

结晶多孔材料基阳极在微生物电化学系统中的研究进展

李传福^{1,2}, 王天旗³, 袁绍辉^{1,2}, 梁晶晶^{2*}, 卡姆兰·阿敏^{4*}

¹华中科技大学环境科学与工程学院, 湖北 武汉

²青岛尚德生物技术有限公司, 山东 青岛

³新疆农业大学食品科学与药学学院, 新疆 乌鲁木齐

⁴国家纳米科学中心, 北京

收稿日期: 2023年8月30日; 录用日期: 2023年10月31日; 发布日期: 2023年11月7日

摘要

阳极在微生物电化学系统中起着至关重要的作用, 它充当活性细菌的载体并促进电子转移。然而, 微生物电化学系统的阳极的设计仍然面临着阻碍其实际应用的挑战。近年来, 结晶多孔材料(金属有机框架和共价有机框架)因其优异的导电性和生物相容性而作为微生物电化学系统中的阳极材料引起了广泛的关注。本文综述了微生物电化学系统中结晶多孔材料阳极的研究进展, 并对其存在的问题和发展前景进行了展望。

关键词

微生物电化学系统, 金属有机框架, 共价有机框架, 产电性能, 阳极

Research Progress of Crystalline Porous Material Based Anode in Microbial Electrochemical System

Chuanfu Li^{1,2}, Tianqi Wang³, Shaohui Yuan^{1,2}, Jingjing Liang^{2*}, Kamran Amin^{4*}

¹School of Environmental Science & Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan Hubei

²Qingdao Shangde Biotechnology Limited Company, Qingdao Shandong

³College of Food Science and Pharmacy, Xinjiang Agricultural University, Urumqi Xinjiang

⁴National Center for Nano Science and Technology, Beijing

Received: Aug. 30th, 2023; accepted: Oct. 31st, 2023; published: Nov. 7th, 2023

*通讯作者。

文章引用: 李传福, 王天旗, 袁绍辉, 梁晶晶, 卡姆兰·阿敏. 结晶多孔材料基阳极在微生物电化学系统中的研究进展 [J]. 自然科学, 2023, 11(6): 903-909. DOI: 10.12677/ojns.2023.116108

Abstract

The anode plays a crucial role in microbial electrochemical systems by serving as a carrier for electroactive bacteria and facilitating electron transfer. However, the design of anodes for microbial electrochemical systems still faces challenges that hinder their practical applications. Recently, crystalline porous materials (metal-organic frameworks and covalent organic frameworks) have attracted considerable attention as anode materials in microbial electrochemical systems due to their excellent electrical conductivity and biocompatibility. This review summarizes the research progress of crystalline porous materials-based anodes in microbial electrochemical systems and provides insights into the existing challenges and future prospects.

Keywords

Microbial Electrochemical System, Metal-Organic Frameworks, Covalent Organic Frameworks, Electrical Properties, Anode

Copyright © 2023 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

微生物电化学系统[1]是一项快速发展的环境技术，涉及水和能源。虽然该平台技术仅在过去十年中得到深入研究和开发，但它为研究和开发开辟了一个新的跨学科领域，将微生物学、电化学、材料科学、工程和许多相关领域集成在一起。微生物电化学系统不仅为理解大量未开发的微生物电化学提供了独特的环境，还为许多不同的工程功能的开发提供了灵活的平台。虽然许多现有的环境技术只有一两个功能，但是微生物电化学系统平台非常灵活，已经发现了几十个功能。几乎所有的垃圾都有一个共同的阳极原理，可生物降解的物质，如废物，被微生物氧化并产生电流。这些电流可直接用于发电(微生物燃料电池[2])，或用于生产氢气和其他增值化学品(微生物电解池[3])。电子也可以在阴极室中用于合成有机化合物(微生物电合成[4])或污染物的修复(微生物修复电池[5])。此外，电极之间的电势也可以驱动脱盐(微生物脱盐电池[6])。

然而，电子转移效率对于微生物电化学系统的实际应用提出了挑战。阳极在电子转移效率中起着关键作用，因为它是电活性微生物的载体和细胞外电子转移的反应位点[7]。碳布、碳毡、碳纸以及碳刷等一系列碳材料常被用作微生物电化学系统的阳极[8]。但是，这些碳材料存在生物相容性较差和电子转移效率有限等问题，从而严重限制了它们在微生物电化学系统中的实际应用。

结晶多孔材料[9]包括金属有机骨架和共价有机骨架，由于其高表面积和有序的多孔结构，在气体吸附和分离、催化、光电、传感、能量储存和生物相关应用中具有重要意义。其中，金属有机骨架[10](也称为多孔配位聚合物)是具有延伸的纳米多孔结构的无机-有机杂化固体，它们由金属离子/簇和有机连接体通过定向配位键构建而成。由于其结构(簇化学的进展)和功能可调性(与配体制备和合成分后修饰相关的有机合成的成熟)，金属有机骨架的合成可调性使其区别于传统的多孔无机材料，并允许合理设计许多有趣的性质，如稳定性、多孔性和化学功能性以及手性。另一方面，共价有机框架[11]是一类新的高度结晶的多孔材料，它是通过有机连接体经由牢固的共价键在周期性二维或三维网络中构建的。与金属有机骨

架相比，这些材料在苛刻条件下表现出更高的稳定性和更低的密度，从而在气体储存和分离、催化、手性分离、化学传感和能源应用方面具有潜在的应用机会。

最近的研究发现，与传统的碳材料相比，结晶多孔材料作为阳极具有更好的电化学性能，在提高生物相容性和电子转移效率方面表现出色，并受到越来越多的关注。结晶多孔材料具有高度有序的孔隙结构和大表面积，这为微生物的附着和生长提供了更好的条件[12][13]。此外，结晶多孔材料还具有较高的电子传导性和更快的电子转移速率，从而提高了微生物电化学系统的能量转换效率[14][15]。

本文对应用于微生物电化学系统中的结晶多孔材料基阳极进行了梳理和总结。研究表明，选择合适的结晶多孔材料作为阳极材料能够显著改善微生物电化学系统的性能。例如，金属有机框架和共价有机框架等结晶多孔材料被证实具有良好的生物相容性和优异的电子传导性能。这些材料的使用可以有效地增强微生物与阳极之间的接触，并促进电子转移过程。

2. 金属有机框架基阳极

哈尔滨工程大学陈野教授和温青教授等提供了一种探索生物功能化金属有机框架作为微生物电化学系统的阳极材料的简单方法。在这项工作中，通过简单的水热法制备了 MIL-53(Fe)，然后通过利用乙二胺对其进行改性，得到生物功能化金属有机框架 NH₂-MIL-53(Fe)，并首次将其作为新型阳极材料应用于微生物电化学系统中。采用 NH₂-MIL-53(Fe)阳极的微生物电化学系统获得了优异的功率输出，远高于乙炔黑阳极[16]。此外，对细菌群落分布的分析表明，NH₂-MIL-53(Fe)具有更高的生物相容性，能够吸引更多的胞外产电菌。这些增强是由于生物功能化金属有机框架利用了各组分的特性，包括金属有机框架的更多的活性位点和导电性，以及氨基独特的生物电催化能力。研究结果表明，生物功能化金属有机框架具有作为微生物电化学系统的阳极材料的潜力。

除了上述的生物功能化金属有机框架，金属有机框架衍生碳材料也被广泛用于电化学系统。在氩气气氛中，研究人员通过在 385°C、600°C 和 750°C 的高温下碳化制备了相同前驱体金属有机骨架 MIL-53(Fe) 的三种碳化衍生物。实验表明，750°C 炭化的 MIL-53(Fe) (CM53) 衍生物生成 Fe₃O₄/Fe@C 结构，在微生物电化学系统中表现出最佳的生物阳极性能[17]。正如预期的那样，具有 CM53-750/Ti 阳极的微生物电化学系统表现出 1179.08 mW/m² 的优异最大功率密度，比具有 CM53-385/Ti 和 CM53-600/Ti 阳极的微生物电化学系统分别高 88.04% 和 36.24%。此外，CM53-750/Ti 生物阳极在微生物电化学系统中的电荷转移电阻为 0.23 Ω，比 CM53-385/Ti (2.42 Ω) 和 CM53-600/Ti (1.81 Ω) 分别低 90.49% 和 87.29%。高通量测序证明了 CM53-750/Ti 生物阳极具有良好的生物相容性和筛选产电优势菌的功能。这些结果主要归因于衍生的碳、铁和 Fe₃O₄ 纳米粒子的协同效应。Fe₃O₄ 纳米颗粒和多孔棒状碳促进了微生物在阳极表面的富集和培养，而 Fe 纳米颗粒为细胞外电子的传递提供了有效的途径。该项工作证明了金属有机框架碳化衍生物在微生物电化学系统中的应用潜力。

受上述工作启发，东华大学黄满红教授课题组成功制备了一种结合了铁钴双金属 - 有机框架 (FeCo-MOF) 和碳纳米纤维 (CNF) 的自支撑电极 (FeCo-MOF/CNFs)，并应用作为微生物电化学系统的阳极 [18]。FeCo/CNFs 基微生物电化学系统表现出 5.3 ± 0.2 W/m² 的最大功率密度和低阳极电荷转移电阻。FeCo-MOF/CNFs 的多级孔结构和高孔隙率为胞外产电菌提供了丰富的附着位点，加速了胞外产电菌对于基质溶液的利用，有助于微生物电化学系统获得优异的污染物去除性能和丰富的微生物群落结构。FeCo-MOF/CNFs 阳极增强了微生物电化学系统体系中胞外产电菌的直接电子转移过程。结果表明，FeCo-MOF/CNFs 的创新制备方法可为构建理想的微生物电化学系统的阳极材料提供参考。

研究发现，MXene 拥有良好的导电性和赝电容特性，可用于制备品质优良的电极材料。因此，研究人员通过基于咪唑的金属有机框架 ZIF-67 在二维 MXene (Ti₃C₂) 层中的自组装，在碳毡上产生了金属有

机框架和 MXene 的生物相容性和生物电催化阳极组合。具有 Ti_3C_2 -ZIF-67/碳毡的微生物电化学系统[19]的最大功率密度为 $5.7 \pm 0.12 \text{ W/m}^3$ ，高于 Ti_3C_2 /碳毡($4.07 \pm 0.06 \text{ W/m}^3$)、ZIF-67/碳毡($2.5 \pm 0.04 \text{ W/m}^3$)和碳毡($2.1 \pm 0.1 \text{ W/m}^3$)。此外，微生物电化学系统中复合阳极的电荷转移电阻为 9.7Ω ，远低于 Ti_3C_2 (15.3Ω)、ZIF-67 (34.3Ω)和碳毡(18.6Ω)阳极的电荷转移电阻。这种增强是因为复合材料结合了每种组分的优点，包括 MXene 的导电性和亲水性，以及金属有机框架的生物相容性。同时，复合阳极加快了阳极与微生物之间的细胞外电子转移速率。此外，高通量测序技术显示，该复合材料具有良好的微生物定殖和高生物多样性，微生物群落在促进发电方面发挥了高效的协同作用。因此， Ti_3C_2 -ZIF-67 复合材料作为阳极材料表现出优异的生物电化学性能。

表 1 总结了上述研究中主要的研究对象和性能参数。

Table 1. Microbial electrochemical system performance by different kinds of metal-organic frameworks-modified anodic materials

表 1. 不同类型金属有机框架改性阳极材料对微生物电化学系统性能的影响

阳极材料	阳极改性剂	微生物群落	功率密度 (mW m^{-2})	参考文献
不锈钢网	NH ₂ -MIL-53(Fe)	活性厌氧菌	1390	[16]
钛网	CM53-750	海底沉积物	1179.08	[17]
碳纳米纤维	FeCo-MOF	污水处理厂调节池出水	5300 ± 200	[18]
碳毡	Ti_3C_2 -ZIF-67	海泥	5700 ± 120	[19]

3. 共价有机框架基阳极

由于共价有机框架具有显著的催化活性、高表面积、永久孔隙率、高稳定性、良好的生物相容性和可设计的结构，因此似乎是电极修饰的合适候选材料。此外，由于沿堆叠方向存在均匀的导电柱，具有重叠堆叠片和大量 π -重叠的二维共价有机框架已显示出有前途的应用，并经常用于光/电催化应用。亚胺或硼酸酯连接的二维共价有机框架已被广泛报道，但它们表现出较低的水解稳定性[20] [21]。最近，研究人员通过三甲酰间苯三酚(Tp)和对苯二胺(Pa-1)的缩合开发了 β -酮烯胺连接的共价有机框架，命名为 TpPa-1 [22]。由于不可逆的酮 - 烯醇转化，其具有较高的水稳定性和应用电位稳定性。此外，重叠堆积和导电柱可使二维共价有机框架有效地将电子转移至导电和半导电材料。TpPa-1 的有序多孔结构以及高比表面积有助于进入活性位点的传质，这有利于微生物的最佳生长。此外，TpPa-1 具有接受电子的环酮部分，可以很容易地从细菌中提取电子，并通过二维 - 二维异质结将其转移到电极。

基于此，韩国庆北大学研究团队使用了 β -酮烯胺连接的 TpPa-1，对传统的碳毡阳极进行改性[23]。在三电极系统中，作者使用各种物理和生物电化学技术评估了修饰阳极的性能，证明了优异的生物电化学活性(循环伏安法)、降低的电极电阻(电化学光谱)和优异的电极稳定性(计时电流法)。在微生物电化学系统的五个循环中，与未改性的碳毡电极相比，使用 TpPa-1 改性的电极的微生物电化学系统的功率(1069 mW/m^2)和电流密度(1954 mA/m^2)分别提高了 4.3 和 12.7 倍，并且微生物电化学系统性能稳定。此外，改性阳极的粗糙电极表面积和许多催化活性位点促进了微生物的生长和粘附以及底物通量，产生了变形菌和拟杆菌门(产电菌)的选择性富集。TpPa-1 的功能基团，如-C = O 和-N-H，倾向于有效地与微生物肽键合，从而促进电子转移。此外，TpPa-1 的 β -酮亚胺有序结构为电极提供了高稳定性，使其能够长期使用于有效的电子转移应用中。将一些改性的阳极材料[24]-[33]和如此制备的 TpPa-1@CF 电极的性能进行比较(见表 2)，改性电极特性的改善被认为是微生物电化学系统性能提高的原因。这些结果表明 TpPa-1 改性的碳毡阳极是一种有前途的生物电化学阳极材料。这是第一个关于共价有机框架应用于微生物电化学系统的研究工作。

Table 2. Microbial electrochemical systems performance by different kinds of modified anodic materials [23]
表 2. 不同类型改性阳极材料对微生物电化学系统性能的影响[23]

阳极材料	阳极改性剂	微生物群落	功率密度 (mW·m ⁻²)	参考文献
碳毡	TpPa-1	废水处理厂污泥	1069	[23]
碳毡	NiFe ₂ O ₄ -MXene	废水处理厂污泥	1385	[24]
碳布	石墨烯	混合菌群	634	[25]
石墨板	FeMoO ₄	制糖废水	106	[26]
碳布	Fe	废水处理厂污泥	80	[27]
碳布	Cu掺杂FeO	乳品废水	162	[28]
碳毡	聚吡咯-MnO ₂ -Fe ₂ O ₃	海底沉积物	170	[29]
碳毡	MnO ₂	废水处理厂污泥	945	[30]
不锈钢网	活性碳 - 聚苯胺	模拟废水	322	[31]
碳布	聚多巴胺 - 还原氧化石墨烯	废水处理厂污泥	2047	[32]
碳毡	石墨烯/Fe ₂ O ₃	生物质污泥	334	[33]

4. 总结与展望

在微生物电化学系统中，结晶多孔材料基阳极已经取得了一系列重要的进展，显著提升了生物相容性和电子转移效率，但目前这些研究仍停留在实验室水平。为了推动微生物电化学系统的实际应用，未来的研究应该关注以下几个方面：

制备方法的通用化：目前的研究大多局限于小样品的制备，缺乏适用于大规模生产的通用制备方法。因此，需要探索新的制备技术，以降低成本并实现大规模的阳极材料制备。

降低设备成本：微生物电化学系统的设备成本是其实际应用的一个关键因素。为了降低成本，可以考虑使用低成本的原材料制备阳极材料，并设计更简单、高效的系统组件。

深入理解微观机制：尽管结晶多孔材料已经显示出优异的电化学性能，但对于其与微生物电化学系统之间的微观影响机制的认识仍然有限。为了更好地了解阳极材料与微生物之间的相互作用，可以采用先进的原位表征技术、第一原理性计算和宏基因组学分析等手段进行深入研究。

基金项目

本文得到国家自然科学基金资助(批准号 E3421101)。

参考文献

- [1] 李博文, 赵霞, 谢华, 等. 微生物电化学系统在水处理中的研究进展[J]. 应用化工, 2020, 49(5): 1278-1283.
- [2] 李子富, 阿尼卡尔江·阿力坎, 周晓琴. 以尿液为阳极基质的微生物燃料电池研究进展[J]. 环境工程学报, 2023, 17(4): 1057-1070.
- [3] 石秀顶, 王静, 蒋明, 等. 微生物电解池去除废水中重金属的性能特征与机制[J]. 工业水处理, 2022, 42(5): 26-33.
- [4] Karthikeyan, R., Singh, R. and Bose, A. (2019) Microbial Electron Uptake in Microbial Electrosynthesis: A Mini-Review. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, **46**, 1419-1426.
<https://doi.org/10.1007/s10295-019-02166-6>
- [5] Pous, N., Balaguer, M.D., Colprim, J., et al. (2018) Opportunities for Groundwater Microbial Electro-Remediation. *Microbial Biotechnology*, **11**, 119-135. <https://doi.org/10.1111/1751-12866>
- [6] 刘崇涛, 李同, 刘壮壮, 等. 微生物脱盐燃料电池高效除盐研究进展[J/OL]. 精细化工, 2023: 1-18.
<https://doi.org/10.13550/j.jxhg.20230250>
- [7] 梁金庭, 林丹丽, 黄敏德, 等. 微生物燃料电池中阳极材料的研究进展[J]. 广东化工, 2021, 48(21): 90-92.

- [8] Yang, P., Gao, Y., Xue, L., et al. (2023) Lignocellulose Reconstituted Shape-Controllable Self-Supporting Carbonaceous Capacitance-Anodes with High Electron Transfer Rates for High-Performance Microbial Electrochemical System. *Bioresource Technology*, **380**, Article ID: 129072. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2023.129072>
- [9] Wang, F., Hu, J., Peng, Y., et al. (2023) Application and Modification of Nickel-Based Metal-Organic Frameworks in Electrochemical Sensing. *Advanced Sensor and Energy Materials*, **2023**, Article ID: 100053. <https://doi.org/10.1016/j.asems.2023.100053>
- [10] Li, C., Lu, R., Amin, K., et al. (2022) Robust Anion-Shielding Metal-Organic Frameworks Based Composite Interlayers to Achieve Uniform Li Deposition for Stable Li-Metal Anode. *ChemElectroChem*, **9**, e202101596. <https://doi.org/10.1002/celec.202101596>
- [11] Shu, W.Y., Su, R., Yao, L., et al. (2023) Tetraphenylethylene-Doped Covalent Organic Frameworks as a Highly Efficient Aggregation-Induced Electrochemiluminescence Emitter for Ultrasensitive miRNA-21 Analysis. *Advanced Sensor and Energy Materials*, **2**, Article ID: 100059. <https://doi.org/10.1016/j.asems.2023.100059>
- [12] Klein, E.M., Knoll, M.T. and Gescher, J. (2023) Microbe-Anode Interactions: Comparing the Impact of Genetic and Material Engineering Approaches to Improve the Performance of Microbial Electrochemical Systems (MES). *Microbial Biotechnology*, **16**, 1179-1202. <https://doi.org/10.1111/1751-7915.14236>
- [13] Wang, H. and Ren, Z.J. (2013) A Comprehensive Review of Microbial Electrochemical Systems as a Platform Technology. *Biotechnology Advances*, **31**, 1796-1807. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2013.10.001>
- [14] Priyadarshini, M., Ahmad, A., Das, S., et al. (2021) Metal Organic Frameworks as Emergent Oxygen-Reducing Cathode Catalysts for Microbial Fuel Cells: A Review. *International Journal of Environmental Science and Technology*, **19**, 11539-11560.
- [15] Chen, J., Yang, J., Zhao, Y., et al. (2023) Research Progress in the Application of Metal Organic Frameworks and Its Complex in Microbial Fuel Cells: Present Status, Opportunities, Future Directions and Prospects. *International Journal of Hydrogen Energy*, **48**, 23956-23966. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.03.245>
- [16] Xu, H., Huang, J., Lin, C., et al. (2021) Bio-Functional Metal Organic Framework Composite as Bioanode for Enhanced Electricity Generation by a Microbial Fuel Cell. *Electrochimica Acta*, **368**, Article ID: 137622. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.137622>
- [17] Pan, X., Wang, W., Chen, Y., et al. (2022) Bio-Electrocatalyst Fe₃O₄/Fe@C Derived from MOF as a High-Performance Bioanode in Single-Chamber Microbial Fuel Cell. *Biochemical Engineering Journal*, **187**, Article ID: 108611. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2022.108611>
- [18] Jiang, N., Song, J., Yan, M., et al. (2023) Iron Cobalt-Doped Carbon Nanofibers Anode to Simultaneously Boost Bioelectrocatalysis and Direct Electron Transfer in Microbial Fuel Cells: Characterization, Performance, and Mechanism. *Bioresource Technology*, **367**, Article ID: 128230. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.128230>
- [19] Yang, L., Chen, Y., Wen, Q., et al. (2022) 2D Layered Structure-Supported Imidazole-Based Metal-Organic Framework for Enhancing the Power Generation Performance of Microbial Fuel Cells. *Electrochimica Acta*, **428**, Article ID: 140959. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2022.140959>
- [20] Khattak, A.M., Ghazi, Z.A., Liang B, et al. (2016) A Redox-Active 2D Covalent Organic Framework with Pyridine Moieties Capable of Faradaic Energy Storage. *Journal of Materials Chemistry A*, **4**, 16312-16317. <https://doi.org/10.1039/C6TA05784E>
- [21] DeBlase, C.R., Silberstein, K.E., Truong, T.T., et al. (2013) β -Ketoenamine-Linked Covalent Organic Frameworks Capable of Pseudocapacitive Energy Storage. *Journal of the American Chemical Society*, **135**, 16821-16824. <https://doi.org/10.1021/ja409421d>
- [22] Kandambeth, S., Mallick, A., Lukose, B., et al. (2012) Construction of Crystalline 2D Covalent Organic Frameworks with Remarkable Chemical (Acid/Base) Stability via a Combined Reversible and Irreversible Route. *Journal of the American Chemical Society*, **134**, 19524-19527. <https://doi.org/10.1021/ja308278w>
- [23] Tahir, K., Hussain, M., Maile, N., Ghani, A.A., Kim, B. and Lee, D.S. (2022) Microbially Catalyzed Enhanced Bioelectrochemical Performance Using Covalent Organic Framework-Modified Anode in a Microbial Fuel Cell. *International Journal of Energy Research*, **46**, 17003-17014. <https://doi.org/10.1002/er.8364>
- [24] Tahir, K., et al. (2020) Nickel Ferrite/MXene-Coated Carbon Felt Anodes for Enhanced Microbial Fuel Cell Performance. *Chemosphere*, **268**, Article ID: 128784. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128784>
- [25] Huang, L., Li, X., Ren, Y. and Wang, X. (2016) In-Situ Modified Carbon Cloth with Polyaniline/Graphene as Anode to Enhance Performance of Microbial Fuel Cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, **41**, 11369-11379. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.05.048>
- [26] Naina Mohamed, S., et al. (2020) Bioelectricity Generation Using Iron(II) Molybdate Nanocatalyst Coated Anode during Treatment of Sugar Wastewater in Microbial Fuel Cell. *Fuel*, **277**, Article ID: 118119. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118119>

-
- [27] Sayed, E.T., *et al.* (2020) A Carbon-Cloth Anode Electroplated with Iron Nanostructure for Microbial Fuel Cell Operated with Real Wastewater. *Sustainability*, **12**, Article No. 6538. <https://doi.org/10.3390/su12166538>
 - [28] Sekar, A.D., *et al.* (2019) Enhancing Power Generation and Treatment of Dairy Waste Water in Microbial Fuel Cell Using Cu-Doped Iron Oxide Nanoparticles Decorated Anode. *Energy*, **172**, 173-180. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.01.102>
 - [29] Prakash, O., Mungray, A., Chongdar, S., Kailasa, S.K. and Mungray, A.K. (2020) Performance of Polypyrrole Coated Metal Oxide Composite Electrodes for Benthic Microbial Fuel Cell (BMFC). *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **8**, Article ID: 102757. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.11.002>
 - [30] Tahir, K., *et al.* (2020) MnCo₂O₄ Coated Carbon Felt Anode for Enhanced Microbial Fuel Cell Performance. *Chemosphere*, **265**, Article ID: 129098. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.129098>
 - [31] Yellappa, M., Annie Modestra, J., Rami Reddy, Y.V. and Venkata Mohan, S. (2021) Functionalized Conductive Activated Carbon-Polyaniline Composite Anode for Augmented Energy Recovery in Microbial Fuel Cells. *Bioresource Technology*, **320**, Article ID: 124340. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.124340>
 - [32] Li, Y., *et al.* (2020) Enhanced Electricity Generation and Extracellular Electron Transfer by Polydopamine-Reduced Graphene Oxide (PDA-rGO) Modification for High-Performance Anode in Microbial Fuel Cell. *Chemical Engineering Journal*, **387**, Article ID: 123408. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123408>
 - [33] Fu, L., Wang, H., Huang, Q., Song, T. and Xie, J. (2020) Modification of Carbon Felt Anode with Graphene/Fe₂O₃ Composite for Enhancing the Performance of Microbial Fuel Cell. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, **43**, 373-381. <https://doi.org/10.1007/s00449-019-02233-3>