

微生物燃料电池 Fe-N 掺杂炭黑阴极催化剂性能研究

谢仰恩¹, 王丁玲¹, 马兆昆¹, 宋怀河¹, XU Pei²

(1. 北京化工大学 化工资源有效利用国家重点实验室, 材料电化学与技术北京重点实验室, 北京 100029; 2. Department of Civil Engineering, New Mexico State University, Las Cruces, NM, USA)

摘 要: 炭黑是一种廉价且具有高导电性的氧还原催化剂, 可应用于微生物燃料电池(MFCs)的阴极。然而, 纯炭黑的催化性能较差, 不能满足实际应用需求。为了提高炭黑的催化性能, 以氯化铁(FeCl_3)和三聚氰胺作为 Fe 源和 N 源按一定比例与炭黑混合共炭化, 对炭黑进行改性处理。结果表明, 当 Fe-N 与炭黑的质量比例为 2.6 : 1 时, MFCs 的输出功率密度达到最高值, 为 1395 mW/m^2 , 比 Pt/C 催化剂(876 mW/m^2)提高了 59%。SEM 观察到炭黑基体上形成了椭圆形或柱状晶体, XRD 和 XPS 测试结果显示是在共炭化过程中生成的 Fe_3C 晶体, 引入了吡啶氮和石墨氮, 在催化剂表面形成更多的活性位点, 这是复合催化剂性能提升的关键因素。随着 Fe-N 比例的提高, 复合催化剂的导电性和比表面积逐渐下降, 从另一方面又限制了其性能的提升。综上所述, 氯化铁、三聚氰胺和炭黑共炭化制备的复合催化剂是一种具有良好性价比的 MFCs 阴极催化剂, 可在规模化应用中发挥更大作用。

关 键 词: 微生物燃料电池; 氧还原性能; 炭黑; 氯化铁; 三聚氰胺

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Fe-N Modified Carbon Black as a High-performance and Cost-effective Cathode Catalyst in Microbial Fuel Cells

XIE Yang-En¹, WANG Ding-Ling¹, MA Zhao-Kun¹, SONG Huai-He¹, XU Pei²

(1. State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing Key Laboratory of Electrochemical Process and Technology for Materials, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China; 2. Department of Civil Engineering, New Mexico State University, Las Cruces, NM, USA)

Abstract: Carbon black is a high conductive and cheap catalyst for oxygen reduction, which can be used as cathode catalyst of microbial fuel cells. However, pure carbon black has low catalytic activity which does not meet the requirement in practical field. In order to improve the catalytic performance of carbon black, ferric chloride (FeCl_3) and melamine, as sources of Fe and N respectively, were mixed with carbon black at a certain ratio and co-carbonized. Results show that the output power density reaches the highest value (1395 mW/m^2) with the mass ratio of 2.6 : 1 (FeCl_3 -melamine/carbon black), which is 59% higher than that of the widely used Pt/C catalyst (876 mW/m^2). SEM images show that some elliptic or columnar crystals are formed on the surface of carbon black, which is testified to be Fe_3C crystal by XRD and XPS. Meanwhile, pyridinic and quaternary nitrogen generated by carbonization provides more active sites on the catalyst surface, thus improving the catalytic performance of composite catalyst. With the increasing ratio of Fe-N, the conductivity and the surface area of composite catalyst decrease gradually, which limits the catalytic performance. All those data demonstrated that the catalyst generated by FeCl_3 , melamine and carbon black is an exceptional cost-effective cathode catalyst which can be used in scale-up MFCs.

Key words: microbial fuel cells; oxygen reduction; carbon black; ferric chloride; melamine

收稿日期: 2017-03-24; 收到修改稿日期: 2017-06-13

作者简介: 谢仰恩(1992-), 男, 硕士研究生. E-mail: xieyangen@live.com

通讯作者: 马兆昆, 副教授. E-mail: mazk@mail.buct.edu.cn

微生物燃料电池(Microbial Fuel Cells, MFCs)是利用微生物催化降解废水中的有机物,使化学能转化为电能的一种新型电池,近年来得到了迅速的发展^[1-2]。在 MFCs 扩大化过程中,空气阴极型 MFCs 具有高氧还原电势和无需曝气的优势,但是随着阳极的日趋成熟,阴极性能逐渐成为制约 MFCs 性能的因素。阴极催化剂可以有效降低氧还原过程中的过电势,促进氧还原过程的进行。目前,实验室常用的铂碳催化剂价格昂贵,性能衰减较快,限制了其在实际工程中的应用^[3]。此外,有许多非贵金属催化剂,例如铁和钴等过渡金属大环络合物,被用来替代铂碳作为阴极催化剂,但由于用量较大,成本并未明显降低^[4]。具有一定催化能力的金属氧化物^[5-6],也被用来替代铂碳作为阴极催化剂,但其产电性能不够理想^[7]。因此,这些负载于阴极的非贵金属催化剂依旧不能同时满足扩大化过程中高效和经济的要求。寻找一种兼顾高氧化还原(ORR)催化活性和低成本的高效阴极催化剂是一个热点研究方向^[8-9]。

炭黑比铂碳廉价,具有良好的导电性,可运用于氧还原催化过程。Logan 等^[10]采用各种不同原料的活性炭和炭黑作为 MFCs 空气阴极,得到了较为良好的产电性能,还发现碳材料的催化性能最主要来自于含氧官能团(例如羧基,羰基等),并受孔径分布和比表面积影响。但是单一使用炭黑作为催化剂,性能依旧与铂碳有差距,限制了其在 MFCs 的应用及其进一步扩大化。因此,以炭黑为载体,采用经济的方式提高其催化性能,是获得高效且廉价阴极催化剂的一个方式。

氮掺杂是增加碳材料氧还原催化性能最常见的方法,氮掺杂过程会在碳基体上形成吡啶型氮(Pyridinic N)、吡咯型氮(Pyrrolic N)和四价氮(Quaternary N),这些都对增加氧气还原反应活性发挥重要作用,尤其是吡啶型氮^[11-13]。目前,碳阴极有多种氮引入方式,主要包括使用化学气相沉积法、含氮气相高温热解和含氮固相高温热处理等方式。固相掺氮物主要有聚吡咯和聚苯胺^[14],这些聚合物确实取得了与 Pt/C 阴极 MFCs 相似甚至更高的电化学性能,但是其氮含量少,存在掺氮效率低及成本高的缺点^[15]。

添加 Fe 是提高催化剂性能的另一选择。有学者将昂贵的含铁金属大环络合物(铁酞菁(FePc)等)负载于碳布上,获得了催化性能较为优异的阴极催化剂^[1],但在 MFCs 扩大化过程中无法实际应用。也有学者通过热解 Fe-EDTA 和活性炭,获得 Fe 和 N 掺杂活性炭的复合催化剂,其 MFCs 的产电性能由 1440 提升至 1580 mW/m²^[16]。

本工作选择高导电的炭黑作为基体,添加氯化铁和三聚氰胺共炭化,引入 Fe 和 N 元素,发挥两者在 ORR 过程中的优势,提高炭黑的氧还原性能,期望获得催化性能更加优异,成本低廉的阴极催化剂,用于 MFCs 的扩大化过程。

1 实验方法

1.1 阴极催化剂的制备

称取 500 mL 酒精置于烧杯中,称取一定量三聚氰胺和 FeCl₃·6H₂O 混合搅拌均匀配置成 20 mol/L 三聚氰胺-氯化铁悬浮液。接着,准备四只 100 mL 烧杯,将三聚氰胺-氯化铁和炭黑(Fe-N/C)以 0.2 : 1、1.4 : 1、2.6 : 1、3.0 : 1 和 4.0 : 1 质量比分别配置 5 组悬浮液。用恒温加热磁力搅拌器在 80℃ 下搅拌均匀并烘干。将烘干后样品放入管式炉中,在氮气气氛下以 5℃/min 的升温速率加热到 800℃,保温 90 min。将炭化后样品研磨细化,用于后续阴极制备。

称量 72 mg 试样(使阴极表面催化剂浓度为 6 mg/cm²)放入离心管中,加入一定量去离子水充分混合,再加入 480 μ L nafion 溶液和 240 μ L 异丙醇放入超声分散器中超声混合 3 min。取出之前准备好的已涂扩散层的圆形阴极(制备方法参照 Logan 实验室),使用小刷子在扩散层的另一面均匀涂上催化剂,然后在空气中干燥 24 h,得到所需阴极。

以 Pt/C 为催化剂的阴极制备方式与上述步骤一致,调整相应比例,阴极表面铂碳催化剂浓度为 2.5 mg/cm²(含铂量 20%)。

1.2 MFCs 的启动与运行

参照 Logan 实验室方法制备沥青基碳纤维刷阳极,用钛丝缠绕成长 20 mm,直径 25 mm 的碳刷,纤维含量为 0.5 g。制备的碳刷在硝酸中浸渍 8 h,用去离子水洗净干燥,作为所有 MFCs 的阳极使用。

采用单室空气阴极微生物燃料电池构型,反应器购自香港理化(Phychemi)有限公司,是标准型 MFC 反应器,容量为 28 mL。微生物燃料电池的接种污泥取自北京市高碑店污水处理厂浓缩池,在室温下培养驯化 15 d。采用葡萄糖营养液模拟生活污水,包括 1 g/L 葡萄糖溶液、50 mmol/L 磷酸盐缓冲液、维生素溶液和矿物质溶液四种主要成分^[17]。

启动时,将污泥悬浮液和葡萄糖营养液按照 1 : 1 比例混合,进行微生物燃料电池的接种。电池外电路电阻稳定在 1000 Ω 不变,记录电池输出电压。当电压低于 50 mV 时,更换接种液;当电池输出电压达到最高值,并且稳定循环数次,改用纯葡

葡萄糖营养液培养。所有培养过程均在 30℃ 恒温条件下进行, 同时有一组对比样, 以排除偶然性误差。

1.3 测试与表征

使用 ESCALAB 250 型 X 射线光电子能谱, 对样品进行表面元素分析, 曲线拟合选用的函数为高斯(80%)与洛伦茨(20%)复合公式。日本理科学会制造的 2500 型 XRD 分析仪, 采用 Cu K α (波长 0.15406 nm) 作为射线源, 分析速度是 10°/min, 扫描范围为 5°~90°。选用场发射电子扫描显微镜(FE-SEM)观察复合催化剂表面形貌, 型号为 Hitachi S-4700。

利用四探针法测量复合催化剂的导电性, 测试仪器为苏州电讯仪器厂制造的 SX1934(SZ-82) 数字式四探针测试仪。在测试前, 使用压片机(769YP-15A, 天津科器)将粉末压制成型薄片, 具体测试方法均参照仪器说明进行。

采用美国 Micromeritics 公司生产的 ASAP 2020 物理吸附仪进行比表面积分析, 材料的比表面积由 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 方法计算得到。

采用旋转圆盘电极研究催化剂的氧还原催化活性, 电化学测试在 CHI660A(上海辰华仪器公司)电化学工作站上进行, 采用三电极法测试, 具体实验过程参考文献[9]。

MFCs 运行过程中, 采用蓝电电池系统(Land-CT2001A)收集电池输出电压。输出功率和极化曲线采用稳态放点法测试, 更换外电阻 10000 至 69 Ω , 使用万用电表(UNI-T, UT39A)测量不同外电阻稳定 20 min 后的电压, 并记录。电极电势曲线测量时以 Ag/AgCl (232-Leici, 上海)作为参比电极, 在计算中, 选择阴极有效工作面积(7 cm²)来计算电流密度和功率密度。

2 结果与讨论

2.1 MFCs 的产电性能

以炭黑为基体, 与氯化铁和三聚氰胺共炭化制备的 Fe-N-C 复合催化剂作 MFCs 阴极催化剂, 当 Fe-N/C 质量比为 2.6 : 1 时, MFCs 的最大输出功率密度为 1395 mW/m², 比常用的 Pt/C 催化剂(876 mW/m²)提升了 59%, 比 0.2 : 1 比例复合催化剂(340 mW/m²)提升了 310%。随着氯化铁和三聚氰胺比例的增加, MFCs 的产电性能开始下降, 当 Fe-N/C 为 4.0 : 1 时, 输出功率仅为 926 mW/m², 表明氯化铁和三聚氰胺的添加比例存在一个最优值, 即与炭黑比例为 2.6 : 1。从电极电势曲线(图 1(b))中可以看出, 各组 MFCs 的阳极电势曲线几乎重合, 电势差距不大, 表明阳极性能的差距基本可以忽略; 阴极电势曲线之间有

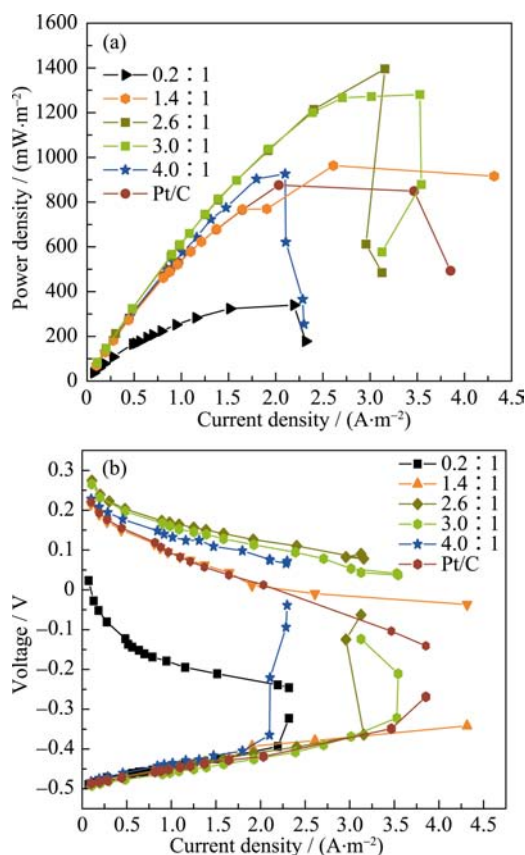


图 1 不同 Fe-N/C 比例阴极催化剂的(a)功率密度曲线和(b)电极电势曲线

Fig. 1 Power density (a) and polarization curves (b) of cathodes catalysts with different Fe-N/C ratios

明显区别, 输出功率密度越高, 曲线整体向正方向偏移, 2.6 : 1 比例的 MFC 阴极电极电势最高, 性能最好。因此, MFCs 性能的差异主要来源于阴极性能的差异。

2.2 Fe-N-C 阴极催化剂表面形貌分析

图 2 为制备的复合催化剂 SEM 表面照片, 添加氯化铁和三聚氰胺后, 炭黑表面可以观察到椭圆形或柱状晶体。随着 FeCl₃ 和三聚氰胺含量的增加, 晶体分布密度和晶粒大小明显增加, 当 Fe-N/C 比例不断增大到 2.6 : 1 时, MFCs 的产电性能也逐步提升, 这些分布在炭黑层的晶体是提升催化剂 ORR 性能的关键因素。但是, 随着 Fe-N/C 比例高于 2.6 : 1, MFCs 的产电性能开始下降, 而生成的晶体持续增加, 两者之间呈非线性正相关关系。

2.3 Fe-N-C 阴极催化剂 XRD 和 XPS 分析

为了进一步研究 Fe-N-C 复合催化剂的晶体类型和元素成分, 对样品进行 XRD 和 XPS 分析, 结果如图 3 和图 4 所示。每组样品均能看到明显的石墨峰(002)和 Fe₃C 晶体的多个衍射峰(在 40°~50°之间), 随着氯化铁和三聚氰胺含量的增加, 石墨峰强度逐

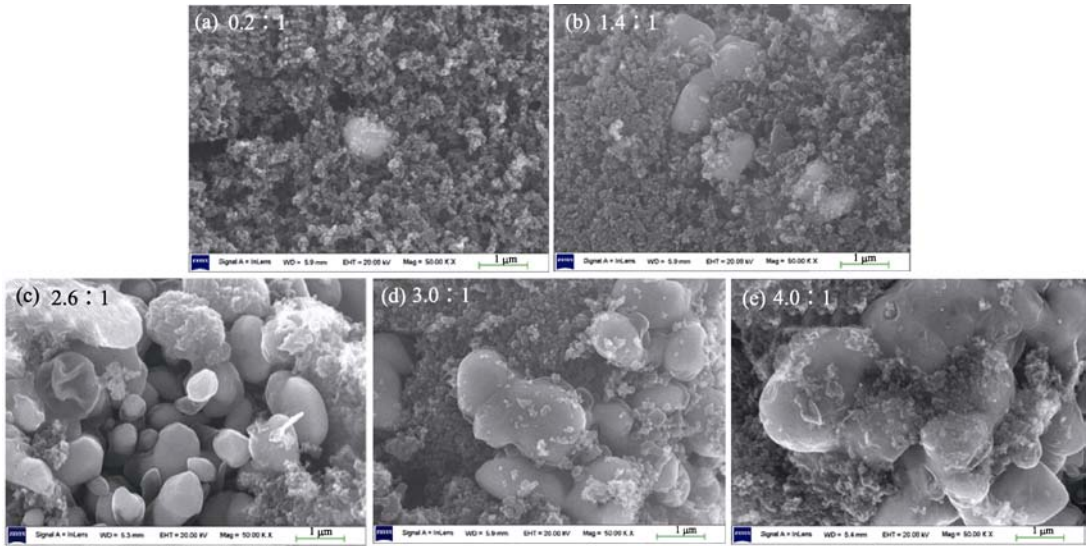


图 2 不同比例 Fe-N/C 复合催化剂的 SEM 照片
Fig. 2 SEM images of cathode catalysts with different Fe-N/C ratios

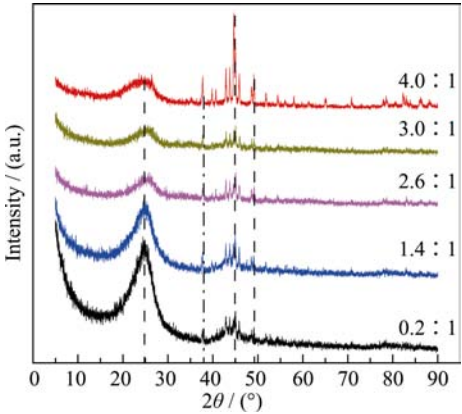


图 3 不同 Fe-N/C 比例阴极催化剂 XRD 图谱
Fig. 3 XRD patterns of cathode catalysts with different Fe-N/C ratios

渐降低, Fe_3C 峰强度逐渐升高, 表明 Fe_3C 晶体的结晶度越高。XRD 结果显示在 SEM 照片中观察到的复合催化剂中分散的晶体(图 2)主要为 Fe_3C 晶体, 随着晶体增加, 结晶度越高, XRD 峰强越强。 Fe_3C 晶体的存在是提高 Fe-N-C 复合材料 ORR 性能的重要因素, 这与其他学者的研究一致^[12]。

进一步对阴极催化剂进行 XPS 分析, 相关元素含量列于表 1, 选取 Fe-N/C 为 0.2 : 1, 2.6 : 1 和 4.0 : 1 的阴极催化剂的 XPS 高分辨谱图进行分析, 结果如图 4 所示。

由于复合催化剂制备中添加了氯化铁和三聚氰胺, 各组样品中应含有 C, N, O 和 Fe 四种元素。Fe-N/C 为 0.2 : 1 的样品含 N 量仅为 0.7%, N1s 谱图中不能明显分辨各峰类型和位置。同时, XPS 测试不能检测出 Fe 元素, 这与仅添加微量氯化铁有关。随着氯化铁和三聚氰胺含量的增加, N 和 Fe 元素含

表 1 不同 Fe-N/C 比例阴极催化剂的表面元素含量/%
Table 1 Element percentages of cathode catalysts with different Fe-N/C ratios/%

Element	0.2 : 1	1.4 : 1	2.6 : 1	3.0 : 1	4.0 : 1
C/%	94.19	82.84	87.26	81.57	90.85
N/%	0.70	1.56	2.42	2.83	2.59
O/%	5.11	15.35	9.89	15.01	5.82
Fe2p/%	—	0.24	0.40	0.59	0.48

量随之增加。Fe-N/C 为 2.6 : 1 和 4.0 : 1 样品的 N1s 高分辨谱图显示 Fe-N-C 复合催化剂主要含氮官能团为: Pyridine (N-6), Pyrrol (N-5), Quaternary (N-Q) 和 Oxygenated-N, 其峰位分别位于 398.8、400.1、401.6 和 405.0 eV。主要含铁官能团为: $\text{Fe}2\text{p}_{1/2}(\text{Fe}^{3+})$ 和 $\text{Fe}2\text{p}_{3/2}(\text{Fe-N}_x)$, 其峰位位于 725.8 和 712.1 eV。随着 Fe 和 N 含量的增加, 两组样品的含氮官和含铁能团类型没有明显区别, 各类型官能团比例相似。通过三聚氰胺在炭黑基体上引入含氮官能团, 尤其是吡啶氮的存在, 促进周边碳原子产生 Lewis 碱性, 是 ORR 活性位点产生的重要因素^[12]。此外, Fe_3C 晶体中 Fe 的存在能够促进 N 与炭基体的稳定结合, 同时促进氧还原过程中产生的 H_2O_2 的降解^[18]。Fe 与氮掺杂起协同作用, 进一步促进复合催化剂的 ORR 性能的提升^[11,19]。

然而, XRD 和 XPS 分析结果均显示, 随着 Fe 和 N 元素的掺杂, 复合催化剂应能产生更多的活性位点, 催化性能逐步提升, 但 MFCs 的产电性能在 Fe-N/C 为 2.6 : 1 时达到最大值, 说明催化剂的 ORR 性能除了与活性位点相关外, 还与导电性和比表面积关系密切。

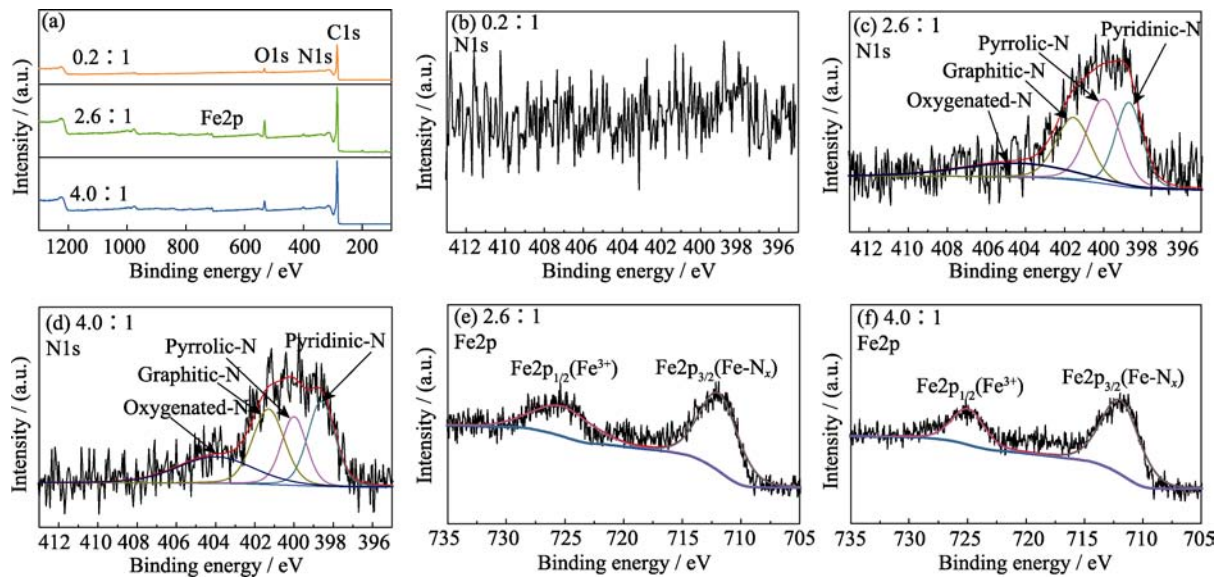


图 4 不同 Fe-N/C 比例阴极催化剂的 XPS 全谱图和高分辨解析谱图(N1s 和 Fe2p)
Fig. 4 XPS full spectra and high resolution of N1s and Fe2p for cathode catalysts with different Fe-N/C ratios

2.4 Fe-N-C 阴极催化剂导电性和比表面积分析

阴极催化剂的导电性与 ORR 过程中的电子传输性能密切相关, 是影响 ORR 性能的重要因素。不同比例复合催化剂的导电性如表 2 所示。可以看到随着 Fe-N 和炭黑基体比例的增加, 复合催化剂的导电性总体呈下降趋势, Fe-N/C 为 4.0 : 1 样品的电阻率达到 4.45 $\Omega\cdot\text{cm}$, 比 Fe-N/C 为 0.2 : 1 样品的 1.46 $\Omega\cdot\text{cm}$, 增加了大约 300%。同时从图 3 可以看出, 随着 Fe-N/C 比例的增加, Fe_3C 晶体逐渐增多, 由于其导电性低于炭黑基体, 因此复合催化剂的导电性呈现下降趋势。而低导电性不利于 ORR 过程中电子的传输, 增大了氧气还原阻力, 进而导致 MFC 产电性能的降低。

不同 Fe-N/C 比例阴极催化剂的比表面积如表 3 所示。随着氯化铁和三聚氰胺比例的增加, 炭黑比例的降低, 复合催化剂的比表面积逐渐减少。结合图 2 可以发现, Fe_3C 晶体尺寸约为 0.5~1 μm , 比表面积明显小于纳米级炭黑, 复合催化剂的比表面积主要由炭黑贡献。因此, 随着 Fe_3C 晶体的增加, 复合催化剂的比表面积逐渐减低, 而比表面积的降低

表 2 不同 Fe-N/C 比例阴极催化剂的电阻率
Table 2 Resistivity of cathode catalysts with different Fe-N/C ratios

Samples	Resistivity/($\Omega\cdot\text{cm}$)
0.2 : 1	1.46
1.4 : 1	1.02
2.6 : 1	1.44
3.0 : 1	2.31
4.0 : 1	4.45

表 3 不同 Fe-N/C 比例阴极催化剂的比表面积

Table 3 Surface areas of cathode catalysts with different Fe-N/C ratios

Samples	Carbon black	0.2 : 1	1.4 : 1	2.6 : 1
BET/($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	254	236	232	210

不利于氧气的吸附, 因而降低复合催化剂的氧还原性能。因此, 随着氯化铁和三聚氰胺比例的增加, 降低了比表面积和导电性, 从另一方面又限制了复合催化剂性能的提升。

2.5 Fe-N-C 阴极催化剂的氧还原性能(ORR)

选取 Fe-N/C 为 0.2 : 1、2.6 : 1 和 4.0 : 1 的催化剂进行旋转圆环圆盘测试, 测试结果如图 5 所示。复合催化剂在 2.6 : 1 比例处, 起始电位(Onset 电位)和极限电流优于其他比例催化剂, 表现出最优的氧还原性能。因此, 随着 Fe-N/C 比例的提高, 复合催

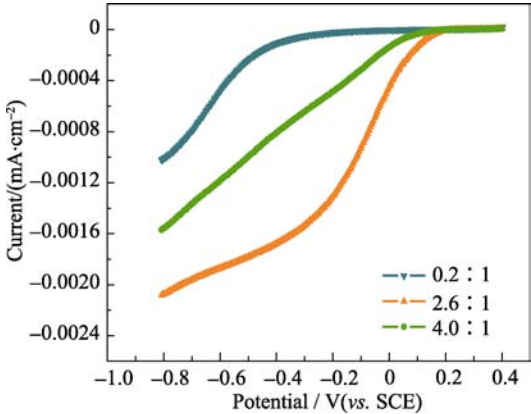


图 5 不同 Fe-N/C 比例催化剂 ORR 性能对比
Fig. 5 Oxygen reduction polarizations of cathode catalysts with different Fe-N/C ratios

化剂的氧还原性能呈现先升高后降低的趋势。

旋转圆环圆盘测试所得的 ORR 性能与 MFCs 的产电性能变化一致, 使用 Fe-N/C 为 2.6:1 复合催化剂的阴极性能最为优异, 这表明阴极催化剂的 ORR 性能是提高 MFCs 产电性能的重要影响因素。

综上所述, 纯炭黑由于缺少活性位点和催化剂, ORR 性能较差, 随着 Fe 和 N 元素的引入, 形成以炭黑为基体, 氮掺杂, 负载 Fe_3C 晶体的复合催化剂, ORR 性能明显提升, MFCs 的产电性能也随之提升。随着氯化铁和三聚氰胺比例的增加, 复合催化剂的比表面积和导电性逐渐下降, 从另一方面又限制了 ORR 性能的提升, 最终在 Fe-N/C 为 2.6:1 处, 呈现出最优的 ORR 性能, MFCs 获得最高输出功率密度。Fe-N/C 为 2.6:1 复合催化剂能够获得比商业 Pt/C 更优异的产电性能, 同时价格低廉, 具有明显的优势。

3 结论

通过共炭化制备的 Fe-N-C 复合催化剂, 当氯化铁和三聚氰胺与炭黑的质量比为 2.6:1 时, MFCs 的输出功率密度达到了 1395 mW/m^2 , 比普遍使用的 Pt/C 催化剂(876 mW/m^2)和 0.2:1 比例复合催化剂(340 mW/m^2)的产电性能分别提高了 59% 和 310%, 是一种较为高效的阴极催化剂。

通过添加氯化铁和三聚氰胺, 炭黑基体上形成了 Fe_3C 晶体, 同时掺入了吡啶氮和石墨氮, 这是提高复合催化剂 ORR 性能的关键因素。随着掺杂比例的提高, 复合催化剂的比表面逐渐下降, 电阻率提升至 $4.45 \Omega\cdot\text{cm}$, 从另一方面又限制了 ORR 反应的进行。

氯化铁、三聚氰胺和炭黑以一定比例共炭化制备的复合催化剂, 应用于 MFCs 的阴极, 表现出优异的氧还原性能, 并且成本低廉, 可应用于 MFCs 规模化生产。

参考文献:

- [1] XIE Y, MA Z, SONG H, *et al.* Melamine modified carbon felts anode with enhanced electrogenesis capacity toward microbial fuel cells. *J. Energy Chem.*, 2016, **26**(1): 81–86.
- [2] LOGAN B E, HAMELERS B, ROZENDAL R, *et al.* Microbial fuel cells: methodology and technology. *Environ. Sci. Technol.*, 2006, **40**(17): 5181–5192.
- [3] CHEN Z H. The performance of activated carbon treated with H_3PO_4 at 80°C in the air-cathode microbial fuel cell. *Chem. Eng. J.*, 2015, **259**: 820–826.
- [4] CHENG S, LIU H, LOGAN B E. Power densities using different cathode catalysts (Pt and CoTMPP) and polymer binders (nafion and PTFE) in single chamber microbial fuel cells. *Environ. Sci. Technol.*, 2006, **40**(1): 364–369.
- [5] LI X, HE H, REN L. Fabrication and characterization of the monolithic hydrophobic alumina aerogels. *J. Porous Mat.*, 2017, **24**(3): 679–683.
- [6] ZHAO X, CAO Y, LI H, *et al.* Sc promoted and aerogel confined Ni catalysts for coking-resistant dry reforming of methane. *RSC Adv.*, 2017, **7**(8): 4735–4745.
- [7] ZHANG L X, LIU C S, LI Z, *et al.* Manganese dioxide as an alternative cathodic catalyst to platinum in microbial fuel cells. *Biosens & Bioelectron.*, 2009, **24**(9): 2825–2829.
- [8] GENG D. High oxygen-reduction activity and durability of nitrogen-doped graphene. *Energy & Environmental Science*, 2011, **4**(3): 760–764.
- [9] YOU S, GONG X, WANG W, *et al.* Enhanced cathodic oxygen reduction and power production of microbial fuel cell based on noble-metal-free electrocatalyst derived from metal-organic frameworks. *Adv. Energy Mater.*, 2015, **6**(1): 1501497–1–9.
- [10] WATSON V J, NIETO D C, LOGAN B E. Influence of chemical and physical properties of activated carbon powders on oxygen reduction and microbial fuel cell performance. *Environ. Sci. Technol.*, 2013, **47**(12): 6704–6710.
- [11] JIANG W J, LIN G, LI L, *et al.* Understanding the high activity of Fe–N–C electrocatalysts in oxygen reduction: Fe/Fe₃C nanoparticles boost the activity of Fe–N_x. *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, **138**(10): 3570–3578.
- [12] GUO D, SHIBUYA R, AKIBA C, *et al.* Active sites of nitrogen-doped carbon materials for oxygen reduction reaction clarified using model catalysts. *Science*, 2016, **351**(6271): 361–365.
- [13] XIA B Y, YAN Y, LI N, *et al.* A metal–organic framework-derived bifunctional oxygen electrocatalyst. *Nature Energy*, 2016, **1**(1): 15006.
- [14] WEN Q, WANG S, YAN J, *et al.* Porous nitrogen-doped carbon nanosheet on graphene as metal-free catalyst for oxygen reduction reaction in air-cathode microbial fuel cells. *Bioelectrochemistry*, 2014, **95**(2): 23–28.
- [15] ZHANG B, WEN Z, CI S, *et al.* Synthesizing nitrogen-doped activated carbon and probing its active sites for oxygen reduction reaction in microbial fuel cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2014, **6**(10): 7464–7470.
- [16] XIA X, ZHANG F, ZHANG X, *et al.* Use of pyrolyzed iron ethylenediaminetetraacetic acid modified activated carbon as air-cathode catalyst in microbial fuel cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2013, **5**(16): 7862–7866.
- [17] CHENG S, LIU H, LOGAN B E. Increased power generation in a continuous flow MFC with advective flow through the porous anode and reduced electrode spacing. *Environ. Sci. Technol.*, 2006, **40**(7): 2426–2432.
- [18] LIU G, LI X, GANESAN P, *et al.* Development of non-precious metal oxygen reduction catalysts for PEM fuel cells based on N-doped ordered porous carbon. *Appl. Catal., B.*, 2009, **93**(1): 156–165.
- [19] LI S, HU Y, XU Q, *et al.* Iron- and nitrogen-functionalized graphene as a non-precious metal catalyst for enhanced oxygen reduction in an air-cathode microbial fuel cell. *J. Power Sources*, 2012, **213**(9): 265–269.