

短臂型空气阴极微生物燃料电池产电特性研究

郭坤^{1,2}, 李顶杰¹, 李浩然^{1*}, 杜竹玮¹

(1. 中国科学院过程工程研究所生化工程国家重点实验室, 北京 100190; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要: 用夹子将质子交换膜和载铂量为 0.2 mg/cm^2 碳纸固定在阳极室的短臂端口构成短臂型空气阴极微生物燃料电池. 利用污泥电池从厌氧消化污泥中富集产电菌于石墨棒表面, 循环伏安法检测发现这些微生物具有电化活性. 将富集好的石墨棒作为阳极用于短臂型空气阴极微生物燃料电池, 以醋酸钠为底物时该电池的最大功率密度为 738 mW/m^2 , 内阻为 280Ω , 开路电压为 741 mV . 连续向阳极室通氮气和去掉质子交换膜可分别将电池的最大功率密度提高到 745 mW/m^2 和 759 mW/m^2 , 当两者同时作用时最大功率密度可达到 922 mW/m^2 , 而这 3 种条件下电池的内阻仍保持在 280Ω 左右. 当底物浓度在 $12.62 \sim 100.96 \text{ mg/L}$ 、外电阻为 510Ω 时, 电池的最大输出电压和底物浓度之间存在明显的线性关系 ($R^2 = 0.99$). 当底物浓度高于 100.96 mg/L 时, 电池的最大输出电压不再增大并保持在 302 mV (外电阻为 510Ω). 然而, 电池的库仑效率则随着底物浓度的提高而提高, 从 31.83% 逐渐增大到 45.03% .

关键词: 微生物燃料电池; 空气阴极; 短臂; 功率密度; 库仑效率

中图分类号: X382 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)10-3082-07

Electricity Generation Using the Short-Arm Air-Cathode Microbial Fuel Cell

GUO Kun^{1,2}, LI Ding-jie¹, LI Hao-ran¹, DU Zhu-wei¹

(1. State Key Laboratory of Biochemical Engineering, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China; 2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: The short-arm air-cathode microbial fuel cell (ACMFC) was constructed using a clamp to fix the proton exchange membrane (PEM) and carbon paper with 0.5 mg/cm^2 onto the short-arm side of the anode chamber. Exoelectrogens on the surface of graphite rod were enriched by a sludge microbial fuel cell from the anaerobic digestion sludge. And the cyclic voltammetry result showed these microbes had electrochemical activities. Using the graphite rod covered by exoelectrogens as the anode and sodium acetate as the substrate, the short-arm ACMFC showed a maximal power density (P_m) of 738 mW/m^2 , internal resistance (R_i) of 280Ω and open circuit voltage (OCV) of 741 mV . Continuous sparging the anode chamber with nitrogen or removal of the proton exchange membrane enhance the P_m of the cell to 745 mW/m^2 and 759 mW/m^2 respectively. When both of the two measures were used together, the P_m reached up to 922 mW/m^2 . Under these three conditions the R_i of the cell was kept around 280Ω . When the substrate concentration was $12.62 \sim 100.96 \text{ mg/L}$ and external resistance was 510Ω , the maximal voltage of the cell and the substrate concentration showed an obvious linear relation ($R^2 = 0.99$). But when the concentration was above 100.96 mg/L , the maximal voltage stably kept around 302 mV (the external resistance was 510Ω). However, the Coulombic efficiency of the short-arm ACMFC gradually increased with the increase of the substrate concentration, from 31.83% to 45.03% .

Key words: microbial fuel cell (MFC); air-cathode; short-arm; power density; coulombic efficiency

微生物燃料电池 (microbial fuel cell, MFC) 是新兴起的一种利用微生物作为催化剂降解有机物将化学能转变为电能的装置^[1-3], 它为废水的资源化利用提供了新的思路, 有着十分广阔的应用前景^[4-9]. 空气阴极微生物燃料电池 (air-cathode microbial fuel cell, ACMFC) 可以省略阴极室而将阴极直接作为阳极室的一壁, 而且不需要曝气, 空气中的氧气可以直接传递给阴极, 不仅增大了反应器容积也提高了产电量, 而且可以省去曝气的能耗, 因此更具实际应用价值^[10-12]. ACMFC 的阴极通常采用燃料电池 (fuel cell, FC) 的膜电极, 即用热压的方法将膜和阴极材料压在一起构成膜电极^[13-15], 但由于 MFC 的膜容易被阳极微生物和金属离子污染, 虽然膜可以用酸处理清洗和再生, 但热压膜电极就不能这样处理, 因

此也就降低了膜电极使用效率和寿命. 不经过热压而直接将膜与阴极通过外力固定在一起的可拆卸的膜电极的产电特性还很少有研究. MFC 型 BOD 传感器为 BOD 的快速检测提供了一个方便有效的手段, 目前有关 MFC 型 BOD 传感器的研究多数采用的是传统双室 MFC, ACMFC 型 BOD 传感器的研究还很少见报道^[16-18].

本研究构建了一种阴极膜电极拆卸方便的短臂型 ACMFC, 考察以夹子固定方式将膜和载铂碳纸贴

收稿日期: 2008-11-21; 修订日期: 2009-01-19

基金项目: 国家自然科学基金项目 (20876160); 国家高技术研究发展计划 (863) 项目 (2007AA05Z158)

作者简介: 郭坤 (1986~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为微生物燃料电池, E-mail: guokun2004@126.com

* 通讯联系人, E-mail: hrli@home.ipe.ac.cn

(1), 公式中 R_{ext} 为外电阻(Ω), U_{MFC} 为外电阻两端的电压(V), A_{An} 和 A_{Cat} 分别为阳极和阴极的表面积(m^2), P_{An} 和 P_{Cat} 分别为用阳极面积和阴极面积标准化的功率密度(W/m^2). 因为该电池阳极较阴极的面积要大许多, 所以采用 P_{Cat} 来表示该电池的功率密度^[22]. 库仑效率是电池实验产电量与底物理论可产电量之比^[23], 用 $\text{CE}(\%)$ 表示, 其计算方法见公式 (2), U_i 为 t_i 时刻 ACMFC 输出电压(V), F 为法拉第常数($96\,485\text{ C}/\text{mol}$), b_{es} 为 1 mol 底物所对应的电子数, n_s 为加入的底物的摩尔数(mol), n 值取电压大于基线的点.

功率密度:

$$P_{\text{An}} = \frac{U_{\text{MFC}}^2}{A_{\text{An}} R_{\text{ext}}}; \quad P_{\text{Cat}} = \frac{U_{\text{MFC}}^2}{A_{\text{Cat}} R_{\text{ext}}} \tag{1}$$

库仑效率:

$$\text{CE} = \frac{\sum_1^n U_i t_i}{R_{\text{ext}} F b_{\text{es}} n_s} \times 100\% \tag{2}$$

2 结果与分析

2.1 石墨棒阳极表面产电菌的富集

外电阻为 $51\ \Omega$ 时, 污泥电池的输出电压随时间的变化如图 2 所示. 电池的输出电压在接种后 1.5 d 内以较快的速率逐渐上升至 20 mV 左右, 随后的 2 d 在 $20\sim 25\text{ mV}$ 之间波动上升, 在 3.5 d 后又以很快的速率增大至 30 mV , 4 d 以后电池电压在 30 mV 左右保持稳定. 将富集过的电极和未富集的电极对比, 可以明显地看出富集后电极表面有一层细菌生物膜. 可见, 采用此方法 4 d 左右就可以完成石墨棒表面产电菌的富集.

在电极的富集过程中, 外电压经过了 2 次快速的指数增长阶段而最终达到最大值, 而非经历一次

快速增长期就进入稳定期. 这可能是由于厌氧污泥中存在的产电菌菌群较复杂, 不同种类微生物尤其是产电菌在石墨棒电极上竞争性吸附所致. 同时还发现, 当电池进入稳定期电压的波动呈现明显的周期性, 周期大约为 24 h , 推测这可能是因为昼夜的温度或者光照条件的差别所致.

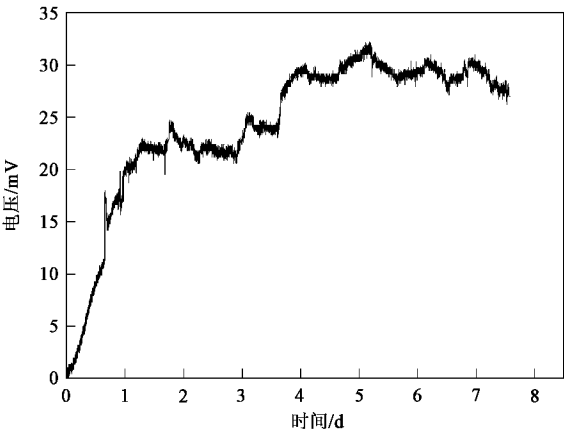


图 2 污泥电池输出电压与时间关系(外电阻为 $51\ \Omega$)

Fig.2 Relationship between the voltage and time at external resistance of $51\ \Omega$ in the sludge MFC

2.2 阳极表面微生物的电化学活性分析

用循环伏安法检测石墨棒表面附着的生物膜的电化学活性, 所得结果如图 3 所示. 从图 3(a)可以看出, 未附着生物膜的电极的 CV 曲线比较光滑看不到明显的氧化和还原峰. 从图 3(b)中可以看出, 富集有生物膜的电极的 CV 曲线则有几处明显的氧化还原峰, 首先以 $100\text{ mV}/\text{s}$ 的速率进行反向扫描, 电势从 1.0 V 逐渐下降至 -1.0 V , 在此过程中体系内发生还原反应, 在 0.7 V 和 -0.5 V 位置各有 1 个还原峰. 然后在相同的电势范围内以相同的扫描速率

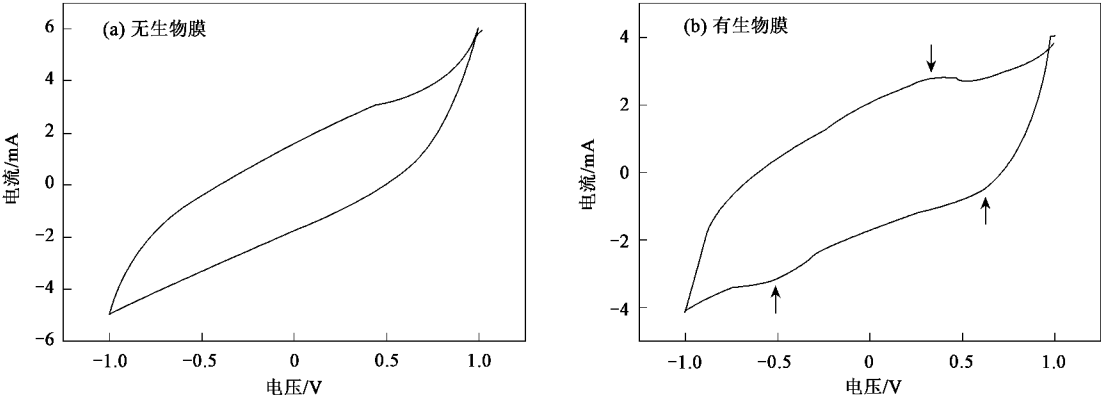


图 3 阳极 CV 扫描曲线

Fig.3 Cyclic voltammograms of the anode

进行正向扫描,此时体系内发生氧化反应,在 0.4 V 位置可得氧化峰。

由上述试验可知,电极表面富集的细菌具有良好的电化活性。在上述实验中,没有使用氧化还原介体,因此电子在微生物与电极间的传递可能是通过如下 2 种方式进行:细胞直接吸附在电极表面并将电子通过细胞外膜上的还原酶直接传递到电极^[24];细胞将其自身的某种代谢产物作为介体,通过该介体将电子传递至电极^[21]。

2.3 不同运行条件对短臂型 ACMFC 产电影响

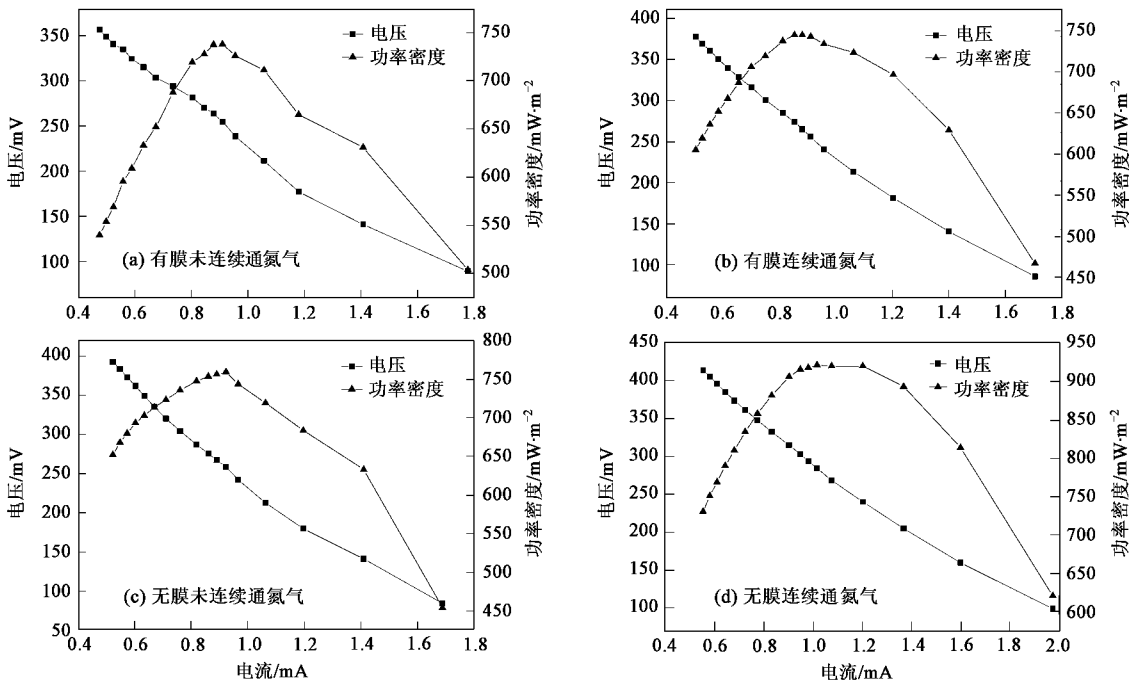


图 4 短臂型 ACMFC 输出电压和功率密度与电流强度的关系

Fig.4 Polarization curve and power density-current curve in the short-arm ACMFC

短臂型 ACMFC 在图(a)条件的最大功率密度为 738 mW/m²,图(b)条件为 745 mW/m²,图(c)条件为 759 mW/m²,图(d)条件为 922 mW/m².将(b)、(c)、(d)的最大功率密度分别与(a)比较可得:(b)比(a)高 7 mW/m²,(c)比(a)高 21 mW/m²,由此可见连续通氮气和去掉质子交换膜都可以增大电池的输出电压和功率密度,而前者对电池电压的增大效应比后者更加明显.而(d)的最大功率密度比(a)高 184 mW/m²,可见连续通氮气和去掉质子交换膜对电池电压增大的交互作用十分明显,这主要是因为两者共同加速了阳极生成质子到阴极的扩散,提高了阴极的电极电位,从而提高了输出电压。

将图 4(a)和图 4(b)分别与图 4(c)和图 4(d)相比可看出,无膜条件下的电压和功率密度要比有膜

在有膜未连续通氮气(a)、有膜连续通氮气(b)、无膜未连续通氮气(c)和无膜连续通氮气(d)的条件下分别检测短臂型 ACMFC 的产电性能.在 50 ~ 750 Ω 的范围内逐渐增大外电阻,进行产电试验.在条件 A 时断开外电路保持 12 h,阴阳极的电势差达到稳定,测得此时该 MFC 的开路电压为 741 mV.因为经初步试验确定该电池的内阻大约在 250 ~ 320 Ω 左右,故在这个区间电阻的变动步长为 20 Ω 或 30 Ω,而在此区间之外的步长均为 50 Ω.所得数据及分析结果见图 4。

的高,这一方面是因为无膜减小了质子因跨膜所带来的能量损失,另一方面是因为阴极附近的质子浓度增大从而增大了阴极的电极电势. Liu 等^[25]发现在无膜条件下虽然能够增大输出电压,但也增大额外的氧扩散到阳极从而导致电池库仑效率的降低.但是,试验观察到无膜 MFC 在运行一段时间后最大电压值明显下降,拆下阴极后发现微生物在催化层上生长,可见没有膜的保护阴极易受阳极微生物的污染而降低催化活性。

将图 4(a)和图 4(c)分别与图 4(b)和图 4(d)相比可看出,电池在通氮气时要比不通氮气时的产电性能好,电池的功率密度曲线曲率较小且十分圆滑,尤其是在较小外电阻时的外电压和功率密度增大了许多,这一方面是因为连续通入的氮气驱除了扩散

到阳极的氧从而保持了阳极良好的厌氧状态,另一方面氮气的通入起到了搅拌的作用加速了电池内物质的传递过程,从而有利于底物向微生物的扩散也有利于微生物代谢产生的质子向阴极的扩散.

根据电化学原理可知,电池输出功率最大值所对应的外电阻的大小和电池内阻相同,而在图(a)、(c)、(d)这3种条件下最大功率密度所对应的外电阻均为280Ω,虽然图(b)条件下是320Ω,但是280Ω时的功率密度与其相差很小,因此可认为短臂型ACMFC的内阻在为280Ω左右.另外,也可知膜的有无和是否通氮气对该电池的内阻影响不大,该电池的内阻主要是由阴阳极的距离、阳极液的离子强度、电池的构型以及阴阳极极化等造成的.

2.4 不同底物浓度对短臂型 ACMFC 产电影响

外电阻为510Ω的条件下,在12.62~126.20 mg/L 范围内改变阳极缓冲液中醋酸钠的浓度,短臂型 ACMFC 的最大输出电压、库仑效率与底物浓度的关系如图5、6所示.从图5中可以看出,底物加入后输出电压会很快增大到对应的最大值,然后缓慢减低形成一个拖尾峰.当醋酸钠的浓度在12.62~100.96 mg/L时,外电压的最大值随着底物浓度的增大逐渐增大直至达到302 mV.当醋酸钠的浓度在100.96~126.20 mg/L时,电池的最大输出电压不变,但是在最大值附近会稳定相对较长的时间.从图6可看出,当醋酸钠的浓度在12.62~100.96 mg/L时,最大输出电压和醋酸钠浓度具有十分明显的线性关系,线性方程为 $y = 2.90x + 10.52$, 线性决定系数 R^2 值可达0.99.显然该 ACMFC 的最大电压可以反映阳极液中的醋酸钠浓度,因此利用该 ACMFC 作为水体 BOD 快速测量传感器具有很大的潜力.

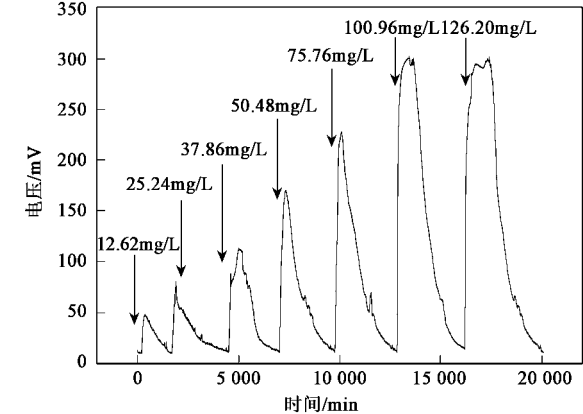


图5 短臂型 ACMFC 输出电压随底物浓度和时间变化(外电阻为510Ω)

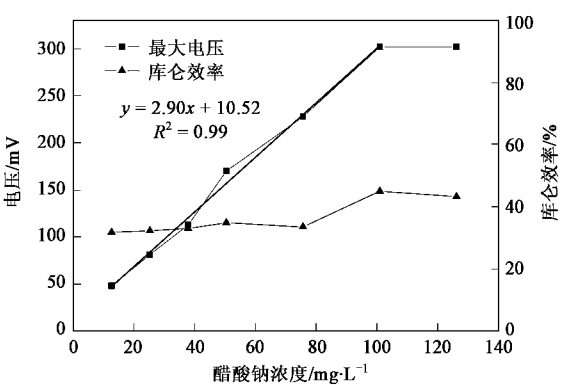


图6 短臂型 ACMFC 库仑效率和最大输出电压与底物浓度关系(外电阻为510Ω)

Fig.6 Maximal voltage and coulombic efficiency versus substrate concentration at external resistance of 510Ω in the short-arm ACMFC

从图6中还可以看出,电池的库仑效率随着醋酸钠的浓度的增大也有一定的增大,从31.83%逐渐增大到45.03%.这一方面是因为在低浓度条件下微生物更多地是将底物转化为自身代谢所必需的物质而非电能,当底物浓度增大时用于产电的底物比例会逐渐增多,进而库仑效率就逐渐增大;另一方面造成库仑较低的原因是有氧气扩散进入了阳极,而阳极氧在低底物浓度和高底物浓度的影响可以认为是一致的,但是电池在较高底物浓度下产生的电子较多,因此氧气对库仑效率的降低效应相对减小,从而提高了电池的库仑效率.

3 讨论

该短臂型 ACMFC 的功率密度较已报道的石墨刷阳极^[22]和“填充型”^[26] ACMFC 低,造成这种差距的2个可能原因是:①该短臂型 ACMFC 阴阳极间的距离较二者大许多,这就造成了电池内阻的增大;②该短臂型 ACMFC 阳极所使用的材料为石墨棒,仅表面一层可以用来附着微生物,而石墨刷和填充的阳极可提供微生物的附着的表面积会大许多.因此,可以通过改变阳极材料、增大阳极表面积和缩短阴阳极距离来提高该短臂型 ACMFC 的功率密度.

该短臂型 ACMFC 所使用的阴极膜电极没有经过热压,只是通过夹子将膜和载铂碳纸固定起来,当膜运行一段时间污染后,可以方便地拆卸和清洗,提高了电极的效率和使用时间.试验取得了良好的结果,说明非热压膜也可用于 MFC,在一定程度上比热压膜更适合于 MFC.通氮气可以提高短臂型 ACMFC 的产电能力,一方面是驱除了阳极室的溶解氧,更重要的是加速了阳极室物质的传递,说明短臂

Fig.5 Output voltage versus substrate concentration and time at external resistance of 510Ω in the short-arm ACMFC

的存在不利于质子的传递,同时也证明了阴极的催化能力是可以满足催化需求的.这也暗示该短臂型 ACMFC 的一个重要改进方向是改变电池结构来促进传质.

已有很多研究表明 PEM 对于 ACMFC 并不是必须的^[12, 25, 27],本研究结果也表明了短期内无膜条件下短臂型 ACMFC 的输出电压比有膜更高,但是试验也观察到无膜 MFC 会随着运行时间的变长产电能力有很明显的降低,这主要是由于无膜条件下便于质子向阴极的扩散,但同时无膜也使阴极催化层容易被阳极液和微生物污染而逐渐降低催化活性. Kim 等^[28]研究表明一定孔径的超滤膜也可以应用于 MFC 中,因此可以采用超滤膜来替代 PEM 用于短臂型 ACMFC 中,这样不仅可以降低成本也能减少氧气的扩散和保护阴极的作用.

MFC 型 BOD 传感器通常是在较低的底物浓度时用最大电压来表征 BOD 量,在较高的底物浓度时用产电量来表征 BOD 量.底物加入后,MFC 会很快达到最大电压,然后缓慢的降低为零,因此通过最大电压法表征 BOD 量更方便快捷. Kim 等^[20]报道的双室 MFC 型 BOD 传感器底物 BOD 浓度 < 25 mg/L 时,最大电压与 BOD 浓度成正比.而该短臂型 ACMFC,线性范围的上限为 100.96 mg/L,因此该短臂型 ACMFC 具有很好的 BOD 传感器开发价值.针对来源不同的污水,可以利用本研究所用到的污泥电池来富集相应的产电微生物,进而利用该短臂型 ACMFC 实现对不同污水 BOD 的快速检测.

4 结论

(1)利用污泥电池从厌氧污泥中富集产电菌到石墨棒上,将其用于短臂型 ACMFC,醋酸钠为底物时该电池的最大功率密度为 738 mW/m²,内阻为 280 Ω,开路电压为 741 mV.

(2)连续向阳极室通氮气、去掉质子交换膜和两者共同作用时分别将该短臂型 ACMFC 的最大功率密度提高到 745、759 和 922 mW/m²,但对电池内阻影响不大.

(3)当外电阻为 510 Ω、醋酸钠浓度在 12.62 ~ 100.96 mg/L 时,短臂型 ACMFC 的最大输出电压和底物浓度线性关系明显 ($R^2 = 0.9935$).当醋酸钠的浓度 > 100.9 mg/L 时,最大输出电压保持在 302 mV 左右,不随底物浓度增大而增大.

(4)当醋酸钠浓度从 12.62 mg/L 增大到 126.20 mg/L 时,短臂型 ACMFC 的库仑效率从 31.83% 逐渐

增大到 45.03%.

参考文献:

- [1] Logan B E. Extracting hydrogen electricity from renewable resources [J]. Environ Sci Technol, 2004, **38**(9): 160-167.
- [2] Lovley D R. Bug juice: harvesting electricity with microorganisms [J]. Nat Rev Microbiol, 2006, **4**(7): 497-508.
- [3] Rabaey K, Verstraete W. Microbial fuel cells: novel biotechnology for energy generation [J]. Trends Biotechnol, 2005, **23**(6): 291-298.
- [4] Liu H, Ramnarayanan R, Logan B E. Production of electricity during wastewater treatment using a single chamber microbial fuel cell [J]. Environ Sci Technol, 2004, **38**(7): 2281-2285.
- [5] Huang L, Logan B E. Electricity generation and treatment of paper recycling wastewater using a microbial fuel cell [J]. Appl Microbiol Biotechnol, 2008, **80**(2): 349-355.
- [6] Feng Y, Wang X, Logan B E, et al. Brewery wastewater treatment using air-cathode microbial fuel cells [J]. Appl Microbiol Biotechnol, 2008, **78**(5): 873-880.
- [7] 顾荷炎,张兴旺,李中坚,等.微生物燃料电池协同处理含氯酚废水[J].科学通报,2007, **52**(24): 3448-3451.
- [8] Rozendal R A, Hamelers H V, Rabaey K, et al. Towards practical implementation of bioelectrochemical wastewater treatment [J]. Trends Biotechnol, 2008, **26**(8): 450-459.
- [9] 尤世界,赵庆良,姜璐秋.废水同步生物处理与生物燃料电池发电研究[J].环境科学,2006, **27**(9): 1786-1790.
- [10] Ishii S, Watanabe K, Yabuki S, et al. Comparison of electrode reduction activities of *Geobacter sulfurreducens* and an enriched consortium in an air-cathode microbial fuel cell [J]. Appl Environ Microbiol, 2008, **74**(23): 7348-7355.
- [11] He Z, Huang Y, Manohar A K, et al. Effect of electrolyte pH on the rate of the anodic and cathodic reactions in an air-cathode microbial fuel cell [J]. Bioelectrochemistry, 2008, **74**(1): 78-82.
- [12] Zhang J N, Zhao Q L, You S J, et al. Continuous electricity production from leachate in a novel upflow air-cathode membrane-free microbial fuel cell [J]. Water Sci Technol, 2008, **57**(7): 1017-1021.
- [13] Logan B E, Hamelers B, Rozendal R, et al. Microbial fuel cells: Methodology and technology [J]. Environ Sci Technol, 2006, **40**(17): 5181-5192.
- [14] Cheng S, Liu H, Logan B E. Increased performance of single-chamber microbial fuel cells using an improved cathode structure [J]. Electrochem Commun, 2006, **8**(3): 489-494.
- [15] 曹效鑫,梁鹏,黄霞. "三合一"微生物燃料电池的产电特性研究[J].环境科学学报,2006, **26**(8): 1252-1257.
- [16] Hyunsoo M, Chang I S, Jang J K, et al. On-line monitoring of low biochemical oxygen demand through continuous operation of a mediator-less microbial fuel cell [J]. J Microbiol Biotechnol, 2005, **25**(1): 192-196.
- [17] Kumlanghan A, Liu J, Thavarungkul P, et al. Microbial fuel cell-based biosensor for fast analysis of biodegradable organic matter [J]. Biosens Bioelectron, 2007, **22**(12): 2939-2944.

- [18] Kim M, Hyun M S, Gadd G M, *et al.* A novel biomonitoring system using microbial fuel cells [J]. *J Environ Monit*, 2007, **9**(12): 1323-1328.
- [19] Kieft T L, Fredrickson J K, Onstott T C, *et al.* Dissimilatory reduction of Fe(III) and other electron acceptors by a *Thermus* isolate [J]. *Appl Environ Microbiol*, 1999, **65**(3): 1214-1221.
- [20] Kim B H, Park H S, Kim H J, *et al.* Enrichment of microbial community generating electricity using a fuel-cell-type electrochemical cell [J]. *Appl Microbiol Biotechnol*, 2004, **63**(6): 672-681.
- [21] Rabaey K, Boon N, Siciliano S D, *et al.* Biofuel cells select for microbial consortia that self-mediate electron transfer [J]. *Appl Environ Microbiol*, 2004, **70**(9): 5373-5382.
- [22] Logan B E, Cheng S, Watson V, *et al.* Graphite fiber brush anodes for increased power production in air-cathode microbial fuel cells [J]. *Environ Sci Technol*, 2007, **41**(9): 3341-3346.
- [23] 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 [J]. *Environ Sci Technol*, 2006, **40**(7): 2426-2432.
- [24] Bond D R, Lovley D R. Electricity production by *Geobacter sulfurreducens* attached to electrodes [J]. *Appl Environ Microbiol*, 2003, **69**(3): 1548-1555.
- [25] Liu H, Logan B E. Electricity generation using an air-cathode single chamber microbial fuel cell in the presence and absence of a proton exchange membrane [J]. *Environ Sci Technol*, 2004, **38**(14): 4040-4046.
- [26] 梁鹏, 范明志, 曹效鑫, 等. 填料型微生物燃料电池产电特性的研究[J]. *环境科学*, 2008, **29**(2): 512-517.
- [27] Liu H, Cheng S, Huang L P, *et al.* Scale-up of membrane-free single-chamber microbial fuel cells [J]. *J Power Sources*, 2008, **179**(1): 274-279.
- [28] Kim J R, Cheng S, Oh S, *et al.* Power generation using different cation, anion, and ultrafiltration Membranes in microbial fuel cells [J]. *Environ Sci Technol*, 2007, **41**(3): 1004-1009.