

微生物电解产氢新技术研究现状与进展

陈小粉^{1,2}, 柳娴^{1,2}, 李小明^{1,2,3*}, 杨麒^{1,2}, 曾光明^{1,2}, 王冬波^{1,2}, 郑晓^{1,2}

(1. 湖南大学环境科学与工程学院, 湖南 长沙 410082;

2. 环境生物与控制教育部重点实验室(湖南大学), 湖南 长沙 410082; 3. 广西大学环境学院, 广西 南宁 530004)

摘要:微生物电解产氢是在微生物燃料电池的基础上发展而来的一种新的有潜力的产氢技术。将原有的微生物燃料电池进行适当改装,使其处于厌氧环境中,另外再加一个外加电压,从而使电池的阴极反应变成电子与质子的反应,产生氢气。微生物电解产氢技术的外加电压远低于电解水产氢技术所需的电压,产氢效率也比微生物发酵产氢高,且能将有机物彻底氧化,极大地提高了能源利用率。目前,国外已有研究将该技术应用于城市生活污水、养猪废水等,实现了废水的资源化利用。文章简述了微生物电解产氢的机理,归纳了其系统构成,并结合该技术在微生物、阳极、阴极和膜等方面的发展现状对其应用前景及发展方向进行了探讨。

关键词:微生物电解; 产氢; 系统构成

中图分类号:X172 文献标志码:A doi:10.3969/j.issn.1003-6504.2010.09.018 文章编号:1003-6504(2010)09-0082-04

Current Status and Prospects in Hydrogen Production with Microbial Electrolysis Cells

CHEN Xiao-fen^{1,2}, LIU Xian^{1,2}, LI Xiao-ming^{1,2,3*}, YANG Qi^{1,2}, ZENG Guang-ming^{1,2},
WANG Dong-bo^{1,2}, ZHENG Yao^{1,2}

(1.College of Environmental Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China; 2.Key Laboratory of Environmental Biology and Pollution Control(Hunan University), Ministry of Education, Changsha 410082, China;
3. School of Environment, Guangxi University, Nanning 530004, China)

Abstract: Producing hydrogen with microbial electrolysis cells is a new technology, which has been developed on the basis of microbial fuel cells. Hydrogen could be generated on cathode from the reaction of electrons and protons while the microbial fuel cell was modified to anaerobic condition and an external voltage was applied. The applied voltage in this technology was lower than that in water electrolysis and hydrogen production rate was higher than fermentative, furthermore, the organics could be completely oxidized. At present, the technology has been used for domestic wastewater and swine wastewater at abroad. The principles and system constitutions of microbial electrolysis cells were summarized. Combined with its current status on microbes, anode, cathode and membrane, the perspectives of this technology were also discussed.

Key words: microbial electrolysis cells; hydrogen production; system constitution

氢气的热值高,燃烧反应速度快,释放能量后产生水且可再生,被公认为一种清洁绿色能源。目前,制取氢气的方法有很多种,化学制氢^[1]、电解水制氢^[2]、生物制氢^[3-5]等。其中化学制氢多是通过天然气、石油等化合物的重整制得,是目前世界上应用最广泛的制氢方式。电解水制氢是一种完全清洁的制氢方式,但其耗能量较大,在现场制氢方面受到一定的限制。生物制氢是以有机废物为原料,通过微生物发酵产氢,但发酵产氢不能使有机物彻底氧化,产氢率较低。以葡

萄糖发酵产氢为例,目前发酵技术的最大产率是2~3molH₂/mol葡萄糖(理论上1mol葡萄糖彻底氧化可产生的氢气量为12mol),其余的能量仍主要以乙酸和丁酸的形式存在于有机废物中。以上方法或反应条件要求严格,耗能高或反应不完全,不能充分利用资源。

Logan等在微生物燃料电池(MFC)的基础上发现了一种新的产氢方法,微生物电解(MEC)产氢。微生物燃料电池(MFC)是在微生物的催化作用下,将有机物转化为无机物并释放电能的过程。在MFC系统

收稿日期:2010-01-08;修回 2010-03-17

基金项目:教育部新世纪优秀人才支持计划(NCET-04-0770);国际科技合作重点项目(2004DFA06200)

作者简介:陈小粉(1986-),女,硕士研究生,研究方向为水处理及污泥资源化技术,(手机)15116270134(电子信箱)xf-chen87@163.com;*通讯作者,(手机)13807311454,(电子信箱)xmli@hnu.cn。

中, 微生物氧化有机物释放出 CO_2 和质子到溶液中, 产生的电子则到达电极表面^[6]。电子通过外电路到达阴极, 质子通过电解液扩散至阴极, 形成电流。在阴极, 电子和质子与氧气反应生成水。若将 MFC 进行改装, 使其保持厌氧条件, 再加一个外加电压, 使阴极反应变成电子与质子反应而产生 H_2 , 这便成了微生物电解产氢反应, 可简称 MECs^[7] 见图 1。MEC 产氢所需外加电压比电解水低 (水电解产氢理论电压 1.23 V^[8], MEC 所需理论电压为 0.14V^[9-10], 也有文献报道是 0.11V^[11]), 产氢效率比微生物发酵产氢高, 并能将有机物彻底氧化^[12]。由于 MFC 在阳极材料、产电反应等方面与 MEC 相似, 而 MFC 已有多年的发展历程, 且在多方面已经很成熟, 为 MEC 的发展应用奠定了很好的基础。目前国内很少有人研究微生物电解产氢, 也没有相关的文献报道, 本文就 MEC 的产氢机理、系统构成及其研究进展和应用前景作简单介绍。

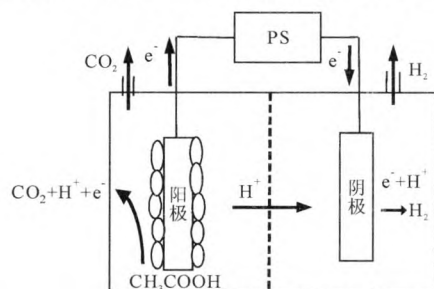
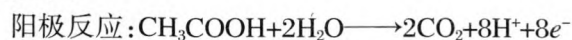


图1 微生物电解产氢 (MECs) 原理示意图
Fig.1 Schematic of Microbial electrolysis cells for hydrogen production

1 MEC 产氢机理及系统构成

1.1 MEC 产氢机理

微生物电解产氢是在一个外加电压下, 以微生物为催化剂将有机物转化为无机物, 并产生氢气的过程。以醋酸 ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$) 作底物为例, 描述 MEC 产氢反应原理如下:



在阳极, 电化学活性微生物氧化有机物产生碳酸盐、质子和电子。产生的电子通过直接接触或电子介体输送至电极表面, 再经外电路传输至阴极表面。质子在溶液中通过膜 (有些无膜) 移至阴极表面与电子发生反应, 生成 H_2 。

pH=7 时, 阴极产氢反应所需的最低电势为 -410 mV (NHE), 阳极 1mol 醋酸氧化产生的平衡电势为 -300mV。因此, 理论上只需加 110mV (410-300mV) 的外加电压即可实现以醋酸为底物的 MEC 产氢。

1.2 MEC 系统构成

1.2.1 微生物

MEC 中起主要作用的微生物被称为产电微生物 (electricigens), 是随着微生物燃料电池的发展而产生的新概念。Electricigens 能够在厌氧条件下氧化有机物生成 CO_2 , 然后把氧化过程中产生的电子通过电子传递链传递到电极上, 产生电流, 同时在电子传递中能够获得能量支持自身的生长繁殖^[13]。目前, MEC 产电微生物的富集培养都是通过预先运行 MFC 实现的。

1.2.2 阳极

阳极的主要作用是微生物提供附着生长场所, 并将电子顺利地传递到电路中。因此, 阳极材料不但要适合微生物生长, 而且应具有良好的导电性能。MFC 的阳极反应与 MEC 相同, 因此 MFC 中的阳极材料也可用于 MEC。已有文献中常用的阳极材料包括碳布^[11,14]、石墨毡^[9-10]、石墨纤维刷^[15-16]、碳纤维刷^[17]、碳纸^[14,18]等。

1.2.3 阴极

MEC 的产氢反应是在阴极上发生, 而普通碳电极的析氢反应是很慢的, 需要很高的超电势。通常是通过附着贵金属 Pt 作为催化剂来降低析氢电位, Pt 的附着量一般为 0.5mg/cm²。Tartakovsky^[9] 以价格相对便宜的 Pd 代替部分 Pt, 取得了较好的催化性能。A286 不锈钢和镍也可用作阴极析氢催化剂^[19]。另有研究发现微生物可以代替贵金属, 催化阴极析氢反应, 称之为生物阴极 (biocathode)^[20]。

1.2.4 膜

微生物催化电解中, 膜的主要作用是隔开阳极室和阴极室, 以保证阴极上产生的氢气纯度。如果没有膜, 阴极产生的氢气可能会被阳极室微生物新陈代谢作用产生的气体, 如 CO_2 、 CH_4 、 H_2S 等所污染。MEC 系统中大多采用阳离子交换膜 (CEM) Nafion 117^[10-11], 也有采用阴离子交换膜 (AEM)^[21]。另有研究实现了单室无膜的 MEC 产氢。

1.2.5 气体收集系统

在发酵或厌氧消化产气中有不少气体收集方法, 主要包括间歇气体释放法和连续气体释放法, 这些方法同样可应用于 MEC 系统中氢气的收集^[12]。其气体量计算方法也与之前的相同, 在此不再作介绍。

1.2.6 电压供给系统

MEC 需要一个外加电压提供能量才得以进行产氢。外压的供给设备有两种: 电源装置和稳压器。电源装置是将其正极与 MEC 阳极相连, 负极与阴极相连, 这种装置可以自动调节连接到 MEC 中的实际电压。稳压器是先设定正极电势, 然后将工作电极连接到阳极, 反电极和参比电极接到阴极。该装置可以控制阳

极或阴极电势或设定特定的电流,因此可用于考察阴极、阳极反应,但其价格昂贵。Sun^[22]设计了 MFC- MEC 耦合装置,以 MFC 所产的电能为供给电压,促进 MEC 产氢,实现了能量的自给。MEC 的输入电压是通过调节电路中的电阻负荷来改变的,且多个 MFC 的串联可以有效地增加供给电压。

2 MECs 产氢研究进展

2.1 微生物方面研究进展

MFCs 中微生物群落分析表明产电微生物的种类是多样的^[23-24]。已有的文献报导中,MEC 产氢都是由运行 MFC 培养富集微生物转换而来,故 MEC 中微生物的种类跟 MFC 相似。但 MEC 是在封闭条件下,即严格厌氧环境中运行,而 MFC 的阴极大部分为空气阴极,难免有部分氧气扩散至阳极,从而限制阳极严格厌氧微生物的生长,因此 MEC 和 MFC 中的微生物种类又会存在一定的差别。Chae^[25]MFC 产电和 MEC 产氢中细菌群落分析表明,相对于 MFC,MEC 中微生物种类的多样性明显下降。同时也发现,MFCs 菌落必要组成部分 *Geobacter-like*,在 MEC 产氢中也发挥着重要作用。Liu^[11]在 MEC 产氢阶段从阳极生物膜上富集分离出 *Pseudomonas sp.*和 *Shewanella sp.*菌。在其它 MEC 中还发现 *Pelobacter* 以及 *S. oneidensis* 等。

还有一类微生物是人们在研究 MEC 产氢中所不希望出现的,即产甲烷菌。MEC 电解产氢过程中产电微生物的生命代谢活动会产生 CO₂,嗜氢产甲烷菌会利用反应器里的 H₂ 和 CO₂ 产生 CH₄,因而降低氢气产率。Wang^[26]研究表明甲烷的产生主要与电路中的电流大小和嗜氢产甲烷菌的存在有关,而与嗜乙酸产甲烷菌无关。因此可以通过增加电路中的电压(≥0.6V)和减短周期时间降低气相中的甲烷浓度。Hu^[18]在更换介质溶液时将阴极暴露于空气 15min,发现即使在第五批中,仍能使甲烷含量低于 1%;而低 pH 值(pH=5.8)、预先煮沸阳极都不能完全抑制产甲烷菌的活性。因此,将阴极暴露于空气还是比较有效的方法,在很多 MEC 系统中都是在每个周期运行结束后将电极暴露于空气的方法来抑制甲烷菌的生长。

2.2 阳极方面研究进展

阳极的改进主要体现在增强其导电性能,以增加电路中的电流密度。有些研究为增加电流密度向阳极室中加入石墨粒,然后将碳棒插入石墨粒中间作为电子收集器^[21]。Ditziget al^[14]在以生活污水为底物的 MEC 实验中,阳极室石墨粒的加入使阳极表面积增加至 1041cm²,产氢过程中电流密度增加,得到的最大库伦效率和氢气回收率分别为 26%(E_{ap}=0.41V) 和 42%

(E_{ap}=0.5V)。

MFC 研究表明氨预处理碳布阳极可以增加电极的表面电荷,从而提高 MFC 产电性能,同时还能降低反应器的驯化时间^[27]。已有 MEC 产氢实验采用氨预处理阳极的方法,并且取得了较好的效果^[16,21]。通过预处理可增强生物阳极性能,但由于不同实验研究中反应器、微生物以及操作条件不同,预处理方法及效果也不一样的,有待于深入研究。

2.3 阴极方面研究进展

理论上,阴极产氢反应是阳极的四个数量级^[28]。Rozendal^[10]产氢研究表明,MEC 性能在很大程度上受阴极的低效反应所限制。研究中电流密度 0.5A/m²下,阴极过电势为 0.28V,生物阳极的过电势为 0.04V。因此,阴极的性能有很大的改进空间。

已有 MEC 研究多是采用 Pt 等贵金属,但 Pt 等金属的价格昂贵,且废水中的某些物质(如硫化物)会使其产生不可逆中毒,于是出现了微生物阴极。即向反应器接种微生物以后,先进行醋酸-氢氧化电解反应,运行一段时间后将两电极颠倒,使原来富集有微生物的阳极变为生物阴极,进行产氢。Rozendal^[20]首次使用生物阴极催化产氢,在阴极电势-0.7V 下得到了 1.2A/m² 的电流密度,是对照电极的 3.6 倍(0.3A/m²),产氢速率和产氢效率分别为 0.63m³H₂/m³ 阴极溶液体积/d 和 49%。之后 Jeremiasse^[30]在相同阴极电势下得到更高的电流密度 1.9A/m² 和 3.3A/m²(两个相同的反应器)。这证明了微生物阴极代替贵金属催化剂的可行性,进一步的工作是催化阴极产氢微生物的鉴定及其中电子传递机理的研究,以优化阴极反应并降低启动时间。

最新有研究分别采用不锈钢和镍作阴极,实现了非贵金属阴极的催化析氢^[29]。若在其表面通过电沉积附着一层氧化镍,可使阴极氢气回收率达 52%,总能量回收率达 48%,产氢速率达到 0.76m³/(m³·d)(E_{ap}=0.6V)。然而随着时间变化,氧化镍层的机械稳定性会降低,阴极效率随之降低。因此,提高氧化镍镀层的稳定性对这种价廉高效阴极催化剂的广泛应用具有重要意义。

2.4 膜方面研究进展

MECs 文献报道中大多是使用阳离子交换膜(CEM)Nafion 117^[10-11]。而关于双室 MFC 的报道指出 Na⁺、K⁺、NH₄⁺、Ca²⁺、Mg²⁺等阳离子会优先质子通过 CEM^[30]。Liu^[11]在以醋酸为底物的双室 MEC 产氢过程中也发现其它阳离子会与质子竞争通过膜而造成降低氢气回收率。此外,由于 MEC 在阴极室发生的反应是 2H⁺+2e⁻→H₂,大量的质子被消耗,而非质子阳离子

的优先通过 CEM, 会使质子得不到及时补充, 导致阴极室 pH 值的升高。根据能斯特方程, 阴极室和阳极室每相差一个 pH 单位, 会造成系统 0.06V 的电压损失^[20]。

为消除其它阳离子的竞争影响, 有研究以阴离子交换膜 (AEM) 代替阳离子交换膜应用于 MEC^[21]。Rozendal^[20]进行了 CEM 和 AEM 在单室 MEC 中的性能比较, 结果表明 AEM 膜两边的 pH 梯度较小 (AEM: $\Delta\text{pH}=4.4$; CEM: $\Delta\text{pH}=6.4$)。

膜的存在也有一定的负面影响, 一是增加成本, 二是膜两边 pH 梯度^[20]、内阻增加会造成电压损失^[30], 而且膜的存在也是有一定的氢气扩散损失^[10]。氢气在水中的溶解度很小, 且 MEC 是完全厌氧环境, 因此单

室无膜 MEC 也是可行的。已有几篇关于单室无膜 MEC 的报道, 都取得了较好的效果^[18,30]。其中所设计的单室无膜 MEC 反应器, 阴极氢气回收率高达 78%~96% ($0.3\text{V}<E_{\text{ap}}<0.8\text{V}$); 最大产氢速率为 $(3.12\pm 0.002)\text{m}^3\text{H}_2/(\text{m}^3\cdot\text{d})$ ($E_{\text{ap}}=0.8$), 是以前 MEC 的两倍多; 总能量回收率平均为 $78\%\pm 4\%$, 最大值达到 $86\%\pm 2\%$; 甲烷平均浓度为 $1.9\%\pm 1.3\%$ ($E_{\text{ap}}=0.3\sim 0.8\text{V}$)。这些参数与其它有膜 MEC 相比都是很高的。由此可表明单室无膜 MEC 是能够获得很高的氢气回收率和产气速率, 另外还具有结构简单, 运行、维护成本低, 可防止膜产生的问题等优势, 具有很大的发展空间。

2.5 MEC 产氢底物的研究进展

表 1 已有文献中 MECs 性能参数

Table 1 Performances of Microbial electrolysis cells reported in various studies

参考文献	底物	外加电压(V)		R_{H_2} (%)	η_E (%)	η_{EAS} (%)	Q ($\text{m}^3/\text{m}^3\cdot\text{d}^{-1}$)
[19]	醋酸钠	0.6	pH=7.0	62	204	58	0.53
			pH=5.8	64	215	60	0.69
[22]	纤维素	0.6		68	268	63	0.11
[17]	葡萄糖	0.9		88	152	62	1.87
			P-甘油	79	139	51	2.01
[18]	发酵出水	0.6		83	246	70	1.41
[16]	养猪废水	0.5		29	91	16	1.0
[15]	生活污水	0.5		42.7	153	11	—

注: R_{H_2} 是总氢气回收率, η_E 仅考虑电能输入而计算的能量回收率; η_{EAS} 考虑底物和电能总输入而计算出的能量回收率; Q 为氢气产生速率。

目前利用纯物质, 如醋酸盐、纤维素、葡萄糖等为底物的 MEC 的研究都取得较高的产氢率和能源回收率, 其中能量回收率 (η_E) 都 $>100\%$ 。有少数关于利用实际生活污水、养猪废水、糖发酵产氢后的出水进行 MEC 产氢的文献报道, 取得了一定的成果。如表 1 列举了部分 MECs 的产氢性能。其中利用 MECs 处理生活污水, 可使 COD、BOD 的去除率达到 90% 以上, 但产氢效果不理想^[15]。这主要是由于实际废水成分较复杂, 微生物种类多样, 且受到系统中阴阳极材料、膜, 以及产氢装置等方面的限制, 需要进一步深化研究。

3 MECs 发展前景

MEC 产氢新技术能耗低, 能产生清洁能源 H_2 ; 处理废水时产泥量低, 可降低剩余污泥处理费用; 能够将有机物彻底氧化, 能量利用率高; 又能限制恶臭气体的排放, 因此该技术在废水处理、清洁能源氢气的生产方面具有很好的发展前景。但 MECs 实际应用还存在很大的经济和技术挑战, 如膜、阴阳极材料、反应装置等问题, 因此还要从以下几个方面进行研究。

(1) 优化阳极材料, 增强产电微生物的活性及电子传递能力; 开发新的阴极材料, 降低阴极析氢反应电势, 改善 MECs 性能; (2) 改进 MECs 装置, 以降低投资、运行成本; (3) 鉴定系统中活性微生物, 并探讨

其机理, 为 MECs 进一步发展奠定理论基础; (4) 抑制产甲烷菌的活性, 提高产氢效率等。

此外, 实际废水成分复杂, 其中微生物种类更是多样, 如何增强对复杂有机物的降解和控制系统中微生物的反应, 也成为以后 MECs 研究的重要内容。

[参考文献]

- [1] 吴川, 张华民, 衣宝廉. 化学制氢技术研究进展[J]. 化学进展, 2005, 17(3): 423-429.
Wu Chuan, Zhang Hua-min, Yi Bao-lian. Recent advances in hydrogen generation with chemical methods[J]. Progress in Chemistry, 2005, 17(3): 423-429. (in Chinese)
- [2] 张文强, 于波, 陈靖, 等. 高温固体氧化物电解水制氢技术[J]. 化学进展, 2008, 20(5): 778-787.
Zhang Wen-qiang, Yu Bo, Chen Jing, et al. Hydrogen production through solid oxide electrolysis at elevated temperatures[J]. Progress in Chemistry, 2008, 20(5): 778-787. (in Chinese)
- [3] 左宜, 左剑恶, 张薇. 利用有机物厌氧发酵生物制氢的研究进展[J]. 环境科学与技术, 2004, 27(1): 97-99.
Zuo Yi, Zuo Jian-e, Zhang Wei. Review of research on biological hydrogen production by anaerobic fermentation of organic waste[J]. Environmental Science & Technology, 2004, 27(1): 97-99. (in Chinese)
- [4] 卢怡, 张无敌, 宋洪川, 等. 农业固体废弃物发酵产氢的研究

- [J]. 环境科学与技术, 2009, 32(9): 60-63.
- Lu Yi, Zhang Wu-di, Song Hong-chuan, et al. Hydrogen production from fermentation of agricultural solid wastes[J]. Environmental Science & Technology, 2009, 32 (9): 60-63. (in Chinese)
- [5] 李宇亮, 李小明, 郭亮, 等. 污泥发酵制氢技术的现状和展望[J]. 中国沼气, 2008, 26(1): 3-11.
- Li Yu-liang, Li Xiao-ming, Guo Liang, et al. Current status and prospects in production of hydrogen from sludge through anaerobic fermentation[J]. China Biogas, 2008, 26 (1):3-11. (in Chinese)
- [6] Logan B E, Aelterman P, Hamelers B, et al. Microbial fuel cells: methodology and technology[J]. Environmental Science & Technology, 2006, 40: 5181-5192.
- [7] Logan B E, Grot S. A bioelectrochemically assisted microbial reactor (BEAMR) that generates hydrogen gas[J]. U S Patent Application, 60/588, 022, 2005.
- [8] Rasten E, Hagen G, Tunold R. Electrocatalysis in water electrolysis with solid polymer electrolyte[J]. Electrochimica Acta, 2003, (48): 3945-3952.
- [9] Tartakovsky B, Manuel M F, Neburchilov V, et al. Biocatalyzed hydrogen production in a continuous flow microbial fuel cell with a gas phase cathode[J]. Journal of Power Sources, 2008, (182): 291-297.
- [10] Rozendal R A, Hamelers H V M, Euverink G J W, et al. Principle and perspectives of hydrogen production through biocatalyzed electrolysis [J]. Hydrogen Energy, 2006, (31): 1632-1640.
- [11] Liu W Z, Wang A J, Ren N Q, et al. Electrochemically assisted biohydrogen production from acetate[J]. Energy Fuels, 2008, 22(1): 159-163.
- [12] Logan B E, Call D, Cheng S, et al. Microbial electrolysis cells for high yield hydrogen gas production from organic matter[J]. Environmental Science & Technology, 2008, 42 (23): 8630-8640.
- [13] Lovley D R. Microbial fuel cells: novel microbial physiologies and engineering approaches[J]. Current Opinion in Biotechnology, 2006, 17: 327-332.
- [14] Ditzig J, Liu H, Logan B E. Production of hydrogen from domestic wastewater using a bioelectrochemically assisted microbial reactor (BEAMR)[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2007, 32: 2296-2304.
- [15] Wagner R C, Regan M J, Oh S E, et al. Hydrogen and methane production from swine wastewater using microbial electrolysis cells[J]. Water Research, 2009, 4(5):1480-1488.
- [16] Selembo P A, Perez J M, Logan B E. High hydrogen production from glycerol or glucose by electrohydrogenesis using microbial electrolysis cells[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2009, 34(13): 5373-5381.
- [17] Lu L, Ren N Q, Xing D F, et al. Hydrogen production with effluent from an ethanol-H₂-coproducing fermentation reactor using a single-chamber microbial electrolysis cell [J]. Biosensors and Bioelectronics, 2009, 24: 3055-3060.
- [18] Hu H, Fan Y, Liu H. Hydrogen production using single-chamber membrane-free microbial electrolysis cells[J]. Water Research, 2008, 42: 4172-4178.
- [19] Selembo P A, Merrill M D, Logan B E, et al. The use of stainless steel and nickel alloys as low-cost cathodes in microbial electrolysis cells[J]. International of Power Source, 2009, 190: 271-278.
- [20] Rozendal R A, Jeremiasse A W, Hamelers H V, et al. Hydrogen production with a microbial biocathode[J]. Environmental Science & Technology, 2008, 42: 629-634.
- [21] Cheng S A, Logan B E. Sustainable and efficient biohydrogen production via electrohydrogenesis[J]. Sustainability Science, 2007, 104(47): 18871-18873.
- [22] Sun M, Sheng G P, Mu Z X, et al. Manipulating the hydrogen production from acetate in a microbial electrolysis cell-microbial fuel cell-coupled system[J]. Journal of Power Sources, 2009, 191(2): 338-343.
- [23] Logan B E, Regan J M. Electricity-producing bacterial communities in microbial fuel cells[J]. Trends in Microbiology, 2006, 14(12): 512-518.
- [24] Kim G T. Bacterial community structure, compartmentalization and activity in a microbial fuel cell[J]. Journal of Applied Microbiology, 2006, 101(3): 698-710.
- [25] Chae K J, Choi J M, Lee J, et al. Biohydrogen production via biocatalyzed electrolysis in acetate-fed bioelectrochemical cells and microbial community analysis[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2008, 33: 5184-5192.
- [26] 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.
- [27] Rozendal R A, Hamelers H V, Molenkamp R J, et al. Performance of single chamber biocatalyzed electrolysis with different types of ion exchange membranes[J]. Water Research, 2007, 41: 1984-1994.
- [28] Jeremiasse A W, Hamelers H V, Buisman C J. Microbial electrolysis cell with a microbial biocathode[J]. Bioelectrochemistry, 2009, (5): 5-8.
- [29] Tartakovsky B, Manuel M F, Wang H, et al. High rate membrane-less microbial electrolysis cell for continuous hydrogen production[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2009, 34: 672-677.
- [30] Call D, Logan B E. Hydrogen production in a single chamber microbial electrolysis cell (MEC) lacking a membrane[J]. Environmental Science & Technology, 2008, 42, (9): 3401-3406.