

2019-12-28

Hydrogen Production of Microbial Electrolysis Cell Using Scrap Metal Net as Cathode and the Analysis of Microbial Community Structure in Anode

Hong-yan DAI

Department of Environmental Science and Engineering, Taiyuan College, Taiyuan 030032, China,;
daihongyan12@sina.com

Hui-min YANG

Xian LIU

Xiu-li SONG

Zhen-hai LIANG

Recommended Citation

Hong-yan DAI, Hui-min YANG, Xian LIU, Xiu-li SONG, Zhen-hai LIANG. Hydrogen Production of Microbial Electrolysis Cell Using Scrap Metal Net as Cathode and the Analysis of Microbial Community Structure in Anode[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2019 , 25(6): 773-780.

DOI: 10.13208/j.electrochem.181010

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol25/iss6/15>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

DOI: 10.13208/j.electrochem.181010

Artical ID:1006-3471(2019)06-0773-08

Cite this: *J. Electrochem.* 2019, 25(6): 773-780

Http://electrochem.xmu.edu.cn

废旧金属网阴极微生物电解池产氢性能及 阳极微生物群落结构分析

代红艳^{1*}, 杨慧敏², 刘 究³, 宋秀丽³, 梁镇海²

(1. 太原学院环境科学与工程系, 山西 太原 030032; 2. 太原理工大学化学化工学院, 山西 太原 030024;

3. 太原师范学院化学系, 山西 太原 030031)

摘要: 为寻找质优价廉的析氢催化剂, 本研究以废旧金属网为单室微生物电解池(MEC)阴极, 在不同外加电压下考察其制氢性能. 同时利用 16S rDNA 扩增测序技术分析原接种污泥、MFC 和 MEC 阳极微生物的菌落特点. 实验结果表明, 随着外加电压的增大, MEC 产生的最大电流密度和周期运行时间分别呈现增大和缩短的趋势. 外加 0.7 V 电压时, 废旧金属网阴极 MEC 的氢气产率和电能回收率分别达到 $0.330 \pm 0.012 \text{ m}^3 \text{ H}_2 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ 和 $177.0 \pm 5.6\%$, 远高于 0.5 V 时的数值, 与 0.9 V 时相差不大. 废旧金属网阴极 MEC 的产氢能力可以和 Pt/C 阴极 MEC 相媲美, 且具有良好的运行稳定性. 16S rDNA 扩增测序结果显示培养环境对微生物的富集与淘汰有很大影响. 在外加电场环境中 MEC 阳极的优势菌落地杆菌属(*Geobacter*)得到很大程度富集, 相对丰度高达 79.4% 以上.

关键词: 废旧金属网; 微生物电解池; 产氢性能; 16S rDNA 扩增测序

中图分类号: O646

文献标识码: A

氢气是一种最理想的清洁能源, 但传统的制氢技术仍然依靠不可再生的化石能源, 面临着原料枯竭、成本增高、能耗增大、伴随多种污染的问题. 微生物电解池(microbial electrolysis cell, MEC)是一种利用微生物分解废水中的有机物而制氢的新技术^[1], 仅需很小的外加电压($\geq 0.14 \text{ V}$)即可产氢, 此外其反应条件温和、原料来源广泛, 能够在处理有机物的同时产氢, 具有绿色、环保、节能等特点, 发展前景非常广阔.

影响 MEC 产氢的因素很多, 其中阴极析氢催化剂^[2]和阳极微生物^[3]是两个关键因素. 铂和铂的合金是公认的最佳阴极析氢催化剂, 但其高昂的价格和稀有性限制了它的大规模应用^[4]. 寻找催化性能好、电化学稳定性高、寿命长、价格便宜、来源广泛的析氢催化剂对 MEC 产氢技术能否实现大规模应用至关重要.

迄今为止, 人们研究了很多非贵金属阴极催化剂, 如不锈钢^[5-6]、镍及镍合金^[7-8]、 MoS_2 ^[9]、 $\text{MoS}_2/\text{石墨烯}$ ^[10]、 $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{石墨烯}$ ^[11]、碳化钨^[12]、碳/铁基纳米

催化剂^[13]等. 这些阴极具有不错的析氢催化效果, 价格也比铂便宜, 但仍然是 MEC 中最昂贵的部分.

本研究致力于构建一个具有成本效益的 MEC, 阴极材料选用从破筛子上拆下来的废旧金属网(破筛子来自于本地废品回收站). 这些材料价格极低, 将其用作 MEC 阴极, 不仅可以大幅降低 MEC 制作成本, 还可以为这类废品的回收再利用提供一条新的途径, 具有很好的环保效益. MEC 的阳极微生物分解有机物产生电子、质子和二氧化碳, 电子通过外电路达到阴极, 在外加电压的辅助下与质子结合生成氢气. MFC 中的成熟阳极通常可用做 MEC 的阳极, 但因生活环境有异, MEC 与 MFC 的阳极微生物菌群也有所差别.

本研究选取从废品回收站得来的废旧金属网做 MEC 的阴极, 通过 MEC 电流密度和产氢效果考察其催化活性及长期运行稳定性. 另外, 通过 16S rDNA 扩增测序技术分析原接种污泥、MFC 阳极和 MEC 阳极微生物的多样性变化, 讨论生活环境对微生物种群的影响.

收稿日期: 2018-10-15, 修订日期: 2018-11-19 * 通讯作者, Tel: (86-351)8378164, E-mail: daihongyan12@sina.com

国家自然科学基金项目(No. 51703151)、山西省自然科学基金项目(No. 201601D011023)和山西省高等学校科技创新计划项目(No. 2019L1006)资助

1 试验材料与方法

1.1 装置及材料

本文采用单室瓶型 MEC,有效容积为 80 mL. 阳极为已经在 MFC 中驯化成熟的以碳毡为基体的微生物阳极($2 \times 4 \times 1 \text{ cm}^3$). 阴极为从破筛子上拆下的废旧金属网(面积 $2 \times 4 \text{ cm}^2$, SEM 照片见支撑材料图 S1), 经 EDS 测定主要成分为 Fe 69.1%, Cr 17.5%, Ni 8.5%, C 4.3%, Si 0.6%(图 S₂, 表 S1). 金属网网线直径 120 ~ 150 μm , 孔径 450 ~ 525 μm . 实验前, 将废旧金属网先依次用 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 和 HCl 溶液浸泡 20 min, 然后用无水乙醇超声处理 10 min 后备用. 阳极与阴极之间相距 1.5 cm, 用包皮铜导线将阳极、阴极和外加电源连成回路.

1.2 MEC 的运行

在 MEC 中注入 20 mL 已经在微生物燃料电池(microbial fuel cell, MFC)中驯化好的细菌悬液, 然后加入 50 mL 人工废水. 该废水中含有 $1.8 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaAc $\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (有机碳源)、 $0.13 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KCl、 $0.31 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NH_4Cl 、20 mL 微量元素液以及 $100 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的磷酸缓冲溶液. 在室温下同时运行 9 组 MEC, 分 3 组平行实验, 分别外加 0.5 V、0.7 V 和 0.9 V 电压. 实验以批次运行方式运行. 当 MEC 电流低于 0.5 mA 时, 更换 50 mL 人工废水, 并曝 N_2 15 min 驱赶其中的氧气, 以营造严格厌氧环境. 为了防止产甲烷菌的生长, 将阳极从 MEC 中取出, 在空气中暴露 20 min. 所有实验数据均为平行实验的平均值.

1.3 测量与分析

废旧金属网的电化学性能用线性扫描来表征. 利用电化学工作站 (Princeton Applied Research, USA) 对其进行线性扫描, 扫描范围为 $-0.9 \sim 0 \text{ V}$, 扫描速率为 $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. 采用三电极体系, 废旧金属网电极为工作电极, 铂棒电极为对电极, 饱和甘汞电极为参比电极, 电解液为实验中配置的人工废水. MEC 电流用万用表(UNI-T 803)监测, 每隔 0.5 h 记录一次. 用排水法测量 MEC 产生的气体体积. 气体成分和乙酸根浓度用气相色谱仪(6890NT, Agilent Inc., USA)检测. MEC 的库仑效率、氢气回收率(包括整体氢气回收率和阴极氢气回收率)、氢气产率、能量回收率(包括电能回收率和整体能量回收率)的计算参照支撑材料. 原接种污泥、MFC 阳极和 MEC 阳极微生物的 16S rDNA 扩增测序分

析委托生工生物工程(上海)股份有限公司进行, 引物为 V3-V4 通用引物:

341F 引物: CCCTACACGACGCTCTTCCGATCTG (barcode)CCTACGGGNGGCWGCAG;

805R 引物: GACTGGAGTTCCTTGGCACCCGA-GAATTCCAGACTACHVGGGTATCTAATCC.

利用电化学工作站对 MFC 阳极和 MEC 阳极进行循环伏安扫描, 扫描的参数参照支撑材料.

2 结果与讨论

2.1 废旧金属网阴极的电化学性能

为了考察废旧金属网阴极的电化学性能, 采用线性扫描法对其进行测试分析. 为了对比, 作者对载铂碳纸(Pt/C, Pt 负载量 $0.5 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$, 面积 $2 \times 4 \text{ cm}^2$)和空白碳纸电极(面积 $2 \times 4 \text{ cm}^2$)也进行了线性扫描. 结果如图 1 所示. 在线性扫描中, 电流响应越大, 说明电极的催化活性越好. 从图中可以看出, 在 $-0.9 \sim -0.8 \text{ V}$ 范围内, 废旧金属网电极的电流响应比 Pt/C 电极的略低, 但在 $-0.8 \sim -0.3 \text{ V}$ 范围内, 它的电流响应比 Pt/C 电极的大, 且远大于空白碳纸电极. 另外, 如图显示, 废旧金属网电极的析氢过电位比 Pt/C 小. 这些都说明废旧金属网电极具有较好的析氢催化活性.

2.2 废旧金属网阴极 MEC 产氢性能

在 MFC 中驯化成熟的碳毡阳极为阳极、废旧金属网为阴极组装单室 MEC, 外接 0.5 V、0.7 V 和 0.9 V 电压, 记录 MEC 产生的电流(图 2). 与 Li 等^[4]的单室 MEC 电流变化趋势相同, 在接通电源后所有 MEC 的电流密度都呈现先快速上升、稳定一段时间后迅速下降的变化趋势. 更换营养液后, 又呈现相同的周期性趋势. 但由于外加电压不同, MEC 产生的最大电流密度和每个周期运行的时间有所不同. 随着外加电压的增大, MEC 的最大电流密度和周期运行时间分别呈现增大和缩短的趋势. 当外加 0.5 V 电压时, MEC 的最大电流密度为 $5.35 \pm 0.038 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ (相对于阴极几何面积), 周期运行时间为 33 h. 外加电压增至 0.7 V 时, MEC 的最大电流密度增至 $9.125 \pm 0.25 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$, 比 0.5 V 增加了 70.6%, 周期运行时间缩短为 30 h. 外加电压进一步增加至 0.9 V, MEC 的最大电流密度和运行时间分别为 $13.413 \pm 0.25 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ (比 0.7 V 增加了 47.0%) 和 22 h. 结果表明增大外加电压不仅可以提高体系中电子传递速率, 同时可以缩短底物处理周期. 这一结果与 Wang 等的实验结果相同^[5]. 在 MEC 中,

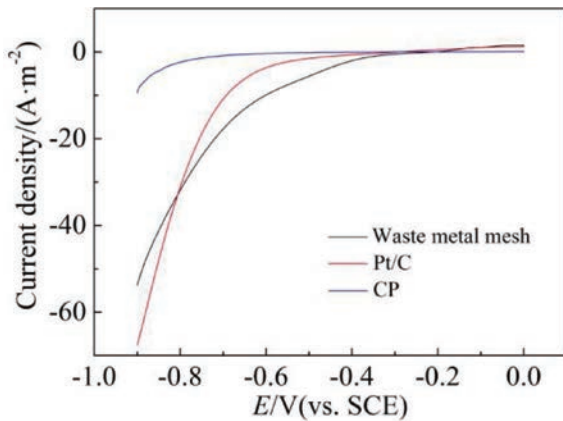


图 1 废旧金属网、Pt/C 和空白碳纸电极的线性扫描图 (电流密度相对于电极几何面积)

Fig. 1 LSV curves of the waste metal mesh, Pt/C and CP (The current densities were relative to the geometric area of electrodes.)

H_2 的产生是阳极微生物产生的电子在阴极表面的电化学反应. 提高外加电压可以提高电子在体系中的传递速率, 从而表现为电流的峰值随外加电压的增大而增大. 同时, 由于阳极微生物产生的电子被迅速传递到阴极, 刺激了微生物的活性, 使其新陈代谢加快, 以便于产生更多的电子来满足传递的需要. 这可能是造成底物降解速率加快的原因.

利用排水法收集 MEC 每个周期产生的气体. 气体的成分用气相色谱仪进行测定, 结果如图 3 所示. 从图中可以看出, 外加电压对 MEC 的产气性能有很大影响. 在 0.5 V 外加电压下, MEC 每个周期产生的气体为 15.7 ± 1.6 mL, 其中 H_2 含量为 $63.7 \pm 1.1\%$; 电压增至 0.7 V 时, MEC 气体产生量增至 50.5 ± 2.4 mL, 增幅高达 221.7%, H_2 所占比例也有较大程度的提高 ($71.8 \pm 2.3\%$); 电压进一步提高至 0.9 V, MEC 产生的气体量为 55.0 ± 2.8 mL, 比 0.7V 时增加了 8.9%, H_2 含量为 $72.2 \pm 1.8\%$, 与 0.7 V 时相当. 这一结果说明在较低外加电压条件下 (≤ 0.7 V), 提高电压有利于 MEC 产氢, 在较高外加电压下 (0.7 ~ 0.9 V), 提高电压对 MEC 产氢性能影响不大. 这一结果与 Wang 等^[15]所得结论相似. 外加电压对 CH_4 的产生量也有一定的影响, 在较低外加电压 (0.5 V) 下, 产生的气体 CH_4 中的含量较高 ($9.2 \pm 0.9\%$), 而在较高外加电压 (0.7 V 和 0.9 V) 下, CH_4 的含量较少 (分别为 $4.1 \pm 1.0\%$ 和 $4.3 \pm 1.1\%$). 以上结果表明, 可以通过提高外加电压的方

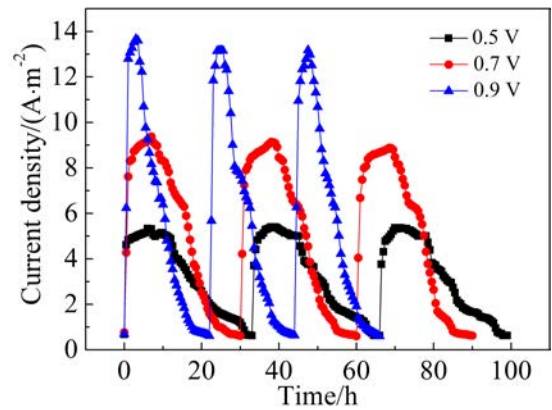


图 2 废旧金属网阴极 MEC 的电流密度 (相对于阴极几何面积)

Fig. 2 Current density (based on geometric area of cathode) as a function of time for the waste metal mesh cathode MEC at different external voltages

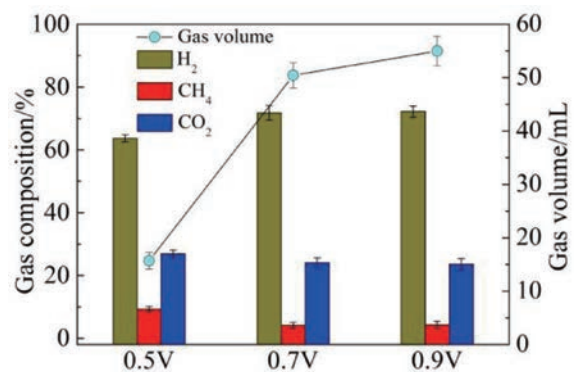


图 3 废旧金属网阴极 MEC 不同外加电压下的产气量和气体成分

Fig. 3 Gas production and gas composition for the waste metal mesh cathode MEC at different external voltages

式控制生成气体中 CH_4 的含量.

每个运行周期结束后, 用气相色谱检测人工废水中乙酸根浓度. 结果显示, 乙酸根浓度极低, 几乎检测不到. 因此可以认为经过一个周期的分解, 乙酸根被微生物消耗殆尽. 通过计算得出不同外加电压下 MEC 的库仑效率 (R_{CE})、氢气回收率 (整体氢气回收率 R_{H_2} 和阴极氢气回收率 R_{cat})、氢气产率 (Q_{H_2})、能量回收率 (包括电能回收率 η_E 和整体能量回收率 η) 等, 结果列于表 1.

从表 1 中可以看出, 在 0.5 V 电压下, MEC 的 R_{CE} 、 R_{H_2} 、 R_{cat} 、 Q_{H_2} 、 η_E 和 η 均远低于 0.7 V 和 0.9 V

下的数值,说明在 0.5 V 外加电压下 MEC 的产氢性能不佳.在 0.7 V 和 0.9 V 外加电压下,MEC 的 Q_{H_2} 几乎相同,但因为 0.7 V 下的 RCE 高于 0.9 V 的,所以使得 R_{H_2} 、 R_{cat} 、 η_E 和 η 低于后者.与载铂碳纸(Pt/C,Pt 负载量 $0.5 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$)阴极和 MoS_2 /石墨烯阴极相比^[10],在相同的外加电压下(0.7 V),废旧金属网阴极 MEC 的 Q_{H_2} 为 $0.330\pm 0.012 \text{ m}^3\text{H}_2\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$,略低于 MoS_2 /石墨烯阴极的 Q_{H_2} ($0.424\pm 0.041 \text{ m}^3\text{H}_2\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$),基本与 Pt/C 阴极的 Q_{H_2} 相同($0.377\pm 0.052 \text{ m}^3\text{H}_2\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$).其 R_{H_2} 、 R_{cat} 、 Q_{H_2} 、 η_E 和 η 略低于 MoS_2 /石墨烯和 Pt/C 阴极,但其 η_E 和 η 比 MoS_2 ^[9] 阴极(分别为 $123\pm 7\%$ 和 $57\pm 3\%$)高.经过 2 个月的实验,废旧金属网阴极 MEC 的产氢性能稳定,说明其运行稳定性较好.利用废旧金属网做 MEC 阴极最大的优势是价格便宜.本研究中使用的废旧金属网来自于废品收购站,几乎没有成本,使得 MEC 的造价大幅下降.另外还为废旧金属的回收再利用提供了一条新途径,符合当今环保要求.

2.3 生物多样性分析

16S rDNA 扩增测序是一种通过对微生物的总 DNA 进行高通量测序,来分析微生物种群结构、基因功能活性、微生物之间相互协作关系以及微生物与环境之间关系的新技术.该技术具有检测速度快、通量高、灵敏度高、准确性高^[16]、价格低廉^[17]等优点.很多研究者利用 16S rDNA 扩增测序技术分析 MFC 阳极或 MEC 阳极中微生物的群落结构^[18-19].为了研究培养环境对微生物种群的影响,本文采用 16S rDNA 扩增测序技术对接种污泥(AAS)、MFC 和 MEC 阳极生物膜(分别用 MFC 和 MEC 表示)进行检测分析.

通过检测,从 AAS、MFC 阳极和 MEC 阳极三个样本中检出可用于分析的高质量序列分别有 12830、7658 和 10483 条,平均长度分别为 417.9 bps、417.9 bps 和 422.3 bps.在 97% 的相似水平下,3 个样本各有 2469、760 和 671 个操作分类单元

(operational taxonomic units, OTUs).作者通过对测序序列进行随机抽样,以抽到的序列数与它们所能代表 OTUs 的数目构建稀释曲线(rarefaction curve)(图 4).图中曲线越平坦,说明测序数据量合理,更多的数据量只会产生少量新的 OTUs;反之曲线越陡峭,说明继续测序还可能产生较多新的 OTUs^[20].从图中可以看出,MEC 的稀释曲线最平坦,说明 MEC 阳极的 OTUs 最集中,而 AAS 最陡峭,说明没有经过驯化的原接种微生物种类繁多.

作者对样本进行 Alpha 多样性分析(表 2),以此来反映微生物群落的丰度和多样性.表中 ACE 和 Chao1 是群落分布丰度评价指数,表示测序量达到饱和时能获得的最大物种数量.AAS 的 ACE 和 Chao1 最大,MEC 阳极的最小.Shannon 是群落多样性指数之一,Shannon 值越大,说明群落多样性越高.在三个样本中,AAS 的 Shannon 指数最大,说明它的群落多样性最高.经过在 MFC 中产电培养后,微生物的多样性有所下降.进一步在外加电场条件下培养,微生物的多样性继续下降.以上数据说明经过特殊环境驯化后,微生物种类大大减少,许多杂菌消失了,一些优势菌得到富集.Coverage 是各样本文库的覆盖率,其数值越高,则样本中序列没有被测出的概率越低.该指数实际反映了本次测序结果是否代表样本的真实情况^[20].MFC 阳极和 MEC 阳极的 Coverage 分别为 0.96 和 0.94,说明本次测序结果可以代表样本的真实情况;AAS 的 Coverage 稍低,进一步说明 AAS 中某些微生物种群数量稀少.

基于 RDP classifier 分类法,将每个样本的 OTUs 进行物种分类,然后根据分类学分析结果,统计在各个分类层级水平上每个样本的群落组成.图 5 是 3 个样本在门水平、纲水平和属水平上的系统分类图.

在门分类水平上,AAS、MFC 阳极和 MEC 阳极微生物分别属于 26、21 和 18 个门.从图 5A 中

表 1 不同外加电压下 MEC 的氢气产生和能量效率

Tab. 1 Hydrogen generation and energy efficiency of MEC at different external voltages

Voltage	$R_{CE}/\%$	$R_{H_2}/\%$	$R_{cat}/\%$	$Q_{H_2}/(\text{m}^3\text{H}_2\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1})$	$\eta_E/\%$	$\eta/\%$
0.5 V	59.8 ± 0.6	15.2 ± 0.6	25.4 ± 0.7	0.091 ± 0.004	120.7 ± 4.4	25.3 ± 1.1
0.7 V	86.1 ± 1.0	55.0 ± 1.4	64.1 ± 1.6	0.330 ± 0.012	177.0 ± 5.6	61.7 ± 2.6
0.9 V	71.0 ± 1.0	60.3 ± 1.2	85.0 ± 1.3	0.361 ± 0.010	183.5 ± 3.5	66.5 ± 1.9

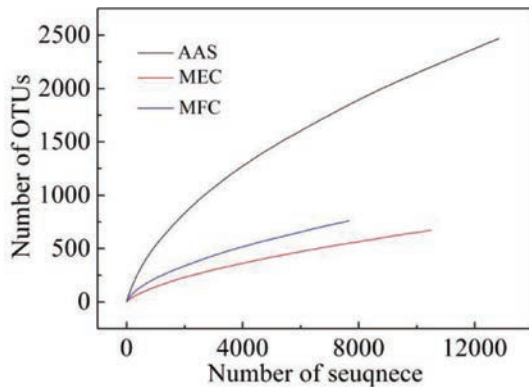


图 4 AAS、MFC、MEC 样品的稀释曲线图(97%的相似水平)

Fig. 4 Rarefaction curves of AAS, MFC and MEC samples (similar level of 97%)

可以看出, AAS、MFC 阳极和 MEC 阳极的优势菌均为变形杆菌门(*Proteobacteria*), 在三个样本中所占比例均超过 55%。*Proteobacteria* 在 AAS 和 MFC 中所占比例相仿(分别为 57.6% 和 55.1%), 说明微生物营养基质的改变不是 *Proteobacteria* 富集的决定性因素, 这一变化趋势与孙彩玉所得结论相同^[21]。MEC 阳极微生物中 *Proteobacteria* 所占比例高达 88.1%, 远高于其在 AAS 和 MFC 中的比例。由于 MFC 和 MEC 阳极微生物的生活环境的唯一区别是 MEC 中有外加电场, 由此可知 *Proteobacteria* 更加适应外加电场的环境。厚壁菌门(*Firmicutes*)微生物是 MFC 中主要的产电菌之一^[22-23]。在此实验中, *Firmicutes* 在 MFC 阳极微生物中比例高达 25.08%, 是 MFC 中居于第二位的优势菌, 远高于其在 AAS 中所占比例 (3.0%)。*Firmicutes* 能够将电子传递给电极, 这是该菌能够在 MFC 阳极生物膜中选择性富集的主要原因^[18]。*Firmicutes* 在 MEC 阳极生物膜中占 4.4%, 低于其在 MFC 中的比例, 说明外加电场不利于 *Firmicutes* 的富集。

图 5B 是 3 个样本的纲水平系统分类图,

AAS、MFC 阳极和 MEC 阳极微生物分别属于 46、37 和 29 个纲。从图中可以看出 3 个样本的优势纲菌有很大不同。AAS 中占比例最大的是 β -变形菌纲 (*Betaproteobacteria*), 比例占 29.6%。*Betaproteobacteria* 纲的细菌一大部分是好氧菌, 还有一部分兼性厌氧菌。在 MFC 和 MEC 严格厌氧环境中, 好氧菌的生长被限制, 只有兼性厌氧菌能够生长, 所以在 MFC 和 MEC 中, *Betaproteobacteria* 所占比例下降至 2.8% 和 2.5%。MFC 阳极中的最大优势菌纲为 γ -变形菌纲 (*Gammaproteobacteria*), 比例占至 41.4%, 高于其在 AAS 中的比例 (8.8%), 说明单纯的乙酸营养源有利于它的富集。但 *Gammaproteobacteria* 在 MEC 中的比例只有 1.5%, 说明外加电场对 *Gammaproteobacteria* 的生长不利。MEC 阳极中的最大优势菌为 δ -变形菌纲 (*Deltaproteobacteria*), 比例高达 80.2%, 表明厌氧的外加电场环境有利于 *Deltaproteobacteria* 的生长繁殖。

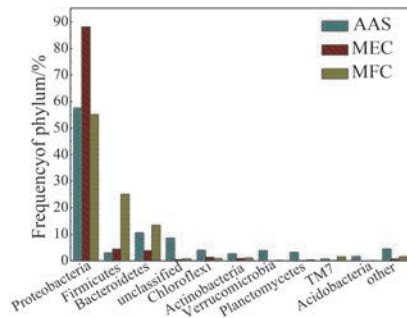
通过属水平系统分类图(图 5C)可进一步了解微生物群落功能。3 个样本共有 472 个属(AAS、MFC 和 MEC 分别有 377、245 和 214 个属), 其中相对丰度超过 2% 的有 10 个属。MEC 的最大优势菌属是地杆菌属 (*Geobacter*), 比例占至 79.4%, 而它在 MFC 和 AAS 中分别占 3.6% 和 0.7%。*Geobacter* 是著名的产电菌, 在 MFC 和 MEC 中被广泛报道^[24-25]。在本实验中, *Geobacter* 在 MEC 中得到极大的富集, 说明它非常适应这种厌氧的电场环境。MFC 中居于前两位的优势菌属分别为气单胞菌属 (*Aeromonas*) 和厌氧醋菌属 (*Acetoanaerobium*), 比例分别占至 30.8% 和 14.7%。*Aeromonas* 在 AAS 和 MEC 中的比例只有 0.22% 和 0.14%, *Acetoanaerobium* 在 AAS 和 MEC 中的比例也只有 0.16% 和 1.14%, 说明 *Aeromonas* 和 *Acetoanaerobium* 适应产电的厌氧环境, 但不适应电场环境。通过对 MFC 和 MEC 阳极进行循环伏安扫描 (支撑材料图 S3), 发现在 -0.5 ~ 0.4 V 扫描范围内, 两者的

表 2 微生物群落的物种丰度和多样性(97%的相似水平)

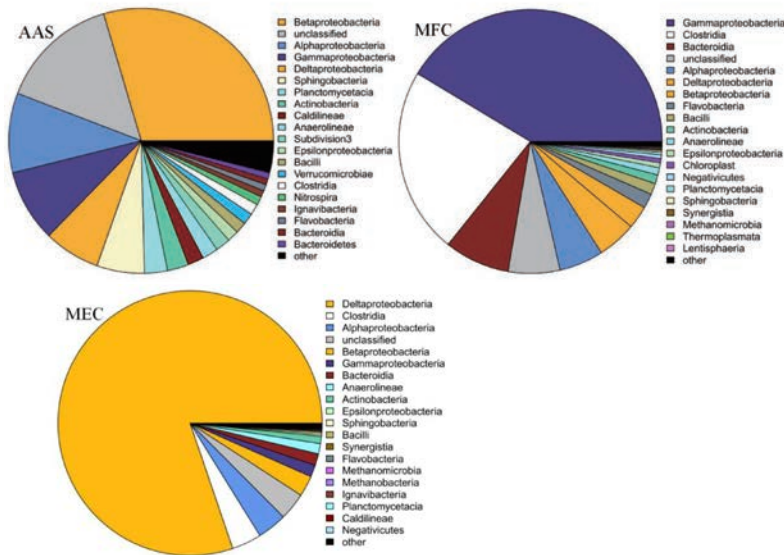
Tab. 2 Species abundance and diversity of microbial community (similar level of 97%)

Sample ID	Sequence	OTU	ACE	Chao1	Shannon	Coverage
AAS	12830	2469	7974.93	5856.86	6.63	0.89
MFC	7658	760	3110.40	2037.47	4.14	0.96
MEC	10483	671	2579.75	1616.31	2.22	0.94

A Bacterial phyla



B Bacterial classes



C Bacterial genera

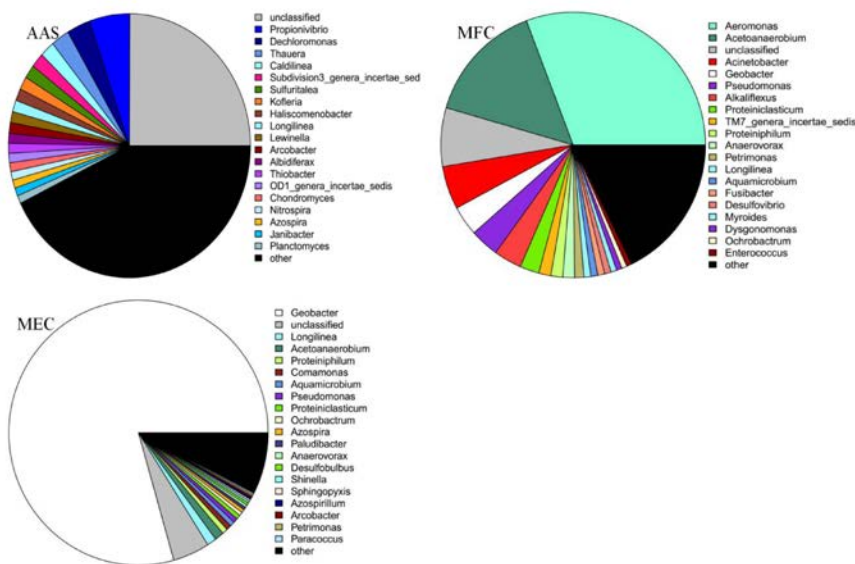


图 5 16S rDNA 扩增测序在细菌的门(A)、纲(B)、属(C)水平上的系统分类(除已在图中列出的门、纲、属和未分类微生物外,其余微生物统归为 other)

Fig. 5 Taxonomic classification of 16S rDNA amplicon sequencing at the phyla (A), class (B) and genus (C) levels of bacteria (In addition to the phylum, class, genus and unclassified microorganisms listed in the figures, all other microorganisms were classified as others)

氧化峰和还原峰出现的位置不同. 造成这种现象的原因可能是 MFC 和 MEC 阳极的优势菌种类不同, 而它们具有不同氧化还原电位的胞外膜电子传递体^[26]. AAS 中最大的优势菌属 *Propionivibrio* (5.42%) 在 MFC 和 MEC 中均只有 0.1%, 说明这个菌属不适用产电和产氢环境, 逐渐在驯化过程中被淘汰. AAS、MFC 和 MEC 中未被分类的菌属分别为 24.9%、7.1% 和 4.6%, 说明经过驯化很多未知的杂菌被淘汰.

3 结论

本研究利用废旧金属网做 MEC 的阴极, 考察其在 0.5 V、0.7 V 和 0.9 V 外加电压下的制氢性能及长期运行稳定性, 并利用 16S rDNA 扩增测序技术分析 AAS、MFC 和 MEC 阳极微生物的多样性. 实验结果表明, 随着外加电压的增大, MEC 的最大电流密度和周期运行时间分别呈现增大和缩短的趋势; 在 0.5 V、0.7 V 和 0.9 V 电压下的产气量分别为 15.7 ± 1.6 mL、 50.5 ± 2.4 mL 和 55.0 ± 2.8 mL, 0.7 V 和 0.9 V 下的 R_{CE} 、 R_{H_2} 、 R_{cat} 、 Q_{H_2} 、 η_E 和 η 相差不大, 但远高于 0.5 V 下的数值. 在 0.7 V 外加电压下, 废旧金属网阴极 MEC 的产氢性能可以与 Pt/C 阴极相媲美. 因此, 废旧金属网是一种析氢催化性能和稳定性良好、价格低廉的阴极材料, 适于实际应用. 16S rDNA 扩增测序结果显示培养环境对微生物的富集与淘汰有很大影响. 经过产电和产氢环境的培养, MFC 和 MEC 阳极微生物的多样性有所下降, 优势菌群得到极大程度富集. MEC 阳极微生物中地杆菌属 (*Geobacter*) 的相对丰度高达 79.4% 以上, 说明这种厌氧的电场环境非常适合 *Geobacter* 的生长.

参考文献(References):

- [1] Logan B E, Call D, Cheng S, et al. Microbial electrolysis cells for high yield hydrogen gas production from organic matter[J]. *Environmental Science and Technology*, 2008, 42(23): 8630-8640.
- [2] Kundu A, Sahu J N, Redzwan G, et al. An overview of cathode material and catalysts suitable for generating hydrogen in microbial electrolysis cell[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, 38(4): 1745-1757.
- [3] Wang A J, Liu W Z, Ren N Q, et al. Key factors affecting microbial anode potential in a microbial electrolysis cell for H_2 production[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, 35(24): 13481-13487.
- [4] Freguia S, Rabaey K, Yuan Z, et al. Non-catalyzed cathodic oxygen reduction at graphite granules in microbial fuel cells[J]. *Electrochimica Acta*, 2007, 53: 598-603.
- [5] Selembo P A, Merrill M D, Logan B E. The use of stainless steel and nickel alloys as low-cost cathodes in microbial electrolysis cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2009, 190(2): 271-278.
- [6] Su M, Wei L L, Qiu Z Z, et al. Hydrogen production in single chamber microbial electrolysis cells with stainless steel fiber felt cathodes[J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 301: 29-34.
- [7] Lu L, Hou D X, Fang Y F, et al. Nickel based catalysts for highly efficient H_2 evolution from wastewater in microbial electrolysis cells[J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 206: 381-387.
- [8] Cai W W, Liu W Z, Han J L, et al. Enhanced hydrogen production in microbial electrolysis cell with 3D self-assembly nickel foam-graphene cathode[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2016, 80: 118-122.
- [9] Tokash J C, Logan B E. Electrochemical evaluation of molybdenum disulfide as a catalyst for hydrogen evolution in microbial electrolysis cells[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, 36(16): 9439-9445.
- [10] Dai H Y(代红艳), Yang H M(杨慧敏), Liu X(刘宪), et al. Preparation and electrochemical evaluation of MoS_2 /graphene as a catalyst for hydrogen evolution in microbial electrolysis cell[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报)*, 2018, 39(2): 351-358.
- [11] Dai H Y, Yang H M, Liu X, et al. Electrochemical evaluation of nano- $Mg(OH)_2$ /graphene as a catalyst for hydrogen evolution in microbial electrolysis cell[J]. *Fuel*, 2016, 174: 251-256.
- [12] Harnisch F, Sievers G, Schroder U. Tungsten carbide as electrocatalyst for the hydrogen evolution reaction in pH neutral electrolyte solutions[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, 89: 455-458.
- [13] Xiao L, Wen Z H, Ci S Q, et al. Carbon/iron-based nanorod catalysts for hydrogen production in microbial electrolysis cells[J]. *Nano Energy*, 2012, 1(5): 751-756.
- [14] Li F J, Liu W F, Sun Y, et al. Enhancing hydrogen production with Ni-P coated nickel foam as cathode catalyst in single chamber microbial electrolysis cells[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42(6): 3641-3646.
- [15] Wang A J, Liu W Z, Cheng S A, et al. Source of methane and methods to control its formation in single chamber microbial electrolysis cells[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009, 34(9): 3653-3658.
- [16] Sun R(孙睿). Hydrogen and methane production from

- excess sludge in MEC and the analysis of microbial structure[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2015.
- [17] Wang X C(王兴春), Yang Z R(杨致荣), Wang M(王敏), et al. High throughput sequencing technology and its application[J]. Chinese Journal of Bioengineering(中国生物工程杂志), 2012, 32(1): 109-114.
- [18] Lu L, Xing D F, Ren N Q. Pyrosequencing reveals highly diverse microbial communities in microbial electrolysis cells involved in enhanced H₂ production from waste activated sludge[J]. Water Research, 2012, 46(7): 2425-2434.
- [19] Wang K, Sheng Y X, Cao H B, et al. Impact of applied current on sulfate-rich wastewater treatment and microbial biodiversity in the cathode chamber of microbial electrolysis cell (MEC) reactor[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 307: 150-158.
- [20] Dai H Y(代红艳). Preparation and energy generation of cathodic electron acceptors and catalysts in bio-electrochemical system[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2017.
- [21] Sun C Y(孙彩玉). The performance of BES using wastewater treatment with energy recovery and analysis of microbial structure[D]. Harbin: Northeast Forestry University, 2016.
- [22] Wrighton K C, Agbo P, Warnecke F, et al. A novel ecological role of the Firmicutes identified in thermophilic microbial fuel cell[J]. ISME Journal, 2008, 2(11): 1146-1156.
- [23] Quan X C, Quan Y P, Tao K. Effect of anode aeration on the performance and microbial community of an air-cathode microbial fuel cell[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 210: 150-156.
- [24] Logan B E. Exoelectrogenic bacteria that power microbial fuel cells[J]. Nature Reviews Microbiology, 2009, 7(5): 375-381.
- [25] Laura Rago L, Yolanda Ruiz Y, Baeza J A, et al. Microbial community analysis in a long-term membrane-less microbial electrolysis cell with hydrogen and methane production[J]. Bioelectrochemistry, 2015, 106: 359-368.
- [26] Wu B G(吴保国). Bioanode extracellular electron transfer and mechanism of enhanced current production from phenol[D]. Guangdong: South China University of Technology, 2015.

Hydrogen Production of Microbial Electrolysis Cell Using Scrap Metal Net as Cathode and the Analysis of Microbial Community Structure in Anode

DAI Hong-yan^{1*}, YANG Hui-min², LIU Xian³, SONG Xiu-li³, LIANG Zhen-hai²

(1. Department of Environmental Science and Engineering, Taiyuan College, Taiyuan 030032, China; 2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China; 3. Department of Chemistry, Taiyuan Normal University, Taiyuan 030031, China)

Abstract: In order to find high quality and low price hydrogen catalyst, a scrap metal net was used as single-chamber microbial electrolytic cell (MEC) cathode, and its hydrogen production performance was investigated at different applied voltages. Meanwhile, the microbial community structures of original aerobic activated sludge, MFC and MEC anode microbes were analyzed by 16S rDNA amplicon sequencing technology. As the applied voltage increased, the maximum current density was increased and the running time was shortened. At an applied voltage of 0.7 V, the hydrogen production and electrical energy efficiency obtained with scrap metal mesh cathode MEC were, respectively, $0.330 \pm 0.012 \text{ m}^3 \text{H}_2 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ and $177.0 \pm 5.6\%$, which were much higher than those at 0.5 V, but similar to those at 0.9V. The performance of waste metal mesh cathode MEC was comparable to that of Pt/C cathode MEC, and had good durability. The results of 16S rDNA amplicon sequencing showed that the culture environment had a great influence on the enrichment and elimination of microorganisms. *Geobacter*, the dominant bacterium of MEC anode, was extremely enriched in the applied electric field environment with a relative abundance of more than 79.4%.

Key words: scrap metal net; microbial electrolytic cell; hydrogen-producing performance; 16S rDNA amplicon sequencing