

重金属离子对微生物燃料电池阴极性能影响研究进展

王丽*, 宋雨桐, 王文雷

哈尔滨工业大学能源科学与工程学院, 黑龙江 哈尔滨
Email: *liwanghit@126.com

收稿日期: 2020年10月2日; 录用日期: 2020年11月25日; 发布日期: 2020年12月2日

摘要

微生物燃料电池(MFCs)具有在污水中回收能源并同步净化水质的突出优势而成为研究和应用的热点。在微生物燃料电池中重金属离子参与阴极反应并在阴极沉积实现重金属离子分离去除, 其阴极过程对阴极的极化特性, 阴极微生物活性, 都有重要影响。本文综述了 Cu^{2+} 、 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 、 Cr^{6+} 、 Hg^{2+} 、 Mn^{2+} 等重金属离子对微生物燃料电池阴极性能影响及分离机制, 并展望其在包含重金属离子废水方面的应用前景。

关键词

微生物燃料电池, 重金属离子, 阴极, 产电, 影响因素

Research Progress on the Effect of Heavy Metal Ions on Cathode Performance of Microbial Fuel Cells

Li Wang*, Yutong Song, Wenlei Wang

School of Energy Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin Heilongjiang
Email: *liwanghit@126.com

Received: Oct. 2nd, 2020; accepted: Nov. 25th, 2020; published: Dec. 2nd, 2020

Abstract

Microbial fuel cells (MFCs) have become a research and application hotspot because of their outstanding advantages of energy recovery and simultaneous water purification in wastewater. In

*通讯作者。

microbial fuel cells (MFCs), heavy metal ions participate in the cathodic reaction and realize the separation and removal of heavy metal ions by cathodic deposition. In this paper, the effects of Cu^{2+} , $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, Cr^{6+} , Hg^{2+} , Mn^{2+} and other heavy metal ions on the cathode performance and separation mechanism of MFC were reviewed, and its application prospect in wastewater containing heavy metal ions was prospected.

Keywords

Microbial Fuel Cells, Heavy Metal Ions, Cathode, Electricity Generation, Influence Factor

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

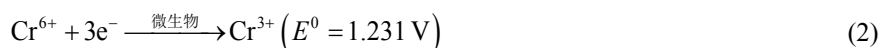
微生物燃料电池(MFCs)是一种利用微生物活动将有机物中的化学能转变为生物电能能量转换装置[1]。微生物在代谢过程中存在电子转移行为,即将电子从电子供体(低电势)传递到电子受体[2] (高电势)。位于阳极上的微生物可将废水中的有机物作为电子供体催化氧化为碳酸氢根(HCO_3^-)、铵根离子(NH_4^+)等并产生电子;微生物产生的电子通过细胞呼吸酶传递到阳极表面,使阳极还原;由于阴极和阳极之间存在一定电势差,阳极氧化得到的电子会传递到阴极表面,阳极区的阳离子在离子浓度差的作用下被驱动至阴极区;阴极表面的电子在催化剂或微生物的作用下与来自阳极区的阳离子结合形成还原产物,并产生电流[3]。此过程中,MFCs实现了将有机物中的化学能转变为电能能量转换,微生物细胞也以ATP形式获得生命活动所需能量。

传统微生物燃料电池(MFCs)阴极的电子受体主要为氧气(O_2)、高锰酸钾(KMnO_4)和二氧化锰(MnO_2)等氧化剂,近年来,有研究者发现工业废水中的重金属离子,如: Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Cr^{6+} 、 Ag^+ 等具有较高的氧化还原电位,作为MFCs阴极的电子受体参与还原反应时,可以实现阴极区重金属离子分离去除[4]-[9]。以MFCs阴极还原去除 Cr^{6+} 为例(底物选用醋酸):

阳极:



生物阴极:



非生物阴极:



MFCs 阴极区对重金属离子的去除是微生物和电化学共同作用的结果,微生物作用主要体现在微生物与重金属之间的相互作用,包括重金属同化和重金属异化作用,重金属同化作用是微生物将重金属同化为细胞物质,重金属异化是异化重金属还原菌将重金属作为外部电子受体还原[10],一般MFCs以阴极室中的高价位重金属离子作为电子受体,阳极室中的有机废物作为电子供体[11],来进行氧化还原反应。目前,MFCs去除重金属离子的研究主要集中在重金属离子对MFCs阳极和非生物电极性能影响分析,对MFCs阴极和生物电极性能的影响很少有研究。因此,本文主要综述了重金属离子对MFCs阴极性能的影响,尤其是生物阴极MFCs性能的影响,并展望了MFCs在处理重金属离子废水方面的应用前景。

2. 重金属离子对 MFCs 阴极性能影响

根据微生物燃料电池(MFCs)阴极是否含有微生物可以分为:非生物阴极和生物阴极。目前, MFCs 的阴极类型大多数采用非生物阴极,一般以贵金属、金属氧化物、金属有机化合物、碳基材料等作为阴极催化剂[12],此类材料结构性能稳定、受环境影响较小,使用较为广泛。生物阴极是选择以微生物作为 MFCs 阴极催化剂,并通过微生物的代谢作用来加速阴极电子受体转移、降低电荷转移内阻的一种生物型电极。相比于传统非生物阴极采用贵金属或金属氧化物等作为 MFCs 阴极催化剂,生物阴极不仅可以降低 MFCs 制造成本,而且可以提高 MFCs 阴极性能,具有广阔的应用前景。现有研究表明,附着在生物阴极上的微生物在其代谢活动的作用下可有效协助 MFCs 阴极实现对重金属离子的脱除[13]。

2.1. 重金属离子对非生物阴极 MFCs 阴极性能影响

2.1.1. Cu^{2+} 作为电子受体

一般重金属离子初始浓度的提高,会提高 MFCs 阴极性能。但对于重金属离子 Cu^{2+} ,其初始浓度的改变不仅会对 MFCs 阴极区 Cu^{2+} 分离去除产生负面作用[14],而且还会对最终含铜还原产物产生影响。Tao 等[15]通过向 MFCs 阴极室分别加入 600 mg/L、2000 mg/L 的 Cu^{2+} 浓度溶液,结果表明 Cu^{2+} 的去除效率分别为 92% 和 48%。Tao 等[16]又以葡萄糖为底物,研究了不同浓度 Cu^{2+} 溶液对 MFCs 去除效率的影响,发现 Cu^{2+} 初始浓度约为 200 mg/L 时, Cu^{2+} 的去除率最高(大于 99%), Cu^{2+} 初始浓度为 6412.5 ± 26.7 mg/L 时, Cu^{2+} 的去除率下降至 18.59%,但此时具有最大功率密度 339 mW/m^3 。Tao 等[17]发现 Cu^{2+} 在阴极区还原过程是先被还原为 Cu_2O ,再被还原为单质铜,因此被还原产物的类型取决于有效电子受体与电子供体间的数量比值,比值越高(即电子受体可用性越高),生成的单质铜越少。并通过实验证明, Cu^{2+} 初始浓度为 500 mg/L 时,阴极区主要还原产物为 Cu,但 Cu^{2+} 初始浓度大于 500 mg/L 时,主要还原产物为 Cu_2O ,并有少量 $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$ 析出。上述实验虽然证明不同种类重金属离子初始浓度的改变会对 MFCs 阴极回收重金属离子的能力产生不同影响,但是重金属离子初始浓度的提高均使 MFCs 的产电性能得到提高。这归因于较高重金属离子初始溶液提高可以增强离子溶液导电性能,增加溶液跨膜传质能力,降低 MFCs 内部电阻,从而使 MFCs 获得较大的最大功率密度[18]。

MFCs 阴极 Cu^{2+} 的能力与周围环境 pH 值存在一定的关系。随着 pH 值升高,阴极区 Cu^{2+} 的还原难度增大。Heijine 等[19]通过采用双极膜作为 pH 分离器在 MFCs 中回收铜,阴极区 pH = 3 时, Cu^{2+} 可直接被还原为单质铜 Cu; 阴极区 pH > 4.5 时, Cu^{2+} 以 $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ 的形式存在,无法被还原。但已有研究证明较高的 pH 值有利于络合态铜 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 接受电子形成 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$,再进一步被阴极还原生成 Cu 或 Cu_2O 的沉淀, $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 浓度为 350 mg/L, pH = 9.0 (工况为 12 h) 时,铜去除率为 96%; pH = 3.0 时(工况为 8 h),铜去除率下降至 84% [20]。

电解质溶液中 NH_4^+ 的存在提高电解液的电导率,降低阳离子穿越质子交换膜的阻力,减小 MFCs 的内阻,提高 MFCs 阴极产电性能。Zhang 等[20]研究了双室 MFCs 阴极对复合铜(II)的还原,当 CuSO_4 溶液中加入适当浓度的氨有利于提高 MFCs 的最大功率密度和最大电流密度, $T[\text{Cu}]:T[\text{NH}_3] = 1:2$, pH = 4.8 时, MFCs 具有最大功率密度 0.20 W/m^2 ,比对照组(阴极区不含 NH_4^+)的最大功率密度提高了 0.06 W/m^2 ,最大电流密度 0.74 A/m^2 ,比对照组的最大电流密度提高了 0.22 A/m^2 。

2.1.2. Cr^{6+} 作为电子受体

Wang 等[21]在通过研究 MFCs 处理含铬废水发现,较高初始浓度 Cr^{6+} 在 MFCs 启动初期(100 h)可以促进阴极区还原反应的进行,100 h 后 Cr^{6+} 的还原速率明显减缓,因为 Cr^{6+} 在阴极区的反应为: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$, Cr^{6+} 在还原过程消耗了过多 H^+ ,随阴极区 H^+ 的减少, Cr^{6+} 的还原速率也随之下降, Cr^{6+} 初始浓度为 100 mg/L, pH = 2.0 时,150 h 后 Cr^{6+} 可以被完全去除, Cr^{6+} 初始浓度

为 200 mg/L 时, 可获得最大功率密度 150 mW/m²。

酸性环境也有利于 Cr⁶⁺在 MFCs 的还原, Huang 等[22]发现 pH 值的改变会影响 Cr⁶⁺还原, pH = 5.0 时, Cr⁶⁺还原率为 27.3%, 发电量为 61.8%, pH = 8.0 时, Cr⁶⁺还原率降低 21.2%, 发电量降低 6.0%。Gangadharan 等[9]研究发现 Cr⁶⁺在 pH 值为 7.0 和 9.0 时未发生还原反应, pH = 2.0 时, Cr⁶⁺的去除率可达 98%。Li 等[18]通过实验证明, 保持 Cr⁶⁺初始浓度不变, pH = 2 时, Cr⁶⁺去除率最大为 98.3%, 并在阴极表面明显观察到绿色沉积物。

2.1.3. Fe³⁺作为电子受体

向 MFCs 添加 Fe³⁺可以改变 MFCs 阴极区的 pH 值, Lefebvre 等[23]构建 MFCs 来去除酸性矿山废水(AMD)中的 Fe³⁺以及提高 AMD 中的 pH, Fe³⁺在 MFCs 的阴极还原为 Fe²⁺, 然后 Fe²⁺再经氧化生成铁的氢氧化物或氧化物沉淀(Fe(OH)₃, Fe₂O₃, FeOOH)后被去除, 最终可使 Fe³⁺的去除率达到 99%, pH 值上升到了 7.9。

Niu 等[24]在研究 Fe(II)-EDTA 催化的过硫酸盐(K₂S₂O₈)作为阴极溶液脱除偶氮染料时发现, Fe²⁺可以有效活化硫酸根离子生成硫酸盐自由基, 硫酸盐自由基的氧化还原电位较高, 可以有效提高 MFCs 阴极电位, 并且随着 Fe²⁺浓度的提高, MFCs 的输出功率密度也增大。当 Fe²⁺的浓度为 2 mol/L 时, 最大输出功率密度为 121.1 mW/m², 比对照组(未添加 Fe²⁺)的最大输出功率密度提高了 98.3 mW/m²。

2.1.4. 其他重金属离子作为电子受体

Wang 等[7]通过回收废水中的 Hg²⁺研究表明, 在环境 pH 值一定条件下, 增大 Hg²⁺的初始浓度会提高 MFCs 阴极对 Hg²⁺的去除能力, 当 Hg²⁺浓度从 25 mg/L 增加到 100 mg/L 时, 最大功率密度也由 256.2 mW/m²增大到 433.1 mW/m²; 保持初始 Hg²⁺的浓度为 50 mg/L, 改变阴极区 pH 值, 发现当 pH = 2 时(5 h), Hg²⁺的出口浓度最小, 为 3.08 ± 0.07 mg/L。

You 等[25]发现选用高锰酸钾盐(KMnO₄)作为双室 MFCs 阴极受体时, 可以提供较高的开路电位(OCP), 其中最大功率密度 115.60 mW/m², 比使用空气阴极(10.2 mW/m²)高出 11.3 倍, 六环高铁酸盐(25.62 mW/m²)作为阴极电子受体高出 4.5 倍。高 pH 值会降低阴极电位, pH 值从 3.6 增加到 9.5 时, 阴极电位下降了 0.08 V。表 1 总结了部分文献中, 不同重金属离子作为 MFCs 非生物阴极电子受体的研究现状。

Table 1. Different heavy metal ions as electron acceptors for non biological cathodes of MFCs
表 1. 不同重金属离子作为 MFCs 非生物阴极电子受体的研究

阴极电子受体	初始浓度(mg/L)	阴极 pH	去除效率	最大输出功率(mW/m ²)
Cu ²⁺	200	4.7	>99%	-
Cu(NH ₃) ₄ ²⁺	350	9.0	96%	200
Cu ²⁺	600	-	91.95 ± 0.11%	-
Cu ²⁺	2000	-	47.54 ± 0.12%	-
Cr ⁶⁺	100	2.0	完全去除	-
Cr ⁶⁺	100	7.0~9.0	未发生反应	-
Cr ⁶⁺	200	2.0	-	150
Fe ³⁺	500	2.4	99%	-
Hg ²⁺	25	2.0	98.22%	256.2
Hg ²⁺	100	2.0	99.54%	443.1
MnO ₄ ⁻	10*	3.6	-	115.60

*10 mM。

2.2. 重金属离子对生物阴极型 MFCs 阴极性能影响

2.2.1. Cu^{2+} 作为电子受体

生物阴极上的微生物菌落结构对 MFCs 阴极还原重金属离子有重要影响。Shen 等[26]通过研究四种电化学活性菌 EAB(嗜麦芽窄食单胞菌 JY1 柠檬酸杆菌 JY3、铜绿假单胞菌 JY5 和窄食单胞菌 JY6)对微生物燃料电池(MFCs)阴极上 Cu^{2+} 还原的性能的影响,发现 JY6 的循环电流、还原速率和细胞电子传递过程之间存在着密切的相关性。

Cu^{2+} 初始浓度会影响阴极区微生物的耐受度。Wu 等[27]建立单室微生物燃料电池通过实验发现生物阴极对 Cu^{2+} 的耐受浓度为 12.5 mg/L, 无膜 MFCs 对 Cu^{2+} 的去除率高达 98.3%, 但随着 Cu^{2+} 浓度的提高, Cu^{2+} 去除效率有明显下降。通过微生物群落分析表明, 不同 Cu^{2+} 浓度下, 微生物群落发生了变化, 在发电过程中起关键作用的微生物菌为蛋白细菌(Proteobacteria)和拟杆菌(Bacteroidetes), 放线杆菌(Actinobacteria)和酸杆菌(Acidobacteria)是耐铜和除铜的主要原因。

2.2.2. Cr^{6+} 作为电子受体

Tandukar 等[13]通过连续监测 MFCs 对 Cr^{6+} 的还原和发电过程发现, 当 Cr^{6+} 初始浓度低于 80 mg/L, Cr^{6+} 的还原速度相对较快, 并通过 16S rRNA 基因序列分析发现, 起还原 Cr^{6+} 作用的阴极微生物的遗传物质主要与巴氏杆菌(*Trichococcus pasteurii*)和铜绿假单胞菌(*Pseudomonas aeruginosa*)有关。

高浓度的 Cr^{6+} 阴极液对 MFCs 发电有抑制作用。Li 等[28]研究了两种典型的氧化态金属(Fe^{3+} 和 Cr^{6+})作为单室微生物燃料电池(SCMFCs)阴极的电子受体, 实现了对废水中重金属离子的回收。当 Cr^{6+} 浓度为 10 mg/L 时, 开始抑制 SCMFCs 的发电, 但 Fe^{3+} 的浓度变化对 SCMFCs 没有负作用影响。此外, 电极生物膜的微生物群落分析表明, 阴极生物膜的微生物群落 DNA 带型随电子受体的不同而变化。

溶液电导率会影响 Cr^{6+} 的还原速率, 发电量和库仑效率。Huang 等[29]向电解液中加入磷酸盐缓冲液(PBS), 与 10 mM PBS 溶液中 $2.4 \pm 0.2 \text{ mg g}^{-1} \text{VSS h}^{-1}$ 的 Cr^{6+} 还原率相比, 100 mM PBS 的 Cr^{6+} 还原率为 $3.0 \pm 0.3 \text{ mg g}^{-1} \text{VSS h}^{-1}$ 。添加 100 mM PBS(溶液电导率约为 10.6 mS cm^{-1})将功率生产提高到 $3.8 \pm 0.1 \text{ W/m}^3$, 与添加 10 mM PBS(溶液电导率约为 1.5 mS cm^{-1})相比, 提高了 58%。这归因于溶液电导率的增加有助于减小生物膜周围离子在迁移过程所需能量, 增强离子迁移能力, 减小 MFCs 内部电阻。

2.2.3. Fe^{3+} 作为电子受体

Liu 等[30]研究表明不同浓度的亚铁离子对微生物燃料电池电极生物膜微生物群落的影响, 发现在 MFCs 启动阶段加入适当浓度的 Fe^{2+} 可以促进 MFCs 电化学活性, 运行 15 天, Fe^{2+} 浓度为 100 μM 的 MFCs 显示出最佳的产电性能, 具有最大电流 1.5 mA。通过 16S rRNA 基因扩增子测序发现无 Fe^{2+} 的 MFCs 阴极表面的生物菌群以军团杆菌为主(*Legionella spp*), 随着 Fe^{2+} 浓度的提高军团杆菌占比下降, Fe(II) -氧化细菌(*Janthinobacterium*)开始逐占据主导地位, 说明 Fe^{2+} 离子的加入会对 MFCs 阴极生物种群产生影响, 有利于启动阶段 MFCs 阴极生物膜的形成。这归因于金属离子可以作为微生物细胞呼吸酶的氧化还原活性中心, 有效降低电子在转移过程中所需的能量, 加速阴极区还原反应的进行[31]。

向阴极室添加 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 也可以提高 MFCs 生物阴极产电性能, Hejjine 等[19]研究了阴极还原 Fe^{3+} 和同时生物氧化 Fe^{2+} 对 MFCs 阴极氧还原速率的影响, 结果表明固定化微生物酸性氧化亚铁硫杆菌(*Acidithiobacillus*)能够以足够高的速率氧化 Fe^{2+} 生成 Fe^{3+} , MFCs 输出功率为 1.2 W/m^2 , 电流为 4.4 A/m^2 。相同 MFCs、电流密度大致相同的条件下, 阴极室同时加入 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 比未加入 Fe^{2+} 的输出功率提高了 38%。

2.2.4. 其他重金属离子作为电子受体

Rhoads 等[32]生物矿化锰氧化物可以增加燃料电池产生的功率密度。实验测得阴极极化曲线表明,

选择微生物沉积锰氧化物作为MFCs阴极反应物的电流密度 $126.7 (31.5 \text{ mW/m}^2)$ 高于氧作为阴极反应物的电流密度 $3.9 (0.7 \text{ mW/m}^2)$ 2个数量级, 电池电位也提高约 300 mV 。由于锰氧化物处于固态并且附着在电极表面上, 锰的传质能力不会受到限制, 并且锰的活性基本保持在1左右。

Qiu 等[33]生物阴极可以增强 V^{5+} 还原和生物电产生。在装置运行7天后, 初始浓度为 200 mg/L 的 V^{5+} 几乎完全清除, 最大功率密度为 $529 \pm 12 \text{ mW/m}^2$ 。经X光电子能谱(XPS)分析, V^{5+} 是主要还原产物, 在中性条件下自然析出; 16S rRNA 基因测序表明, 淋单胞菌是 V^{5+} 还原的主要原因, 细菌的存在可以促进电荷转移, 克雷伯氏菌是生物阴极MFCs中产生生物电的关键因素。表2总结了部分文献中, 不同重金属离子作为MFCs生物阴极电子受体的研究现状。

Table 2. Different heavy metal ions as electron acceptors of MFCs

表 2. 不同重金属离子作为 MFCs 生物阴极电子受体的研究

阴极电子受体	生物类型	初始浓度(mg/L)	去除效率	最大输出功率
Cu^{2+}	酸杆菌等	12.5	98.3%	10.2 W/m^3
Cr^{6+}	-	10	$98.8 \pm 0.1\%$	$419 \pm 4 \text{ mW/m}^2$
Fe^{3+}	-	50	$94.6 \pm 1.8\%$	$658 \pm 6 \text{ mW/m}^2$
V^{5+}	淋单胞菌等	200	>99%	529.12 W/m^2
$\text{MnO}_{2(s)}$	克雷伯氏菌	-	-	$126.7 \pm 31.5 \text{ mW/m}^2$

3. 展望

微生物燃料电池(MFCs)去除重金属是一种能够回收废水资源、进行生物能源发电的环保储能技术, 具有十分广阔的应用前景。综合上述国内外微生物燃料电池(MFCs)处理重金属离子的研究可以得出: MFCs 阴极区在回收重金属离子的同时, 也会提高 MFCs 的产电性能, 如 Fe^{3+} 、 Mn^{2+} 的加入可使 MFCs 获得更大的电流密度与功率密度, 这是因为重金属离子具有较高的氧化还原电位, 可以提高 MFCs 阴极电位; MFCs 的阴极性能与重金属离子的初始浓度有关, 一般重金属离子浓度过高会影响阴极生物的耐受性, 从而抑制重金属离子的还原, 但电解质溶液离子的增多, 会增大电解液导电率, 减小 MFCs 内阻, 增加最大功率输出密度; 重金属离子所处的 pH 环境会引起 MFCs 阴极性能变化, 如阴极区 pH 值越小, Cu^{2+} 的还原难度越大, Hg^{2+} 、 Cr^{6+} 反而更易去除; 对于生物阴极, 电极表面的微生物菌落类型会影响也会重金属离子在阴极区的还原效率, 阴极电子受体的不同, 生物阴极微生物也会发生变化。同时减小 MFCs 内阻和外阻同样有利于阴极对重金属离子的去除。减小 MFCs 内阻和外阻有利于 MFCs 阴极对重金属离子的去除[34]; 重金属离子在 MFCs 阴极上沉积形成的污垢, 会阻碍阴极催化剂与电子受体接触, 增大 MFCs 的内阻, 降低阴极对重金属离子的还原效率[25]。

另外, 也有研究表明植物-微生物复合燃料电池在回收重金属离子和生物发电方面有良好表现, 植物根系所分泌的多糖和有机酸可以为 MFCs 中的微生物提供营养物质, 放大微生物菌群的降解催化作用, 提高微生物的代谢速率, 增强其电化学活性。Guan 等[35]通过 PMFCs 对含有 Cr^{6+} 污染土壤进行修复发现土壤 pH 值由微酸性变为中性, Cr^{6+} 的去除率可达 99%。随着 Cr^{6+} 初始浓度的增加, Cr^{6+} 的去除率和去除效率都有所提高[36]。因此, 植物型微生物燃料电池(PMFCs)也是未来微生物燃料电池(MFCs)改进和发展的一个方向。

参考文献

- [1] Teoha, T.-P., Onga, S.-A., Ho, L.-N., *et al.* (2020) Up-Flow Constructed Wetland-Microbial Fuel Cell: Influence of

- Floating Plant, Aeration and Circuit Connection on Wastewater Treatment Performance and Bioelectricity Generation. *Journal of Water Process Engineering*, **36**, Article ID: 101371. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101371>
- [2] 王爱杰, 任南琪, 陶虎春. 生物电化学系统: 从胞外电子传递到生物技术应用[M]. 北京: 科学出版社, 2012.
- [3] Zhao, Y.Q., Collum, S., Phelan, M., *et al.* (2013) Preliminary Investigation of Constructed Wetland Incorporating Microbial Fuel Cell: Batch and Continuous Flow Trials. *Chemical Engineering Journal*, **229**, 364-370. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.06.023>
- [4] He, C.S., Mu, Z.X., Yang, H.Y., Wang, Y.Z., Mu, Y. and Yu, H.Q. (2015) Electron Acceptors for Energy Generation in Microbial Fuel Cells Fed with Wastewaters: A Mini-Review. *Chemosphere*, **140**, 12-17. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.03.059>
- [5] Zhang, Y., Yu, L.H., Wu, D., *et al.* (2015) Dependency of Simultaneous Cr(VI), Cu(II) and Cd(II) Reduction on the Cathodes of Microbial Electrolysis Cells Self-Driven by Microbial Fuel Cells. *Journal of Power Sources*, **273**, 1103-1113. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.09.126>
- [6] Wang, Y.-H., Wang, B.-S., Pan, B., *et al.* (2013) Electricity Production from a Bio-Electrochemical Cell for Silver Recovery in Alkaline Media. *Applied Energy*, **112**, 1337-1341. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.01.012>
- [7] Wang, Z.J., Lim, B. and Cho, C. (2011) Removal of Hg²⁺ as an Electron Acceptor Coupled with Power Generation Using a Microbial Fuel Cell. *Bioresource Technology*, **102**, 6304-6307. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.02.027>
- [8] Wang, G., Huang, L.P. and Zhang, Y.F. (2008) Cathodic Reduction of Hexavalent Chromium [Cr(VI)] Coupled with Electricity Generation in Microbial Fuel Cells. *Biotechnology Letters*, **30**, 1959-1966. <https://doi.org/10.1007/s10529-008-9792-4>
- [9] Gangadharan, P. and Nambi, I.M. (2015) Hexavalent Chromium Reduction and Energy Recovery by Using Dual-Chambered Microbial Fuel Cell. *Water Science and Technology*, **71**, 353-358. <https://doi.org/10.2166/wst.2014.524>
- [10] 张婧然, 周璇, 王辉, 等. 微生物燃料电池处理重金属废水的研究进展[J]. 化工学报, 2019, 70(6): 2027-2035.
- [11] Nancharaiiah, Y.V., Venkata Mohan, S. and Lens, P.N. (2015) Metals Removal and Recovery in Bioelectrochemical Systems: A Review. *Bioresource Technology*, **195**, 102-114. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.06.058>
- [12] 朱绪娅, 刘夏晴, 王茜子, 等. 生物电化学系统阴极还原反应催化剂研究进展[J]. 现代化工, 2019, 39(5): 33-37.
- [13] Tandukar, M., Huber, S.J., Onodera, T., *et al.* (2009) Biological Chromium (VI) Reduction in the Cathode of a Microbial Fuel Cell. *Environmental Science & Technology*, **43**, 8159-8165. <https://doi.org/10.1021/es9014184>
- [14] Tao, H.C., Li, W., Liang, M., *et al.* (2011) A Membrane-Free Baffled Microbial Fuel Cell for Cathodic Reduction of Cu(II) with Electricity Generation. *Bioresource Technology*, **102**, 4774-4778. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.01.057>
- [15] Tao, H.C., Zhang, L.J., Gao, Z.Y., *et al.* (2011) Copper Reduction in a Pilot-Scale Membrane-Free Bioelectrochemical Reactor. *Bioresource Technology*, **102**, 10334-10339. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.08.116>
- [16] Tao, H.C., Liang, M., Li, W., *et al.* (2011) Removal of Copper from Aqueous Solution by Electrodeposition in Cathode Chamber of Microbial Fuel Cell. *Journal of Hazardous Materials*, **189**, 186-192. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.02.018>
- [17] 梁敏, 陶虎春, 李绍峰, 等. 剩余污泥为底物的微生物燃料电池处理含铜废水[J]. 环境科学, 2011, 32(1): 179-185.
- [18] Li, Z., Zhang, X. and Lei, L. (2008) Electricity Production during the Treatment of Real Electroplating Wastewater Containing Cr⁶⁺ Using Microbial Fuel Cell. *Process Biochemistry*, **43**, 1352-1358. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2008.08.005>
- [19] Heijne, A.T., Liu, F., Weijden, R.V., *et al.* (2010) Copper Recovery Combined with Electricity Production in a Microbial Fuel Cell. *Environmental Science & Technology*, **44**, 4376-4381. <https://doi.org/10.1021/es100526g>
- [20] Zhang, L.J., Tao, H.C., Wei, X.Y., *et al.* (2012) Bioelectrochemical Recovery of Ammonia-Copper(II) Complexes from Wastewater Using a Dual Chamber Microbial Fuel Cell. *Chemosphere*, **89**, 1177-1182. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.08.011>
- [21] Wang, G., Huang, L. and Zhang, Y. (2008) Cathodic Reduction of Hexavalent Chromium [Cr(VI)] Coupled with Electricity Generation in Microbial Fuel Cells. *Biotechnology Letters*, **30**, 1959-1966. <https://doi.org/10.1007/s10529-008-9792-4>
- [22] Huang, L., Chai, X., Cheng, S., *et al.* (2011) Evaluation of Carbon-Based Materials in Tubular Biocathode Microbial Fuel Cells in Terms of Hexavalent Chromium Reduction and Electricity Generation. *Chemical Engineering Journal*, **166**, 652-661. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.11.042>
- [23] Lefebvre, O., Neculita, C.M., Yue, X., *et al.* (2012) Bioelectrochemical Treatment of Acid Mine Drainage Dominated

- with Iron. *Journal of Hazardous Materials*, **241-242**, 411-417. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.09.062>
- [24] Niu, C.G., Wang, Y., Zhang, X.G., *et al.* (2012) Decolorization of an Azo Dye Orange G in Microbial Fuel Cells Using Fe(II)-EDTA Catalyzed Persulfate. *Bioresource Technology*, **126**, 101-106. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.09.001>
- [25] You, S., Zhao, Q., Zhang, J., *et al.* (2006) A Microbial Fuel Cell Using Permanganate as the Cathodic Electron Acceptor. *Journal of Power Sources*, **162**, 1409-1415. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.07.063>
- [26] Shen, J., Huang, L., Zhou, P., *et al.* (2017) Correlation between Circuit Current, Cu(II) Reduction and Cellular Electron Transfer in EAB Isolated from Cu(II)-Reduced Biocathodes of Microbial Fuel Cells. *Bioelectrochemistry*, **114**, 1-7. <https://doi.org/10.1016/j.bioelechem.2016.11.002>
- [27] Wu, Y., Zhao, X., Jin, M., *et al.* (2018) Copper Removal and Microbial Community Analysis in Single-Chamber Microbial Fuel Cell. *Bioresource Technology*, **253**, 372-377. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.01.046>
- [28] Li, Y., Wu, Y., Puranik, S., *et al.* (2014) Metals as Electron Acceptors in Single-Chamber Microbial Fuel Cells. *Journal of Power Sources*, **269**, 430-439. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.06.117>
- [29] Huang, L., Chen, J., Quan, X. and Yang, F. (2010) Enhancement of Hexavalent Chromium Reduction and Electricity Production from a Biocathode Microbial Fuel Cell. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, **33**, 937-945. <https://doi.org/10.1007/s00449-010-0417-7>
- [30] Liu, Q., Liu, B., Li, W., *et al.* (2017) Impact of Ferrous Iron on Microbial Community of the Biofilm in Microbial Fuel Cells. *Frontiers in Microbiology*, **8**, 920. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2017.00920>
- [31] Lu, Z., Chang, D., Ma, J., *et al.* (2015) Behavior of Metal Ions in Bioelectrochemical Systems: A Review. *Journal of Power Sources*, **275**, 243-260. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.10.168>
- [32] Rhoads, A., Beyenal, H. and Lewandowski, Z. (2005) Microbial Fuel Cell Using Anaerobic Respiration as an Anodic Reaction and Biomineralized Manganese as a Cathodic Reactant. *Environmental Science & Technology*, **39**, 4666-4671. <https://doi.org/10.1021/es048386r>
- [33] Qiu, R., Zhang, B., Li, J., *et al.* (2017) Enhanced Vanadium (V) Reduction and Bioelectricity Generation in Microbial Fuel Cells with Biocathode. *Journal of Power Sources*, **359**, 379-383. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.05.099>
- [34] Hao, L.T., Zhang, B.G., Cheng, M., *et al.* (2016) Effects of Various Organic Carbon Sources on Simultaneous V(V) Reduction and Bioelectricity Generation in Single Chamber Microbial Fuel Cells. *Bioresource Technology*, **201**, 105-110. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.11.060>
- [35] Guan, C.Y., Tseng, Y.H., Tsang, D.C.W., *et al.* (2019) Wetland Plant Microbial Fuel Cells for Remediation of Hexavalent Chromium Contaminated Soils and Electricity Production. *Journal of Hazardous Materials*, **365**, 137-145. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.10.086>
- [36] Habibul, N., Hu, Y., Wang, Y.K., *et al.* (2016) Bioelectrochemical Chromium (VI) Removal in Plant-Microbial Fuel Cells. *Environmental Science & Technology*, **50**, 3882-3889. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b06376>