

doi: 10.12052/gdutxb.170162

碳化棉织物作为微生物燃料电池廉价 阳极材料的研究

曾丽珍^{1,2}, 何 苗¹

(1. 广东工业大学 物理与光电工程学院, 广东 广州 510006; 2. 华南师范大学 分析测试中心, 广东 广州 510006)

摘要: 使用廉价的日常废棉纺织物作为原材料, 通过碳化处理制备了一种新颖的、生物相容性的、多孔的、高导电性的、低成本的碳化棉织物(CCTs)电极, 并且用于微生物燃料电池(MFCs)的阳极材料. 采用场发射扫描电子显微镜(FESEM), X射线衍射(XRD), 拉曼光谱(Raman), 傅里叶变换红外光谱(FTIR), X射线光电子能谱(XPS)和Brunauer-Emmett-Teller(BET)等方法进行表征. 表征结果显示, CCT-1000电极的表面比较粗糙, 比表面积为 $209.64\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 大大增强了电极与细菌之间的相互作用, 从而增加了细菌在电极上的负载量, 促进了细菌胞外电子传递(EET). 使用CCT-1000阳极的MFC的输出功率为 $738\pm 20\text{ mW}\cdot\text{m}^{-2}$, 比使用商业碳毡阳极的MFC的输出功率提高了43%. 另外充分利用廉价的废棉纺织物, 可以大大降低MFCs的成本, 同时减少环境污染问题.

关键词: 碳化; 棉织物; 廉价; 微生物燃料电池; 阳极

中图分类号: TM911.4

文献标志码: A

文章编号: 1007-7162(2018)04-0111-08

Application of Carbonized Waste Cotton Textiles as Electrode in Microbial Fuel Cells

Zeng Li-zhen^{1,2}, He Miao¹

(1. School of Physics and Optoelectronic Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China; 2. Analysis and Testing Center, South China Normal University, Guangzhou 510006, China)

Abstract: A new biocompatible, porous, high conductive and low-cost electrode, carbonized waste cotton textiles (CCTs) was developed as anode electrode materials for membraneless microbial fuel cells (MFCs). The CCTs are characterized by using Field emission scanning electron microscopy (FESEM), X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy, Fourier transform infrared spectrum (FTIR), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and Brunauer-Emmett-Teller (BET) method. The results show that the CCT-1000 electrode provides a low electrical resistivity ($7.56\text{ }\Omega\cdot\text{sq}^{-1}$) and a large surface area ($209.64\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) for bacterial growth, hence greatly increasing the loading amount of bacterial cells and facilitating the extracellular electron transfer (EET). The MFC using the CCT-1000 anode delivers a power output of $738\pm 20\text{ mW}\cdot\text{m}^{-2}$, which is 43% higher than that of commercial carbon felt anode with the same configuration and non-catalyst modification. Moreover, making full use of the cheap electrode and membraneless configuration can greatly reduce cost of MFCs.

Key words: carbonization; waste cotton textiles; low-cost; microbial fuel cell; anode

微生物燃料电池(MFCs)作为一种新型绿色能源技术, 可以利用细菌氧化分解有机污染物, 实现污水处理和产能双重目标, 为我们面临的环境和能源问题提供了理想的解决方案^[1-3]. 这项绿色技术已经引

起了国内外许多研究学者的关注. 然而, MFCs的产电效率低限制了其实际应用. 低性能的阳极材料和高成本的构建是MFCs大规模实际应用的两个主要障碍^[4-5].

收稿日期: 2017-11-30

基金项目: 广东省科技计划项目(2014B050505020, 2015B010114007, 2014B090904045); 广州市科技计划项目(201604016095, 2016201604030027); 华南师范大学青年教师科研培育基金项目(15KJ12)

作者简介: 曾丽珍(1985-), 女, 实验师, 博士研究生, 主要研究方向为微生物燃料电池电极材料.

通信作者: 何苗(1965-), 男, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为LED材料. E-mail: herofategdut@126.com

在MFCs中,阳极是细菌生长的载体,并且可以传输有机污染物分解产生的电子,对MFCs的性能具有决定性的影响. MFCs性能低下的主要原因可能是由于阳极上的细菌负载量不足^[6]. 因此,理想的阳极材料应具有良好的导电性,生物相容性,高表面积,无腐蚀性和廉价等特点^[7]. 碳基材料,如碳毡、碳纸、碳布是目前最常用的商业阳极材料,然而它们的表面相对光滑不利于产电细菌的附着,EET的效率较低^[8-12],所以限制了它们的性能. 为了提高MFCs的性能,研究者们对这些碳基材料进行了各种修饰或改性,其中包括对导电材料^[13-15]、碳纳米管(CNTs)^[16-17]和贵金属^[18]或碳基材料的表面处理^[19-20]进行了广泛的研究. 尽管这些改性可以大大提高MFCs的性能,但是对于MFCs的实际应用而言,这些修饰或改性的成本过高. 因此,开发高性能、低成本的阳极材料对实现MFCs的实际应用至关重要.

通常用于纺织物的棉花是一种低成本的天然产品,它主要是由纤维素构成的^[21]. 通过简单的碳化处理,就可以将棉纤维直接转化为碳化棉纤维,还将保留纺织物的机械性能和结构相容性,并产生高导电性的碳化纤维^[22-24]. 因此,由于它们良好的柔韧性和多孔性,棉基材料作为电极材料已经引起了研究者们广泛的关注^[25]. 通常,废棉纺织物被作为垃圾处理,其回收率很低,造成了严重的资源浪费和环境污染. 如果这些废旧棉纺织物能够有效回收利用,既节约资源,又能减少环境污染问题.

本文首次采用生活中常见的廉价废旧棉纺织物为原料,通过简单的碳化处理,成功地制备出一种新颖的生物兼容的,高导电的,多孔的,低成本的柔性电极,碳化棉织物电极(CCTs)作为微生物燃料电池的阳极材料. 采用FESEM, XRD, Raman, XPS和BET等表征手段对新型阳极材料进行了物理和形貌表征. 通过计时电流法(CA),循环伏安法(CV)和电化学阻抗谱(EIS)评估了其电化学性能. 并且将基于CCT阳极的单室MFC性能与基于商业碳毡阳极(Carbon felt, CF)的单室MFC性能进行了对比.

1 实验部分

1.1 电极材料的制备

以常用废棉纺织物为原料,经过简单的超声波清洗,干燥,碳化处理,制备出高导电的,多孔的碳化棉织物电极(CCTs). 先后用 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH和 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl溶液超声波清洗废棉织物,然后在 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下,将所清洗的废棉纺织物干燥24 h,最后在 $800\sim 1\,000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下,

将干燥的废棉纺织物在Ar气下碳化1 h. 待室温取出,并裁剪成 $2.0\text{ cm}\times 2.0\text{ cm}$ 的大小. 分别将不同碳化温度的样品标记为CCT-800, CCT-900, CCT-1000.

1.2 电极材料的表征

使用FESEM(ZEISS ULTRA 55)观察电极和生物膜的形貌,用于SEM表征的生物膜样品是根据文献^[26]的方法制备. 元素分析是在能量色散X射线光谱仪(EDS, Oxford INCA Energy TEM 250)上进行的. 在ESCALAB 250(Thermo Fisher Scientific)上,使用单色 $\text{AlK}\alpha$ 辐射($1\,486.6\text{ eV}$)进行X射线光电子能谱(XPS)测试. 在D8 Advance X射线衍射仪上,用 $\text{CuK}\alpha$ 辐射($\lambda=1.540\,5\text{ nm}$)从 $10^{\circ}\sim 80^{\circ}$ 获得XRD图谱. 通过使用共焦显微镜拉曼光谱仪(Lab RAM Aramis)分析阳极碳材料的特性. 使用傅里叶变换红外光谱仪(FTIR, BRUKERTENSOR 27)分析材料的化学键. 在四探针电导率测量装置(RST-8)上记录电阻率分析. 通过Brunauer-Emmett-Teller(BET)方法计算电极材料的比表面积. 用孔隙率分析仪(Micromeritics, ASAP 2020)表征孔尺寸分布,并根据Barrett-Joyner-Halenda(BJH)吸附模型进行分析.

1.3 MFC构建

如文献^[27]所报道,构建体积为 28 mL 的有机玻璃材质的空气阴极圆柱形MFC. CCTs作为阳极($2.0\text{ cm}\times 2.0\text{ cm}\times 0.1\text{ cm}$),并用钛丝连接. 为了启动MFCs实验,如先前文献^[7]所述,在反应器中接种 5.0 mL 活化的厌氧污泥和 23 mL 含有乙酸钠($1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$)的培养基溶液. 培养基溶液包含了 50 mM 磷酸盐缓冲液($\text{pH } 7.0$),维生素溶液($12.5\text{ mL}\cdot\text{L}^{-1}$)和矿物质溶液($12.5\text{ mL}\cdot\text{L}^{-1}$). 用 $1\,000\text{ }\Omega$ 的外部电阻连接阳极和阴极,置于 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的恒温箱中,培养一段时间. 采用数据采集器,对阳极的输出电压进行实时监控. 通过改变MFC中的外部电阻从 $8\,000\text{ }\Omega\sim 100\text{ }\Omega$ 来测量MFC的极化曲线. 功率密度 $P(\text{W}\cdot\text{m}^{-2})$ 计算公式如下:

$$P = U^2/RA.$$

其中, $U(\text{V})$, $R(\Omega)$ 是输出电压以及该电压下的外阻, A 为电极投影面积. 功率密度通过阳极的投影表面积(4.0 cm^2)作为标准进行计算.

1.4 电化学测试

采用三电极体系,在Solartron 1480 (Solartron Analytic)工作站上进行电化学测试:以MFC阳极CCT-1000作为工作电极,饱和甘汞电极(SCE)作为参比电极,空气阴极作为对电极. 计时电流法(CA)在

0.2 V(vs. SCE) 下进行. 循环伏安(CV)在-0.6 V至0.3 V(vs.SCE)下进行,扫描速度为10 mV·s⁻¹. 交流阻抗(EIS)是在开路电压下进行,频率范围为10⁵~10⁻² Hz,幅度为5 mV.

2 实验结果与讨论

2.1 CCTs电极的形貌表征

利用扫描电子显微镜镜(FESEM)对CT和CCTs的形貌进行表征,以观察电极材料的表面形貌. 如图1(a)~(c)所示,CT主要由交织卷曲的纤维素条组成的,直径大概在5~10 μm之间. 通过简单的碳化处理之后,从图1(d)~(l)中可以清楚地看出,随着碳化温度的升高,CCTs交织的纤维条变得更加纤细,而且表面越来越粗糙. CCTs粗糙的表面增加了用于细菌粘附的比表面积,同时也可能使细菌与阳极之间的相互作用更强,大大增加了细菌的负载量,从而使电子转移更快. 值得注意的是,仅仅在CCT-1000电极表面观察到了许多微小的孔洞,见图1(l),这可能更有利于细菌粘附和细菌胞外电子的传递.

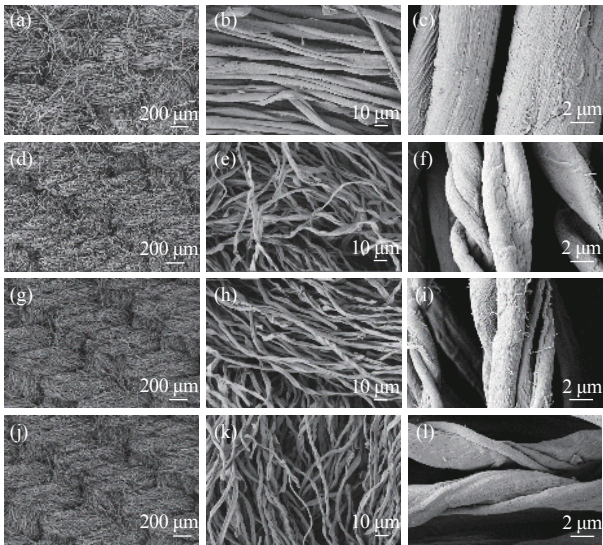


图1 CT (a, b, c)、CCT-800 (d, e, f)、CCT-900 (g, h, i)、CCT-1000 (j, k, l)在不同倍数下的SEM图

Fig.1 SEM images of CT (a, b, c), CCT-800 (d, e, f), CCT-900 (g, h, i), CCT-1000 (j, k, l) at various magnifications

2.2 CCTs电极的化学和物理特性

利用XRD对阳极材料的组成进行定性的分析. 结果如图2所示,所有的XRD图谱中,在2θ=22.51°处呈现相对尖锐的衍射峰,表明CCTs部分石墨的特征. 另外从图中可以看出,不同碳化温度的CCTs,其XRD图曲线相似. 为了分析不同温度处理的CCTs的

特性,对样品进行了Raman的测试. 在CCTs的Raman光谱图中(图3),在1 360 cm⁻¹和1 600 cm⁻¹处显示了两个主峰,分别对应于D带和G带. 先前文献报道,D带与碳材料一系列结构缺陷相关^[28],而G带与sp²C原子的平面内键合伸缩运动相关^[29]. 另外,随着碳化温度的增加,CCT的I_D/I_G也增加. CCT-1000的D谱带的强度略高于G谱带的强度,这意味着在CCT-1000中出现了更多的无序石墨相^[7,30].

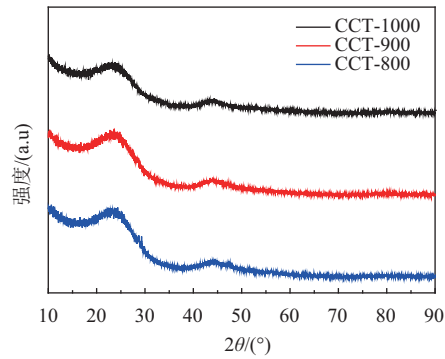


图2 X射线衍射图

Fig.2 X-ray diffraction patterns

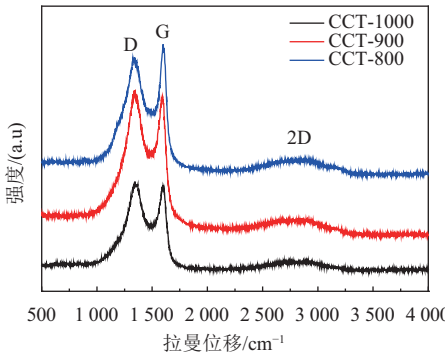


图3 拉曼光谱图

Fig.3 Raman spectra

采用FTIR来确认CT和CCTs的化学成分. 如图4(b)所示,在CT的红外光谱图中,3 730 cm⁻¹和3 334 cm⁻¹处的宽峰可能归属于O-H的伸缩振动^[31],而2 915 cm⁻¹处的峰则归因于C-H的对称伸缩振动^[32]. 在1 163 cm⁻¹和1 319 cm⁻¹处的峰对应于C-O的伸缩振动^[23,28]. 在1 109 cm⁻¹和1 058 cm⁻¹处的峰归因于C-O的振动^[28]. 与CT的红外谱图相比,O-H的伸缩振动仍保留在的CCTs谱图中(图4(a)),对应于3 780 cm⁻¹和3 699 cm⁻¹附近的峰. 在1 598 cm⁻¹处的峰值是由于C=C的振动. 835 cm⁻¹和744 cm⁻¹处的峰值归因于C-H的弯曲振动. CCTs谱图中增加了C=C和C-H振动,可能是由于碳化处理的结果.

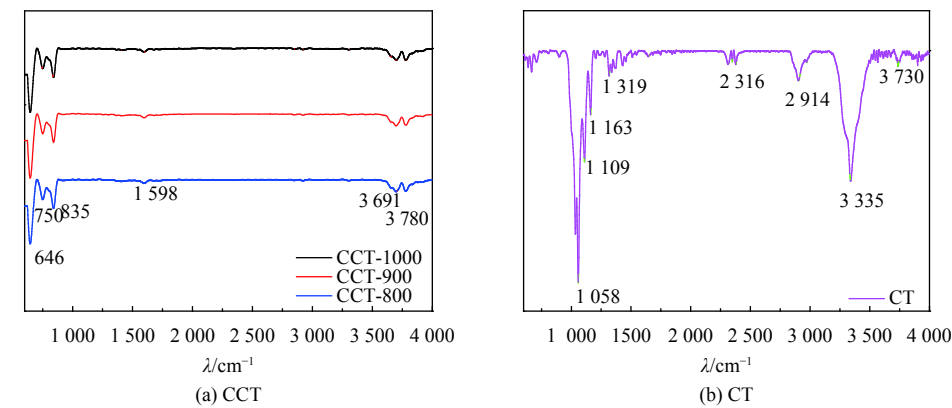


图 4 CCTs及CT的傅立叶变换红外光谱图

Fig.4 Fourier transform infrared spectroscopy spectra of CCTs and CT

利用能量色散X射线光谱(EDS)对CCTs的元素成分进行分析,结果如表1所示. 根据EDS结果,CT主要含有C和O两种元素,以及少量的Ca, Si, S元素. 与碳化处理之后的材料相比,未处理CT与CCTs的元素组成是相似的. 从表中可以发现,仅仅是在含量百分比上的变化,CCTs主要含有C和极少含量的其他元素,意味着碳化处理后纤维素几乎完全被碳化. 最重要的是,在下面的MFCs实验中,所有元素都不会对细菌的生长产生有害的影响. 此外,为了进一步确认材料的元素组成,还对材料进行了X射线光电子能谱(XPS)的表征组成. 如图5所示,XPS结果与EDS分析结果一致. 在图5(a)所示的全XPS谱中,在CCTs中,

仅仅C和O两种被检测到. 另外,CCT-1000的C1s谱图中(图5(b)),在284.5、284.9和286.2 eV处有3个峰,分别对应为C=C、C-C和C-O,也与FTIR分析结果一致.

表 1 不同碳化温度处理的CCTs的表面化学组成

Tab.1 Surface chemical composition of resulted materials

样品					
	C	O	Ca	Si	S
CT	49.18	50.57	0.08	0.06	0.11
CCT-800	90.38	7.96	1.08	0.42	0.16
CCT-900	92.59	6.10	0.63	0.23	0.46
CCT-1000	92.39	6.56	0.73	0.21	0.12

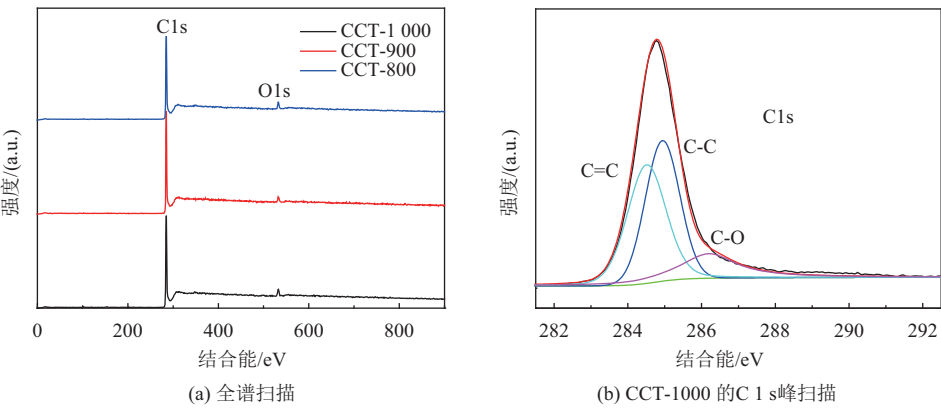


图 5 CCTs表面的XPS分析结果

Fig.5 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) survey

电阻率对于电极材料是非常重要的. 通过四探针电导率仪来测量材料的导电性,测量结果如表2所示. 从表2中可以得知,CCT-1000的电阻率最低,为 $7.56\ \Omega\cdot\text{sq}^{-1}$,略高于商用RVC^[33],这足以满足电极材

料的要求. 另外,很容易发现,随着碳化温度的升高,CCTs的电阻率越来越小,CCTs的电导率越来越好. 主要原因可能是由于碳化温度越较高,导致石墨化程度越高,导电性越好. 这结果也表明,1 000 ℃是使

材料达到高电导率的最合适温度.

表 2 不同碳化温度处理的CCTs的导电性对比

Tab.2 The electrical resistivity of different temperature processing of CCTs	
样品	电阻率/($\Omega\cdot\text{sq}^{-1}$)
CCT-800	59.73
CCT-900	24.84
CCT-1000	7.56

2.3 MFC性能

以不同碳化温度处理的CCTs作为MFCs阳极,用活化的厌氧污泥接种,乙酸作为电子供体,在外阻为1 000 Ω 的条件下培养,经过3个循环周期,MFC的输出电压增加到0.3 V以上,这意味着MFC已成功启动^[7,34].如图6所示,经过140多个小时的培养之后,所有MFCs的输出电压达到330~520 mV.显然,基于CCT-1000阳极的MFC输出电压为520 $\pm$ 10 mV,明显高于CCT-900 (430 $\pm$ 20 mV),CCT-800 (330 $\pm$ 30 mV)等阳极.重复几个周期之后,通过极化曲线来进一步估算MFCs的性能.如图7所示,基于CCT-1000阳极的MFC的最大功率密度最大,达到了738 $\pm$ 20 $\text{mW}\cdot\text{m}^{-2}$,这也略大于在同样条件下的LSC阳极 (701 $\pm$ 44 $\text{mW}\cdot\text{m}^{-2}$)^[7].此外,阴阳极电势的测试结果(图8)表明,各个MFC的阴极电势基本是相同的.这说明了阳极电势的高低直接影响了MFC的输出电压,从而影响了输出功率密度.MFC长期运行的结果表明,在外阻为1 000 Ω 下,经过2个月的长期运行,基于CCT-1000阳极的MFC输出功率仅下降17%,说明了CCT-1000阳极具有良好的稳定性(图9).而功率输出的小幅下降被认为是阴极生物污染的结果^[35-37].

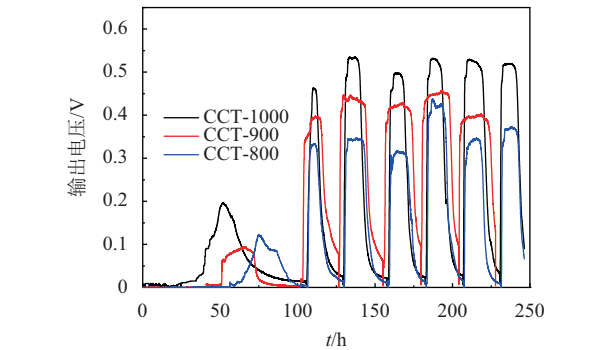


图 6 外接 1 000 Ω 电阻MFC启动过程输出电压随时间关系图
Fig.6 Voltage output versus time during strut-up of the MFCs with various anodes with 1 000 Ω resistance loading

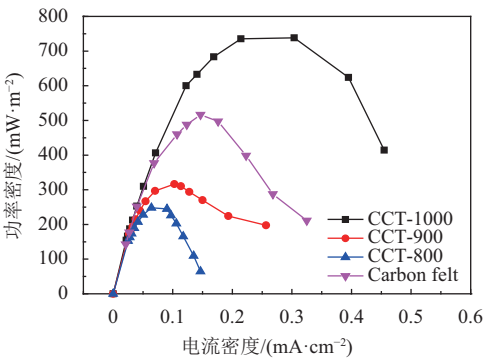


图 7 功率密度曲线
Fig.7 Polarization curves of the MFCs with different anodes

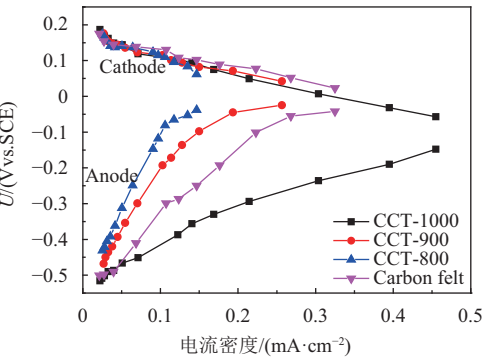


图 8 阴阳极电势
Fig.8 Individual potential of electrodes in the MFCs

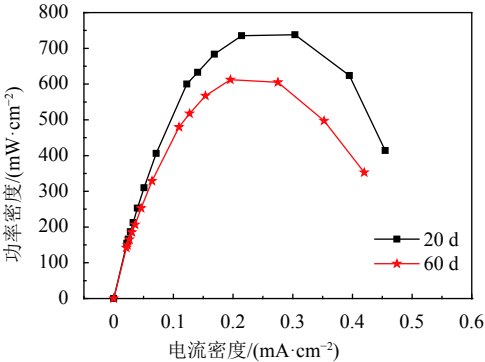


图 9 基于CCT-1000电极的MFC在不同时期的功率密度曲线
Fig.9 Power densities of the MFC with CCT-1000 anode during long-term operation at different time

大量的研究表明,具有较大比表面积的电极可吸附更大量的细菌在其表面生长,因此可以收集更多的胞外电子,从而提高MFC的功率密度^[7,38].图10(a)所示的CCT-1000的氮吸附等温线表明等温曲线在 $P/P_0=0.4\sim0.9$ 时急剧增加,表明电极材料是多孔的^[39].CCT-1000样品的BET比表面积为209.64 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,远远大于商业碳毡的比表面积(67 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)^[7].如图10(b)所示,Barrett-Joyner-Halenda (BJH)的孔径分布

范围为3~4.5 nm. 结果表明CCT-1000具有较大的BET比表面积用于细菌的粘附和生长,因此大大增

加了细菌的负载量.

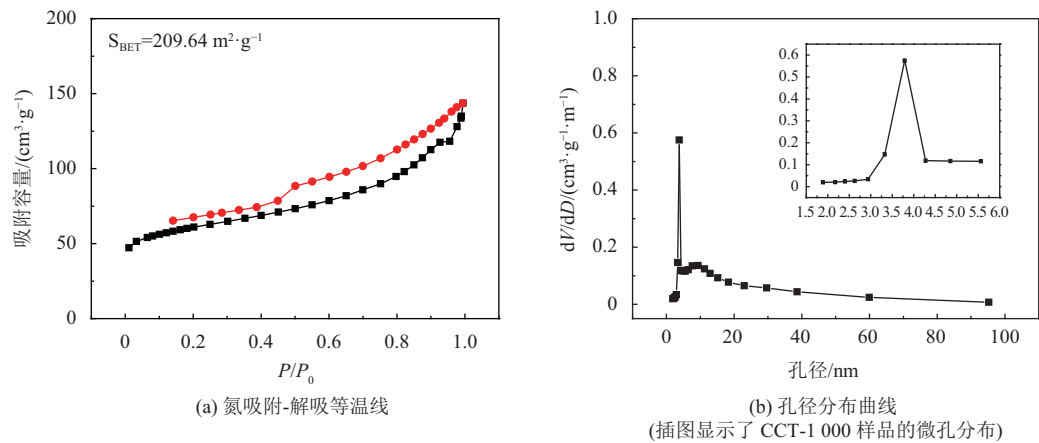


图 10 CCT-1000样品的氮吸附-解吸等温线和相应的孔径分布曲线

Fig.10 Nitrogen adsorption-desorption isotherms and the corresponding pore-size distribution curve of the prepared CCT-1000 sample

在0.2 V电位下,CCT-1000阳极经过5个周期的培养测试后,得到的电流-时间曲线. 电流-时间曲线如图11所示. CCT-1000阳极产生的最大电流密度超过5.0 A·m⁻²,比碳毡的最大电流密度要大,这表明CCT-1000阳极的电子转移效率比碳毡阳极要高. 这可能是由于它具有较高的电导率和较大的比表面积. CP是为了进一步说明CCT-1000阳极的电化学性能. 已有文献报道电极的电极电位平台越低,电极的电化学性能越好^[40]. CCT-1000的电极电位比碳毡的电极电位要低很多,如图12所示,这也可能是因为它具有较高的电导率和较大的BET表面积.

2.4 CCT-1000电极上的生物膜的表征

运行两个月后,为了进一步确认阳极性能,采用SEM对CCT-1000上的生物膜的形态进行了观察

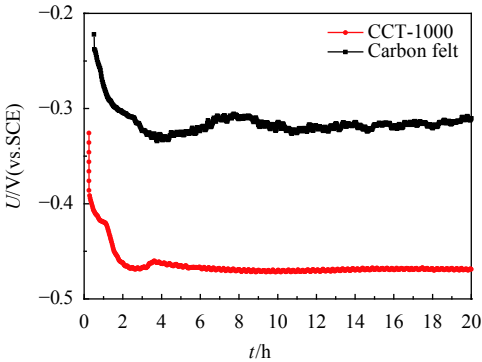


图 12 在0.1 μA的恒定电流下电极的电位响应

Fig.12 Potential responses of the electrodes under a constant current of 0.1 μA (B)

(图13). 从图13可见. 经过2个月的运行之后,大部分CCT-1000阳极表面被厚厚微生物膜覆盖(图13(a)),纤维的外部 and 内部的周围都被细菌紧紧地包裹(图13(b)),但并没有引起生物膜堵塞孔隙的现象,杆状细菌通过纳米线相互连接(图13(c)),与阳极表面的紧密连接有助于形成稳定的生物膜^[41]. 正是由于稳定的生物膜,基于CCT-1000阳极的MFC才能够长期稳定地操作. 根据以上讨论,图

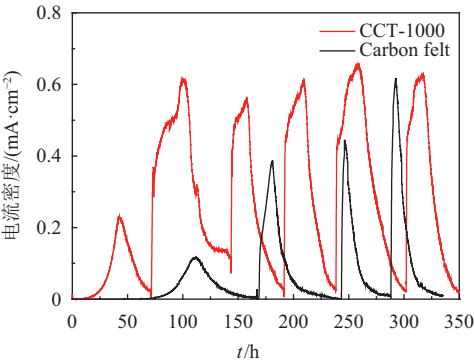


图 11 在0.2 V(vs. SCE)下, CCT-1000电极的电流与时间的关系图

Fig.11 Bioelectrocatalytic current generation at the CCT-1000 electrode poised at 0.2 V vs. SCE

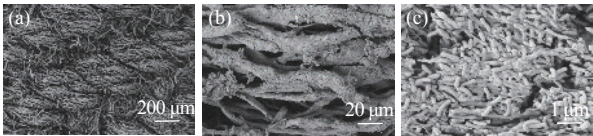
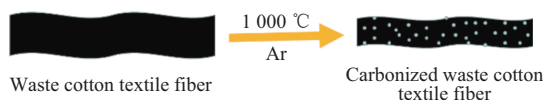


图 13 生物膜在CCT-1000阳极上不同分辨率的SEM图

Fig.13 SEM images of the electroactive biofilm grown on the CCT-1000 anode after 2 months of operation

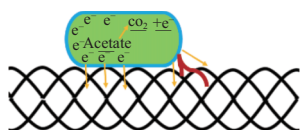
14(a)给出了电极的制备示意图,经过1 000℃的碳化处理,使得CCT-1000电极的表面更加粗糙,产生许多微孔。粗糙的表面非常有利于细菌的粘附(图14(b)),从而加快了与电极之间电子交换速率(图14(c)),最终提高了MFCs性能。



(a) 电极制备示意图



(b) 微生物膜紧紧包裹织物纤维



(c) CCT-1000 阳极的电子转移机理

图 14 CCT-1000电极制备及电子转移机理示意图

Fig.14 Schematic and electron-transfer mechanism of CCT-1000 electrode

3 结论

本文使用废棉纺织物作为原料,通过简单的碳化处理制备了一种生物相容的、多孔的、高导电性和低成本的高性能的MFC阳极——碳化棉织物电极(CCTs)。结果表明,生物相容性的、多孔的CCT-1000电极具有较低的电阻率和较大的用于细菌粘附生长的比表面积,这大大增加了细菌的负载量,并且促进了细菌胞外电子传递速率,从而提高了MFCs的性能。而且充分利用廉价的电极和无膜装置大大降低了MFCs的成本。此外,直接碳化废棉纺织物为碳材料的制备提供了一种低成本、可持续的方式。同时,这些废棉纺织物可以回收利用,既节约了资源,又减少了环境污染问题。

参考文献:

[1] ZENG L Z, ZHAO S F, WANG Y Q, *et al.* Ni/ β -Mo₂C as noble-metal-free anodic electrocatalyst for microbial fuel cell based on *Klebsiella pneumonia* [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 37(5): 4590-4596.

[2] CUI D, WANG Y Q, XING L D, *et al.* Which determines power generation of microbial fuel cell based on carbon anode, surface morphology or oxygen-containing group [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2014, 39(27):

15081-15087.

[3] MEHDINIA A, ZIAEI E, JABBARI A. Facile microwave-assisted synthesized reduced frapheneoxide/tin oxidenano composite and using as anode material of microbial fuel cell to improve power generation [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2014, 39(20): 10724-10730.

[4] XIE X, YU G, LIU N, *et al.* Graphene-sponges as high-performance low-cost anodes for microbial fuel cells [J]. Energy & Environmental Science, 2012, 5(5): 6862-6866.

[5] YANG Y, LIU T Y, LIAO Q, *et al.* A three-dimensional nitrogen-doped graphene aerogel-activated carbon composite catalyst that enables low-cost microfluidic microbial fuel cells with superior performance [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2016, 4: 15913-15919.

[6] FAN Y, SHARBROUGH E, LIU H. Quantification of the internal resistance distribution of microbial fuel cells [J]. Environmental Science & Technology, 2008, 42(21): 8101-8107.

[7] YUAN Y, ZHOU SG, LIU Y, *et al.* Nanostructured macroporous bioanode based on polyaniline-modified natural loofah sponge for high-performance microbial fuel cells [J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47(24): 14525-14532.

[8] CHAUDHURI S K, LOVLEY D R. Electricity generation by direct oxidation of glucose in mediatorless microbial fuel cells [J]. Nature Biotechnology, 2003, 21(10): 1229-1232.

[9] LOGAN B, CHENG S, WATSON V, *et al.* Graphite fiber brush anodes for increased power production in air-cathode microbial fuel cells [J]. Environmental Science & Technology, 2007, 41(9): 3341-3346.

[10] TENDER L M, REIMERS C E, STECHER H A, *et al.* Harnessing microbially generated power on the seafloor [J]. Nature Biotechnology, 2002, 20(8): 821-825.

[11] HE Z, MINTEER S D, ANGENENT L T. Electricity generation from artificial wastewater using an upflow microbial fuel cell [J]. Environmental Science & Technology, 2005, 39(14): 5262-5267.

[12] CHENG S, LIU H, LOGAN B E. Increased power generation in a continuousflow MFC with advective flow through the porous anode and reduced electrode spacing [J]. Environmental Science & Technology, 2006, 40(7): 2426-2432.

[13] ADACHI M, YAMAMOTO R, SHIMOMURA T, *et al.* Microbial fuel cells with a mediator-polymer modified anode [J]. Electrochemistry, 2010, 78(10): 814-816.

[14] FENG C, MA L, LI F, *et al.* A polypyrrole/anthraquinone-2,6-disulphonic disodium salt (PPy/AQDS)-modified anode to improve performance of microbial fuel cells [J]. Biosensors and Bioelectronics, 2010, 25(6): 1516-1520.

[15] LAI B, TANG X, LI H, *et al.* Power production enhancement with a polyaniline modified anode in microbial fuel cells [J]. Biosensors and Bioelectronics, 2011, 28(1): 373-

- 377.
- [16] TSAI H Y, WU C C, LEE C Y, *et al.* Microbial fuel cell performance of multiwall carbon nanotubes on carbon cloth as electrodes [J]. *Journal of Power Sources*, 2009, 194(1): 199-205.
- [17] SUN J J, ZHAO H Z, YANG Q Z, *et al.* A novel layer-by-layer self-assembled carbon nanotube-based anode: preparation, characterization, and application in microbial fuel cell [J]. *Electrochimical Acta*, 2010, 55(9): 3041-3047.
- [18] SUN M, ZHANG F, TONG Z H, *et al.* A gold-sputtered carbon paper as an anode for improved electricity generation from a microbial fuel cell inoculated with *Shewanella oneidensis* MR-1 [J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2010, 26(2): 338-343.
- [19] FENG Y, 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.
- [20] WANG X, CHENG S, FANGS Y, *et al.* Use of carbon mesh anodes and the effect of different pretreatment methods on power production in microbial fuel cells [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(17): 6870-6874.
- [21] AVILA A G, HINESTROZA J P. Smart textiles: tough cotton [J]. *Nature Biotechnology*, 2008, 3(8): 458-459.
- [22] BAO L H, LI X D. Towards textile energy storage from cotton T-shirts [J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(24): 3246-3252.
- [23] JUAN Y, QIANG Q K. Preparation of activated carbon by chemical activation under vacuum [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(9): 3385-3390.
- [24] BABEL K, JUREWICZ K. KOH activated carbon fabrics as supercapacitor material [J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2004, 65(2-3): 275-280.
- [25] HU L B, PASTA M, MANTIA L F, *et al.* Stretchable, porous, and conductive energy textiles [J]. *Nano Letters*, 2010, 10(2): 708-714.
- [26] ZHANG L X, ZHOU S G, ZHUANG L, *et al.* Microbial fuel cell based on *Klebsiella pneumoniae* biofilm [J]. *Electrochemistry Communication*, 2008, 10(10): 1641-1643.
- [27] LOGAN B, CHEN S, WATSON V, *et al.* Graphite fiber brush anodes for increased power production in air-cathode microbial fuel cells [J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(9): 3341-3346.
- [28] LING Z, WANG Z, ZHANG M, *et al.* Sustainable synthesis and assembly of biomass-derived B/N co-doped carbon nanosheets with ultrahigh aspect ratio for high-performance supercapacitors [J]. *Advanced Function Materials*, 2016, 26(1): 111-119.
- [29] BAG S, MONDAL B, DAS A K, *et al.* Nitrogen and sulfur dual-doped reduced graphene oxide: synergistic effect of dopants towards oxygen reduction reaction [J]. *Electrochimical Acta*, 2015, 163(2): 16-23.
- [30] ZHOU C F, LIU Z W, DU X S, *et al.* Hollow nitrogen-containing core/shell fibrous carbon nanomaterials as support to platinum nanocatalysts and their TEM tomography study [J]. *Nanoscale Research Letters*, 2012, 7(1): 1-11.
- [31] SHISHMAKOV A B, ERANKIN S V, MIKUSHINA Y V, *et al.* Activated carbon and carbon-oxide composite materials derived from powdered cellulose [J]. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2010, 83(2): 307-311.
- [32] MARCHESSAULT R H. Application of infrared spectroscopy to cellulose and wood polysaccharides [J]. *Pure and Applied Chemistry*, 1962, 5(1-2): 107-130.
- [33] CHEN S L, LIU Q, HE G H, *et al.* Reticulated carbon foam derived from a sponge-like natural product as a high-performance anode in microbial fuel cells [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(35): 18609-18613.
- [34] XIE X, HU L B, PASTA M, *et al.* Three-dimensional carbon nanotube-textile anode for high-performance microbial fuel cells [J]. *Nano Letters*, 2011, 11(1): 291-296.
- [35] SAITO T, ROBERTS T H, LONG T E, *et al.* Neutral hydrophilic cathode catalyst binders for microbial fuel cells [J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4(3): 928-934.
- [36] ZHANG F, PANT D, LOGAN B E. Long-term performance of activated carbon air cathodes with different diffusion layer porosities in microbial fuel cells [J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2011, 30(1): 49-55.
- [37] TANG J H, YUAN Y, LIU T, *et al.* High-capacity carbon-coated titanium dioxide core-shell nanoparticles modified three dimensional anodes for improved energy output in microbial fuel cells [J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 274: 170-176.
- [38] YONG Y C, DONG X C, CHAN-PARK M B, *et al.* Macroporous and monolithic anode based on polyaniline hybridized three-dimensional graphene for high-performance microbial fuel cells [J]. *ACS Nano*, 2012, 6(3): 2394-2400.
- [39] WEN Z, CI S, MAO S, *et al.* TiO₂ nanoparticles-decorated carbon nanotubes for significantly improved bioelectricity generation in microbial fuel cells [J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 234(21): 100-106.
- [40] ZENG L Z, ZHANG W G, XIA P, *et al.* Porous Ni_{0.1}Mn_{0.9}O_{1.45} microellipsoids as high-performance anode electrocatalyst for microbial fuel cells [J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2018, 102: 351-356.
- [41] REGUERA G, POLLINA R B, NICOLL J S, *et al.* Possible nonconductive role of *geobacter sulfurreducens* pilus nanowires in biofilm formation [J]. *Journal of Bacteriology*, 2007, 189(5): 2125-2127.