (b) and Nyquist plots of anodes modification before (2) and after (4) biofilm formation; Structure diagram of biofilm on CNTs/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /CC anode surface (c)^[73]

该研究的亮点在于: (1) 首次将 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米纤维与 CNTs 结合, 在改善了电极材料导电性的同时也增加了产电微生物在阳极上的黏附; (2) 研究了生物膜形成前后阳极的电化学活性, 证明了 CNTs/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /CC 作为 MFC 阳极的积极作用; (3) 具有广泛的适用性, 为提高阳极性能开辟了一条新途径; (4) 对阳极电子传递机理有了初步的解释, 认为是 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米纤维的传导带边缘接近细胞外膜 c 型细胞色素的中点电位, 从而促进了电子传递速率, 这有助于支撑未来 MFC 的优化调控。

表 3 MFC 应用中导电聚合物基纳米纤维、其他纳米纤维复合阳极材料及其相关性能

Table 3 Conductive polymer-based nanofibers and other nanofibers composites anode materials and their related properties for MFC applications

阳极材料	制备方法	反应器构型	功率密度/(mW/m ²)	对照阳极/(mW/m ²)	参考文献
PPy/NFs/PET	喷涂、原位聚合	双室	2420	144 (PPy/PET)	[39]
Vertically aligned-PANI/CC	原位聚合	双室	853	170 (CC)	[69]
CNTs/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /CC	静电纺丝、热处理、涂覆	双室	1952	432 (CC)	[73]
PANI/PLA	静电纺丝	双室	921	113 (GF)	[74]

综上所述, 在电极的制备方面, 碳基纳米纤维、导电聚合物基纳米纤维与其他纳米纤维材料均能够降低阳极电极的 R_{ct} , 提高阳极的微生物负载量和 EET, 全面提升 MFC 的产电性能。综合考虑性能及成本等因素, 碳纳米管基材料具有管壁缺陷特性, 还含有丰富含氧官能团, 可促进电子转移, 碳纳米管的复合物通常具有良好的导电性, 但改性方法较为复杂, 并且耗时长; 碳纳米纤维基材料具有可调节的直径和形态, 导电性优良, 比表面积大, 可作为自支撑电极, 但其易断裂、制备流程较为复杂的问题有待改善; 导电聚合物基纳米纤维材料由于制备流程简单、生物相容性好等优势可作为理想的阳极材料, 但其稳定性问题还需要进一步优化; 其他纳米纤维基材料具有可结合静电纺丝技术与其他技术(涂覆、聚合、电沉积等)的创新性, 但稳定性与可重复性问题还需进一步优化。因此, 在提高 MFC 性能的基础上, 寻求解决上述问题的方法以及降低成本, 在 MFC 领域将会有巨大的应用价值。

4 结束语与展望

MFC 是一种环境友好型技术, 它可以从废水中提取能源, 并用于污水处理厂的其他设施, 减少了外部电能输入, 是非常高效的清洁能源设施。另外, 可以利用 MFC 产氢和甲烷, 可减少化石燃料的使用。尽管微生物燃料电池阳极会产生二氧化碳, 但这些产量与产生的能源相比可忽略。从藻类 MFC 角度而言, 使用光合微生物的 MFC 将能够在葡萄糖等单糖中固定足够数量的 CO_2 。因此, 发展 MFC 技术

除了 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米纤维外, DAS 等^[74]通过静电纺丝结合单步聚合技术, 制备了聚苯胺/聚乳酸纳米纤维 (PANI/PLA) 电极, 与原始形态相比, PANI/PLA 阳极具有更好的热稳定性和较低的疏水性, 该复合阳极电极的功率密度为 921 mW/m²。表 3 讨论了导电聚合物基纳米纤维和其他纳米纤维阳极复合材料的制备方法、MFC 结构和功率密度, 并与未改性聚吡咯纳米纤维与 PET 非织造布 (PPy/PET)、CC、GF 阳极的功率密度进行了比较, 说明了纳米纤维改性阳极在提升 MFC 功率密度方面具有显著优势。

将助力中国不断接近“碳达峰、碳中和”的目标。

经过几十年的发展, MFC 在废水处理方面的研究已取得长足进展。然而, 由于产电微生物与阳极表面之间缓慢的 EET, 又限制了其大规模应用。阳极材料和结构直接影响阳极产电微生物的附着量和 EET, 因此, 选择合适的阳极材料对提高 MFC 的产电性能和稳定性至关重要。目前, 已有研究人员利用碳基纳米纤维、导电聚合物基纳米纤维和其他纳米纤维基电极全面提高了 MFC 的产电性能。但随着对纳米纤维材料的研究, 他们发现其仍然存在诸多不足, 如制备过程复杂、电极稳定性较差、成本高等弊端。基于此, 为进一步推进 MFC 在各领域的发展, 可从以下几方面开展深入研究:

(1) 开发新型阳极材料。目前, 研究中高效的纳米纤维基阳极制备步骤繁琐、成本高昂, 不适宜 MFC 的批量生产与使用, 因此, 开发新型廉价、具有强电子传输能力的阳极材料以提高产电微生物附着量, 最大限度提升电子的传递速率, 以及提高 MFC 的产电性能和稳定性是长期的研究方向。

(2) 深化电子传递机制方面的研究。目前, MFC 研究的很多机理尚不明确, 包括产电微生物与非产电微生物之间如何联系, 它们之间是否具有协同或拮抗效应、产电微生物在各种耦合系统中的电子传递机制、对于废水中各类污染物的协同降解机制等。只有彻底解决机理方面的困惑, 才能更好地为 MFC 的优化调控提供理论支撑。

(3) 开发更有效的耦合系统并优化运行参数。MFC 技术与其他处理技术进行耦合, 能够使 MFC

工艺更加有效和高效。目前,已有的耦合技术有微生物电解池、人工湿地、厌氧/好氧生物接触氧化工艺、超级电容器、光催化等,应进一步提高耦合系统中 MFC 与相关技术中电能的转化、利用效率以及优化 MFC 处理实际废水的操作参数,以达到商业化应用。

(4) 防止质子交换膜污染。质子交换膜生物污染会引起性能的恶化,因此,需要采用适当的方法来防止质子交换膜的生物污染。

(5) 结合其他处理方向。目前, MFC 的应用主要集中在废水处理方面,为拓展 MFC 在其他领域内的应用, MFC 也可与固体废物、空气污染物的处理相结合,助力“碳达峰、碳中和”目标。

(6) 与新兴污染物结合。目前, MFC 处理的污染物大多是具有最佳浓度的模型污染物,并且仍然存在对高浓度的抗生素污染物无法有效处理的弊端^[75]。另外,去除水中的新型污染物——微塑料、纳米塑料是一个热门研究方向,以往对微塑料和纳米塑料的处理工艺主要集中在过滤、混凝、膜生物反应器和光催化等,没有观察到 MFC 去除微塑料、纳米塑料的性能^[76]。而从生物工程的角度而言,近年来的研究表明,利用选定的微生物菌株能够对塑料进行降解^[77-78]。在这种背景下,为消除以上限制同时进一步开发 MFC 处理各种污染物的潜力,将 MFC 与微塑料或纳米塑料的结合将可能是未来的新兴研究方向。

参考文献:

- [1] LI S, CHENG C, THOMAS A. Carbon-based microbial-fuel-cell electrodes: From conductive supports to active catalysts[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(8): 1-10.
- [2] SANCHEZ J L, PINTO D, LABERTY-ROBERT C. Electrospun carbon fibers for microbial fuel cells: A novel bioanode design applied to wastewater treatment[J]. *Electrochimica Acta*, 2021, 373: 1-9.
- [3] SONAWANE J M, YADAV A, GHOSH P C, *et al.* Recent advances in the development and utilization of modern anode materials for high performance microbial fuel cells[J]. *Biosensors & Bioelectronics*, 2017, 90: 558-576.
- [4] BALAT M. Microbial fuel cells as an alternative energy option[J]. *Energy Sources*, 2009, 32(1): 26-35.
- [5] MANICKAM S S, KARRA U, HUANG L, *et al.* Activated carbon nanofiber anodes for microbial fuel cells[J]. *Carbon*, 2013, 53: 19-28.
- [6] GUZMAN J, KARA M, FREY M W, *et al.* Performance of electrospun carbon nanofiber electrodes with conductive poly(3,4-ethylenedioxythiophene) coatings in bioelectrochemical systems[J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 356(15): 331-337.
- [7] BOAS J V, OLIVEIRA V B, SIMOES M, *et al.* Review on microbial fuel cells applications, developments and costs[J]. *Journal of Environmental Management*, 2022, 307(1): 1-5.
- [8] LIU Y F (刘远峰), ZHANG X L (张秀玲), ZHANG Q C (张其春), *et al.* Research progress of anodic electrogenerative bacteria in microbial fuel cells[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2020, 37(9): 1730-1736.
- [9] SANTORO C, ARBIZZANI C, ERABLE B, *et al.* Microbial fuel cells: From fundamentals to applications[J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 356: 225-244.
- [10] YOU S, MA M, WANG W, *et al.* 3D Macroporous nitrogen-enriched graphitic carbon scaffold for efficient bioelectricity generation in microbial fuel cells[J]. *Advanced Energy Materials*, 2016, 7: 1-3.
- [11] SINGH S, VERMA N. Fabrication of Ni nanoparticles dispersed carbon micro-nanofibers as the electrodes of a microbial fuel cell for bio-energy production[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015, 40: 1145-1153.
- [12] POTTER M C. Electrical effects accompanying the decomposition of organic compounds[J]. *Proceedings of the Royal Society of London*, 1911, 84(571): 260-276.
- [13] COHEN B. The bacterial culture as an electrical half-cell[J]. *Journal of Bacteriology*, 1931, 21(1): 18-19.
- [14] KIM B. Dynamic effects of learning capabilities and profit structures on the innovation competition[J]. *Optimal Control Applications and Methods*, 1999, 20(3): 127-144.
- [15] SLATE A J, WHITEHEAD K A, BROWNSON D A C, *et al.* Microbial fuel cells: An overview of current technology[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2019, 101: 60-81.
- [16] SONG X R, JO C H, HAN L J, *et al.* Recent advance in microbial fuel cell reactor configuration and coupling technologies for removal of antibiotic pollutants[J]. *Current Opinion in Electrochemistry*, 2021, 31(1): 1-5.
- [17] SURESH R, RAJENDRAN S, KUMAR S P, *et al.* Current advances in microbial fuel cell technology toward removal of organic contaminants[J]. *Chemosphere*, 2021, 287(2): 1-4.
- [18] JIANG D, LI B. Novel electrode materials to enhance the bacterial adhesion and increase the power generation in microbial fuel cells (MFCs)[J]. *Water Science & Technology*, 2009, 59(3): 557-563.
- [19] KARRA U, MANICKAM S S, MCCUTCHEON J R, *et al.* Power generation and organics removal from wastewater using activated carbon nanofiber (ACNF) microbial fuel cells[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, 38(3): 1588-1597.
- [20] LOU X G, LIU Z L, HOU J X, *et al.* Modification of the anodes using MoS₂ nanoflowers for improving microbial fuel cells performance[J]. *Catalysis Today*, 2021, 364: 111-117.
- [21] ZHANG L J, HE W H, YANG J C, *et al.* Bread-derived 3D macroporous carbon foams as high performance free-standing anode in microbial fuel cells[J]. *Biosensors & Bioelectronics*, 2018, 122: 217-223.
- [22] BIAN B, SHI D, CAI X B, *et al.* 3D printed porous carbon anode for enhanced power generation in microbial fuel cell[J]. *Nano Energy*, 2017, 44: 174-180.
- [23] YASRI N G, NAKHIA G. The performance of 3D graphite doped anodes in microbial electrolysis cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 342(28): 579-588.
- [24] KIM H, KIM M C, KIM S B, *et al.* Porous SnO₂ nanostructure with a high specific surface area for improved electrochemical performance[J]. *RSC Advances*, 2020, 10: 10159-10525.
- [25] HU M H, LIN Y Y, LI X, *et al.* Nano-Fe₃C@2D-NC@CC as anode for improving extracellular electron transfer and electricity generation of microbial fuel cells[J]. *Electrochimica Acta*, 2022, 404: 1-5.
- [26] XU H T, HUANG J X, LIN C G, *et al.* Bio-functional metal organic framework composite as bioanode for enhanced electricity generation by a microbial fuel cell[J]. *Electrochimica Acta*, 2020, 368: 1-6.
- [27] GO D, LOTT P, STOLLENWERK J, *et al.* Laser carbonization of PAN-nanofiber mats with enhanced surface area and porosity[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8: 28412-28417.
- [28] JIANG H, YANG L, DENG W, *et al.* Macroporous graphitic carbon foam decorated with polydopamine as a high-performance anode for

- microbial fuel cell[J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 363: 27-33.
- [29] HUNG Y H, LIU T Y, CHEN H Y. Renewable coffee-waste-derived porous carbons as anode materials for high-performance sustainable microbial fuel cells[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(20): 16992-16996.
- [30] CHEN X, CUI D, WANG X, *et al.* Porous carbon with defined pore size as anode of microbial fuel cell[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2015, 69: 135-141.
- [31] ZHU N, CHEN X, ZHANG T, *et al.* Improved performance of membrane free single-chamber air-cathode microbial fuel cells with nitric acid and ethylenediamine surface modified activated carbon fiber felt anodes[J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(1): 422-426.
- [32] TANG X, GUO K, LI H, *et al.* Electrochemical treatment of graphite to enhance electron transfer from bacteria to electrodes[J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(3): 3558-3560.
- [33] SONU K, SONGANI M, SYED Z, *et al.* Improved degradation of dye wastewater and enhanced power output in microbial fuel cells with chemically treated corncob anodes[J]. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 2021, 17: 1-5.
- [34] ZHAO Y, MA Y, LI T, *et al.* Modification of carbon felt anodes using double-oxidant HNO₃/H₂O₂ for application in microbial fuel cells[J]. *RSC Advances*, 2018, 8: 2059-2063.
- [35] GARCIA-GOMEZ N A, BALDERAS-RENTERIA I, GARCIA-GUTIERREZ D I, *et al.* Development of mats composed by TiO₂ and carbon dual electrospun nanofibers: A possible anode material in microbial fuel cells[J]. *Materials Science & Engineering B*, 2015, 193: 130-136.
- [36] TOPRAKCI H A K, TURGUT A, TOPRAKCI O. Fabrication and characterization of vapor grown carbon nanofiber reinforced flexible polymer composites[J]. *Research on Engineering Structures and Materials*, 2020, 6(2): 153-165.
- [37] BARHOUM A, PAL K, RAHIER H, *et al.* Nanofibers as new-generation materials: From spinning and nano-spinning fabrication techniques to emerging applications[J]. *Applied Materials Today*, 2019, 17: 1-35.
- [38] XU T, SONG J N, LIN W C, *et al.* A freestanding carbon submicro-fiber sponge as high-efficient bioelectrochemical anode for wastewater energy recovery and treatment[J]. *Applied Energy*, 2021, 281: 1-6.
- [39] TAO Y F, LIU Q Z, CHEN J H, *et al.* Hierarchically three dimensional nanofiber based textile with high conductivity and biocompatibility as a microbial fuel cell anode[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(14): 7889-7895.
- [40] YUAN H R, DENG L F, CHEN Y, *et al.* MnO₂/Polypyrrole/MnO₂ multi-walled-nanotube-modified anode for high-performance microbial fuel cells[J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 196: 280-285.
- [41] ABDALLA S, AL-MARZOUKI F, AL-GHAMDI A A, *et al.* Different technical applications of carbon nanotubes[J]. *Nanoscale Research Letters*, 2015, 10(1): 1-10.
- [42] THEPSUPARUNGSIKUL N, NG T C, LEFEBVRE O, *et al.* Different types of carbon nanotube-based anodes to improve microbial fuel cell performance[J]. *Water Science and Technology*, 2014, 69(9): 1900-1910.
- [43] ZHAO N, MA Z K, SONG H H, *et al.* Enhancement of bioelectricity generation by synergistic modification of vertical carbon nanotubes/polypyrrole for the carbon fibers anode in microbial fuel cell[J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 296: 69-74.
- [44] SMART S K, CASSADY A I, LU G Q, *et al.* The biocompatibility of carbon nanotubes[J]. *Carbon*, 2006, 44(6): 1034-1047.
- [45] WANG Z B, XIONG S C, GUAN Y J, *et al.* Synthesization of SnO₂ modified carbon nanotubes and their application in microbial fuel cell[J]. *Applied Physics A*, 2016, 122(3): 206-210.
- [46] LIU X W, HUANG Y X, SUN X F, *et al.* Conductive carbon nanotube hydrogel as a bioanode for enhanced microbial electrocatalysis[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(11): 8158-8160.
- [47] KOU T Y, YANG Y, YAO B, *et al.* Interpenetrated bacteria-carbon nanotubes film for microbial fuel cells[J]. *Small Methods*, 2018, 2(10): 1-8.
- [48] ZHANG P, LIU J, QU Y P, *et al.* Enhanced performance of microbial fuel cell with a bacteria/multi-walled carbon nanotube hybrid biofilm[J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 361: 318-325.
- [49] MASSAGLIA G, MARGARIA V, FIORENTIN M R, *et al.* Nonwoven mats of N-doped carbon nanofibers as high-performing anodes in microbial fuel cells[J]. *Materials Today Energy*, 2020, 16: 1-11.
- [50] CAI T, HUANG M H, HUANG Y X, *et al.* Enhanced performance of microbial fuel cells by electrospinning carbon nanofibers hybrid carbon nanotubes composite anode[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44(5): 3088-3098.
- [51] LIN X Q, LI Z L, LIANG B, *et al.* Identification of biofilm formation and exoelectrogenic population structure and function with graphene/polyaniline modified anode in microbial fuel cell[J]. *Chemosphere*, 2019, 219: 358-364.
- [52] LIU J, QIAO Y, GUO C X, *et al.* Graphene/carbon cloth anode for high-performance mediatorless microbial fuel cells[J]. *Bioresource Technology*, 2012, 114(1): 275-280.
- [53] LIU X Y, ZHU Y S, YE H L, *et al.* Controlled tin oxide nanoparticles encapsulated in N-doped carbon nanofibers for superior lithium-ion storage[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2022, 5(2): 1840-1848.
- [54] LIU W H (刘伟红), LIN Y X (林怡雪), SONG L X (宋立新), *et al.* Research progress of flexible carbon based nanofibers films[J]. *Journal of Silk (丝绸)*, 2020, 57(12): 1-2.
- [55] XING Y L, WANG Y J, ZHOU C G, *et al.* Simple synthesis of mesoporous carbon nanofibers with hierarchical nanostructure for ultrahigh lithium storage[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, 6(4): 2561-2567.
- [56] WEN Y M, JIANG M Z, KITCHENS C L, *et al.* Synthesis of carbon nanofibers via hydrothermal conversion of cellulose nanocrystals[J]. *Cellulose*, 2017, 24: 4599-4604.
- [57] ZHOU X X, WANG Y, GONG C C, *et al.* Production, structural design, functional control, and broad applications of carbon nanofiber-based nanomaterials: A comprehensive review[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 402: 1-5.
- [58] LIN H (林皓), ZHAO J Y (赵璠云), HU J P (胡家朋), *et al.* Research progress in electrospinning of activated carbon nanofibers and its application[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展)*, 2017, 36(8): 2986-2988.
- [59] INAGAKI M, YING Y, KANG F Y. Carbon nanofibers prepared via electrospinning[J]. *Cheminform*, 2012, 24(19): 2547-2566.
- [60] TIAN D (田地), LU X F (卢晓峰), LI W M (李闹墨), *et al.* Research progress of adhesive-free electrode materials for electrospinning nanofiber supercapacitor[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica (物理化学学报)*, 2020, 36(2): 71-86.
- [61] ZHU N W, CHEN X, ZHANG T, *et al.* Improved performance of membrane free single chamber air-cathode microbial fuel cells with nitric acid and ethylenediamine surface modified activated carbon fiber felt anodes[J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(1): 422-426.
- [62] FENG Y J, YANG Q, WANG X, *et al.* Treatment of carbon fiber brush anodes for improving power generation in air cathode microbial fuel cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195(7): 1841-1844.
- [63] LAI B, TANG X H, LI H R. Power production enhancement with a polyaniline modified anode in microbial fuel cells[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2011, 28: 373-377.
- [64] ASHISH P K, SINGH D. Performance-based laboratory evaluation of asphaltic mixture containing asphalt binder-carbon nanotube

- composite[J]. *Road Materials and Pavement Design*, 2021, 23(6): 1370-1389.
- [65] KARTHICK S, SUMISHA A, HARIBABU K. Performance of tungsten oxide/polypyrrole composite as cathode catalyst in single chamber microbial fuel cell[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2020, 8(6): 104520-104525.
- [66] LIU Y F (刘远峰), ZHANG X L (张秀玲), LI C J (李从举). Advances in carbon-based anode materials for microbial fuel cells[J]. *Chinese Journal of Engineering (工程科学学报)*, 2020, 42(3): 270-277.
- [67] JUNG H Y, ROH S H. Carbon nanofiber/polypyrrole nanocomposite as anode material in microbial fuel cells[J]. *Journal of Nanoscience & Nanotechnology*, 2017, 17(8): 5830-5833.
- [68] WANG H Y, WANG G M, LING Y C, *et al.* High power density microbial fuel cell with flexible 3D graphene-nickel foam as anode[J]. *Nanoscale*, 2013, 5(21): 10283-10290.
- [69] ZHAI D D, FANG Z, JIN H, *et al.* Vertical alignment of polyaniline nanofibers on electrode surface for high performance microbial fuel cells[J]. *Bioresource Technology*, 2019, 288: 1-8.
- [70] 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*, 2020, 115: 1-10.
- [71] WEN Q, PAN X, HU Q X, *et al.* Structure-property relationship of dodecylbenzenesulfonic acid doped polypyrrole[J]. *Synthetic Metals*, 2013, 164: 27-31.
- [72] JIANG X Q, BAN C C, LI L, *et al.* Electrospinning of BCNNTs/PVA/PEDOT composite nanofibers films for research thermoelectric performance[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2021, 139(17): 1-14.
- [73] LIU Y F, ZHANG X L, LI H Y, *et al.* Porous α -Fe₂O₃ nanofiber combined with carbon nanotube as anode to enhance the bioelectricity generation for microbial fuel cell[J]. *Electrochimica Acta*, 2021, 391: 1-7.
- [74] DAS B, SOUNDARARAJAN N, KASHYAP S P, *et al.* Bioaugmented polyaniline decorated polylactic acid nanofiber electrode by electrospinning technique for real wastewater-fed MFC application[J]. *International Journal of Energy Research*, 2021, 46(3): 3588-3601.
- [75] SURESH R, RAJENDRAN S, KUMAR P S, *et al.* Current advances in microbial fuel cell technology toward removal of organic contaminants-A review[J]. *Chemosphere*, 2022, 287: 5-11.
- [76] PICO Y, ALFARHAN A, BARCELO D. Nano and microplastic analysis: Focus on their occurrence in freshwater ecosystems and remediation technologies[J]. *Trends in Analytical Chemistry*, 2019, 113: 410-425.
- [77] PACO A, DUARTE K, COSTA D J P, *et al.* Biodegradation of polyethylene microplastics by the marine fungus *Zalerion maritimum*[J]. *Science of Total Environment*, 2017, 586: 10-15.
- [78] ZUMSTEIN M T, RECHATEINER D, RODUNER N, *et al.* Enzymatic hydrolysis of polyester thin films at the nanoscale: Effects of polyester structure and enzyme active-site accessibility[J]. *Environmental Science and Technology*, 2017, 51(13): 7476-7485.

(上接第 1524 页)

- [119] TAPIA-BLÁCIDO D R, MANIGLIA B C, MARTELLI-TOSI M, *et al.* Agroindustrial biomass: Potential materials for production of biopolymeric films[M]. Boca Raton: CRC Press, 2017.
- [120] BUCCI K, TULLIO M, ROCHMAN C. What is known and unknown about the effects of plastic pollution: A meta-analysis and systematic review[J]. *Ecological Applications*, 2020, 30(2): e02044.
- [121] YAO S Z (姚舜祯). Study on preparation and properties of geopolymer-based thermal insulation filled material filled with new form particles [D]. Guilin: Guangxi Normal University (广西师范学院), 2016.
- [122] OLAIMAT A N, SHAHBAZ H M, FATIMA N, *et al.* Food safety during and after the era of COVID-19 pandemic[J]. *Frontiers in Microbiology*, 2020: 1854.
- [123] KETKAEW S, KASEMSIRI P, HIZIROGLU S, *et al.* Effect of oregano essential oil content on properties of green biocomposites based on cassava starch and sugarcane bagasse for bioactive packaging[J]. *Journal of Polymers and the Environment*, 2018, 26(1): 311-318.
- [124] JANAUM N, BUTSIRI T, KASEMSIRI P, *et al.* Multi response optimization of bioactive starch foam composite using Taguchi's method and grey relational analysis[J]. *Journal of Polymers and the Environment*, 2020, 28(5): 1513-1525.
- [125] CRUZ-TIRADO J P, FERREIRA R S B, LIZARRAGA E, *et al.* Bioactive Andean sweet potato starch-based foam incorporated with oregano or thyme essential oil[J]. *Food Packaging and Shelf Life*, 2020, 23: 100457.
- [126] KULKARNI S A, NAGARAJAN S K, RAMESH V, *et al.* Computational evaluation of major components from plant essential oils as potent inhibitors of SARS-CoV-2 spike protein[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2020, 1221: 128823.

(上接第 1536 页)

- [93] SUN M Y, HAN Y, YUAN X, *et al.* Efficient full-color emitting carbon-dot-based composite phosphors by chemical dispersion[J]. *Nanoscale*, 2020, 12(29): 15823-15831.
- [94] LIN S, CHEN M Y, WANG Z W, *et al.* Construction of full-color light-emitting N-based carbon nanodots and their efficient solid-state materials *via* tape-casting technology for warm WLED[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 324: 194-202.
- [95] YAN F Y, SUN Z H, ZHANG H, *et al.* The fluorescence mechanism of carbon dots, and methods for tuning their emission color: A review[J]. *Microchimica Acta*, 2019, 186(8): 583.
- [96] HU S L, TRINCHI A, ATKIN P, *et al.* Tunable photoluminescence across the entire visible spectrum from carbon dots excited by white light[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 54(10): 2970-2974.
- [97] NASU Y, SHEN Y, KRAMER L, *et al.* Structure- and mechanism-guided design of single fluorescent protein-based biosensors[J]. *Nature Chemical Biology*, 2021, 17(5): 509-518.
- [98] ZHU L, XU L L, WANG J, *et al.* Macromonomer-induced CdTe quantum dots toward multicolor fluorescent patterns and white LEDs[J]. *RSC Advances*, 2012, 2(24): 9005-9010.
- [99] TEICHLER A, SHU Z, WILD A, *et al.* Inkjet printing of chemically tailored light-emitting polymers[J]. *European Polymer Journal*, 2013, 49(8): 2186-2195.
- [100] LI M X, YAO W J, LIU J, *et al.* Facile synthesis and screen printing of dual-mode luminescent NaYF₄: Er, Yb (Tm)/carbon dots for anti-counterfeiting applications[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2017, 5(26): 6512-6520.
- [101] MACAIRAN J R, DE MEDEIROS T V, GAZZETTO M, *et al.* Elucidating the mechanism of dual-fluorescence in carbon dots[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 606(Part 1): 67-76.