

微生物电解池制氢技术研究进展

张存胜^{1*}, 崔凤杰¹, 骆琳¹, 马海乐¹, 赵鹏翔², 张军宏²

(1. 江苏大学食品与生物工程学院, 江苏 镇江 212013;

2. 国网节能服务有限公司, 北京生物质能源技术中心, 北京 100053)

摘要: 基于环境污染和能源危机的背景, 综述了近年来微生物电解池(MEC)制氢技术的研究进展。阐述了 MEC 制氢的基本原理, 比较了单室和双室 MEC 反应器的优缺点, 讨论了阴阳极新材料的研究进展。介绍了最近几年的 MEC 性能评价新方法和 MEC 在实际生物质废弃物处理方面的应用。最后, 对 MEC 面临的挑战与发展前景进行了展望。

关键词: 微生物电解池; 氢气; 生物质废弃物; 阴极材料; 单室反应器

中图分类号: X703; X382

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2015)12-0048-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2015.12.012

Advance in hydrogen production from microbial electrolysis cell

ZHANG Cun-sheng^{1*}, CUI Feng-jie¹, LUO Lin¹, MA Hai-le¹, ZHAO Peng-xiao², ZHANG Jun-hong²

(1. School of Food and Biological Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China; 2. National Network Energy Saving Service Co., Ltd., Biomass Energy Technology Center of Beijing, Beijing 100053, China)

Abstract: Based on the background of environmental pollution and energy crisis, the advance in hydrogen production from microbial electrolysis cell (MEC) in recent years is summarized. The principle of hydrogen production using MEC is stated. The merits and drawbacks of single- and double-chamber MEC reactors are compared. The research progress of new materials of anode and cathode are discussed. The new approaches for evaluating the performance of MEC as well as the application of MEC on the treatment of biomass waste are introduced. Finally, the challenges and the prospect of MEC are forecasted.

Key words: microbial electrolysis cell; hydrogen; biomass waste; cathode material; single-chamber reactor

化石燃料的逐渐枯竭和燃烧给全球的生态环境带来巨大的污染, 环境治理和能源危机成为世界多国政府面临的双重挑战, 积极开发太阳能、风能、水能和生物质能正在紧锣密鼓地进行。在各种新能源博弈的同时, 生物质能以其储存性好、环境友好的特点, 已在新能源中独树一帜, 其中, 生物氢气在生物质能源中独占鳌头。

生物制氢方法主要为光解水制氢和发酵法制氢, 发酵法制氢包括暗发酵和光发酵制氢, 目前研究较多的为暗发酵法制氢, 暗发酵制氢有诸多优点, 最主要的是其产氢速率高于其余所有生物法, 但其缺点也不容忽视, 主要表现在混菌发酵底物利用效率低, 暗发酵结束后发酵液内往往含有较高浓度的乙酸、丁酸等物质。

微生物电解池(microbial electrolysis cell, MEC)是基于微生物燃料电池(microbial fuel cell, MFC)新近发展的一种可用于减弱厌氧“发酵障碍”现象的制氢技术。该技术是在附加低压电压(0.2 ~ 0.8 V)的条件下, 通过阳极表面的产电微生物(产电细菌)氧化有机物(乙酸、甘油、葡萄糖和纤维素

等)产生电子、质子和 CO₂, 并通过电路将电子传递至阴极与质子结合生成氢气。基于低能耗和高效产氢, MEC 已成为兼具产能和治污(利用有机废水或废物)双重功能的新型工艺, 已逐渐成为近年来生物制氢技术的研究热点。

1 微生物电解池制氢原理

MEC 制氢工作原理如图 1 所示。有机质被生长在阳极表面的产电微生物(主要为产电细菌)氧化成电子、质子和 CO₂, 电子被外电源收集后送往阴极, 质子在液体中传至阴极表面与电子结合生成氢气^[1]。

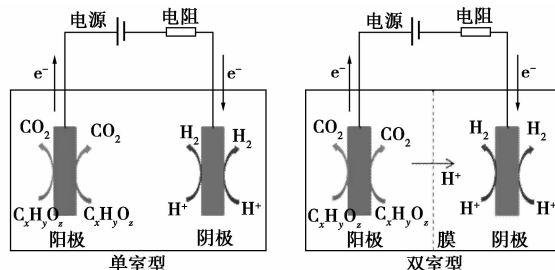


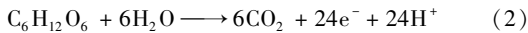
图 1 MEC 原理及 2 种构型

收稿日期: 2015-06-16

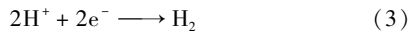
基金项目: 中国博士后科学基金(2014M561589); 江苏大学高级人才科研启动基金(14JDG025); 江苏高校优势学科建设工程资助项目; 国家电网公司科技项目资助(SGECSS6-2014)

作者简介: 张存胜(1983-), 男, 讲师, 研究方向为生物质能源, 0511-88780201, zhangcs@mail.ujs.edu.cn.

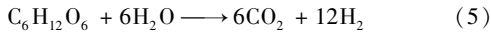
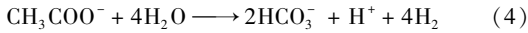
以乙酸和葡萄糖为例,乙酸和葡萄糖在阳极发生如下反应:



阴极发生如下反应:



MEC 转化乙酸和葡萄糖的总反应式为:



MEC 反应器构型有 2 种:单室型和双室型(如图 1 所示)。早期 MEC 研究中常采用双室型反应器,该反应器主要将阴阳极利用膜进行分开,其优点是可以获得较纯的氢气,最大程度地避免了阴极产生的氢气游离至阳极而被产电微生物利用,同时能有效防止阴极催化剂材料受到污染导致活性丧失,提高了电极材料的使用寿命。其缺点是膜的存在影响质子和 OH^- 的传输,造成双室间的 pH 梯度差(阳极室 pH 降低,阴极室 pH 升高),导致产电菌的活性降低,同时还会增大阴阳极之间的内阻,降低回路的电流密度,增大能耗量。

基于双室反应器的缺点,近年来主要以单室室型反应器为主。单室构型反应器主要优点在于其减小了反应器内阻,提高了回路中的电流密度。另外,MEC 结构的简化降低了反应器制造成本,提高了 MEC 放大的可能性。然而单室反应器最大的缺点是阴极产生的氢气极易被阳极的嗜氢产甲烷菌利用,降低了总氢产率。哈尔滨工业大学任南琪课题组最近研究表明,将温度由 25°C 降至 4°C 后,单位摩尔葡萄糖的氢产率仍可达 6 mol ,而产甲烷菌活性可以被完全地抑制,有效提高了 MEC 的氢气产率^[2]。

2 电极材料

MEC 性能受多种因素的影响,包括电解液的导电性、阴阳极间距、阳极上产电微生物的活性和阴、阳极材料等,其中阴、阳极材料对 MEC 性能影响较大。

2.1 阳极材料

阳极是产电微生物的载体,阳极材料直接影响产电微生物的附着量和电子从产电微生物向阳极的传递速率。因此,研究并改善阳极材料对 MEC 性能的提高十分重要。目前的阳极材料应用较多的主要为碳材料,包括碳布、碳刷、石墨棒、石墨毡和石墨刷等。最主要原因是其廉价易得,并具有性质稳定、电导率高、比表面积大等优点。近年来的研究表明,改

善碳材料的比表面积或进行氨气处理可以提高 MEC 产电性能^[3-4],这是因为增大阳极比表面积可为产电微生物提供更大的表面积,增大细菌密度进而提高电能输出;氨气处理后的阳极材料表面被修饰上带正电的氨基,而微生物表面一般带负电,促进了产电微生物在阳极表面的附着。

碳纳米管是由单层或多层石墨片卷曲而成的无缝纳米管,其管径一般在几纳米到几十纳米,长度为几个到几十微米,因其导电性较好、孔隙结构优良、机械强度和韧性较高、比表面积较大等优点,已成为阳极材料的新近发展方向^[5]。经过修饰的碳纳米材料作为阳极使用有更显著的实验效果,Qiao 等^[6]考察了碳纳米管(CNT)-聚苯胺复合体作为阳极材料在 MFC 中产电效果,结果表明,CNT 质量分数为 20% 的复合材料具有最好的电化学活性,电阻较小。Wang 等^[7]研究了纳米 Mo_2C 和 CNT 复合材料在 MFC 阳极的产电性能,研究发现,与质量分数 20% 铂催化剂相比,含有质量分数 16.7% Mo 的 $\text{Mo}_2\text{C}/\text{CNTs}$ 复合材料表现出更高的催化活性,主要原因在于 $\text{Mo}_2\text{C}/\text{CNTs}$ 复合材料的双重催化作用:一方面,这种复合材料促进了生物膜的形成;另一方面,这种复合材料对氢的氧化起到电催化作用。

2.2 阴极材料

阴极是电子与质子结合进行析氢反应生成氢气的部位,阴极材料对氢气的生成有重要的影响。阴极材料由基础材料和催化剂组成,阴极催化剂的目的是降低析氢过电势,进而降低电能输入,提高氢气产率。早期的研究常以 Pt 作催化剂,这是由于 Pt 的过电位很低且比较稳定,在阴极材料的表面修饰一层 Pt 薄层即可获得较好的析氢效果。然而 Pt 的价格昂贵,造成阴极材料的经济成本较高,并且 Pt 很容易和废水中的硫化物结合而中毒,不利于 MEC 在实际废水中的应用。为此,近年来许多研究人员对新型阴极催化剂开发做了大量努力。

2010 年,Zhang 等^[8]对不锈钢网进行了阴极析氢研究,发现廉价的不锈钢网(导线粗 0.02 cm ,孔径为 0.02 cm ,比表面积为 $66 \text{ m}^2/\text{m}^3$)可作为良好的阴极材料使用,在电压为 0.9 V 条件下,氢气回收率和能量回收率分别为 98% 和 74%,产氢速率可达 $2.1 \text{ m}^3/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 。2011 年,Huang 等^[9]利用电化学沉积法在碳纸上沉积了 Pd 纳米粒子作为阴极催化剂,结果发现,与沉积 Pt 的碳纸相比,碳纸-Pd 材料比碳纸-Pt 材料具有更低的过电势,Pd 纳米粒子的催化效率是 Pt 的 50 倍,这项研究表明,Pd 的使用

可显著提高阴极催化效率,降低阴极催化剂成本。同年,Tokash 等^[10]研制出镀 MoS₂ 的阴极材料取代了不锈钢网筛和铂(Pt)合金电极,显著降低了阴极材料价格和过电位,提高了电解池的产氢性能。2012年,Xiao 等^[11]制备了由铁基复合材料纳米棒(Fe/Fe₃C)为核、石墨碳为壳的碳/铁基纳米催化剂,形成特殊的核-壳结构并将其修饰 MEC 阴极材料,该复合材料的价格仅为 Pt/C 合金材料的 5%。Mitov 等^[12]对镍基纳米材料的研究发现,复合材料的催化活性比同素碳毡有了很大程度的提高,其中,NiFeCoP-碳毡的催化活性最高,在乙酸盐缓冲溶液中获得最大的体积产氢率达 1.7 m³/(m³·d)。2014年,Farhangi 等^[13]对氯碱厂中的商用催化剂(Ni 和 Ti 网)进行了 MEC 制氢研究,与含有 0.5 mg/cm² Pt 碳布相比,氯碱厂中已商业化应用的 Ni 和 Ti 网表现出了相当的氢气回收率和库伦效率,这项研究证实了 MEC 的工业化应用的广阔前景。

3 MEC 性能评价

MEC 性能评价方法有多种,不同文献介绍的方法也不完全一致,传统的 MEC 评价方法包括氢气产率、氢气回收率、产氢速率和能量转化率等,文献中已有较多报道,本文中不再赘述。随着 MEC 研究工作的深入,近年来又产生一些新兴的评价指标,如底物去除率、平均电流和废水处理效率等^[14]。

(1) 底物去除负荷

底物去除负荷(r)表示 1 个周期内 MEC 对底物的转化速率。

$$r[\text{mg}/(\text{L} \cdot \text{d})] = \Delta\text{COD}/t \quad (6)$$

式中, ΔCOD 代表 1 个循环周期内 COD 浓度的变化量,mg/L; t 代表 1 个循环周期的时间,d。

(2) 平均电流

平均电流(i_{AVG})可表征 1 个循环周期内 MEC 的平均生物电化学反应速率。

$$I_{\text{AVG}}[\text{A}] = Q/T = \int_{t=0}^t I dt/t \quad (7)$$

式中, I 代表 MEC 电路中的电流,A; Q 表示 1 个循环周期内 MEC 产生的总电荷; t 代表 1 个周期的时间。

基于平均电流 i_{AVG} ,可计算出 1 个周期内 MEC 的平均电流密度 I_{AVG} ,进而可计算出 MEC 的平均产氢速率(Q_{AVG})。

(3) 废水处理的能耗

用于废水处理消耗的能量(W_{EL})可表征 MEC

对废水的处理能力。

$$W_{\text{EL}}[\text{kWh}/\text{kg}_{\text{COD}}] = QU/m_{\text{COD}} \quad (8)$$

(4) 废水处理效率

处理效率(r_w)用于评价 W_{EL} 和 I_{AVG} 的综合影响。

$$r_w[\text{mg}/(\text{d} \cdot \text{V})] = I_{\text{AVG}}/W_{\text{EL}} = I_{\text{AVG}}/(W_{\text{in}}/m_{\text{COD}}) \quad (9)$$

4 微生物电解池制氢技术应用

微生物电解池制氢技术可利用的底物较多,如乙酸、乙酸钠、丙酸、丁酸、戊酸、葡萄糖、纤维素和甘油等,然而,作为一种新能源制氢技术,仅利用纯物质进行氢气制备无法满足当今能源短缺的问题,也无法实现该技术治污的作用,只有实现实际生物质废弃物利用 MEC 制氢并将其推广应用,才能体现 MEC 技术在生物能源领域的重要意义。

近年来,基于对纯物质(乙酸、丁酸、葡萄糖等)的研究,许多研究人员陆续开展了实际生物质废弃物的 MEC 制氢研究,如表 1 所示,主要包括生物质发酵、工业和生活废水等。MEC 阳极降解有机质的生物催化剂为产电菌,电子受体是电极而非小分子有机物,与生物暗发酵制氢相比,MEC 可以利用更为广泛的生物质底物,可将更低浓度的生物质降解产生氢气,突破了生物暗发酵产氢的技术障碍,

表 1 利用不同底物 MEC 制氢参数

底物	反应器类型	阴极材料	阳极材料	有机质去除率/%	最大氢气产率/(m ³ ·m ⁻³ ·d ⁻¹)	库伦效率/%
乙酸 ^[15]	双室	碳布/铂	石墨粒	—	1.10	—
丙酸 ^[15]	双室	碳布/铂	石墨粒	—	0.72	—
丁酸 ^[15]	双室	碳布/铂	石墨粒	—	0.45	—
乙酸钠 ^[16]	双室	生物阴极	碳毡	—	0.04	—
纤维素 ^[15]	双室	碳布/铂	石墨粒	—	0.11	—
葡萄糖 ^[15]	双室	碳布/铂	石墨粒	—	1.23	—
甘油 ^[17]	双室	不锈钢网	石墨刷	41	0.05	24
纤维素发酵废水 ^[18]	双室	不锈钢网	石墨纤维刷	76	0.49	68
渗滤液发酵液 ^[19]	双室	石墨棒	石墨纤维/不锈钢网	83	—	68
工业甲醇废水 ^[20]	单室	不锈钢	石墨纤维刷	—	0.60	12
猪场废水 ^[21]	单室	Pt	石墨纤维刷	20	1.00	70
生活废水 ^[22]	单室	不锈钢丝	碳毡	29.8	0.60	41.2
废弃污泥 ^[23]	单室	Pt/C 碳布	石墨纤维刷	52.9	—	—

实现了生物物质的高效利用。因此,该技术在食品物理加工、生物发酵和生物炼制等工艺的下游废弃物处理阶段有较大应用前景。

5 MEC 制氢技术面临的挑战与发展前景

作为新近发展的制氢新技术,MEC 制氢的优势显而易见。然而,在实现该技术的规模化应用之前,MEC 技术仍面临诸多挑战^[24]。目前的 MEC 制氢尚处于实验室研究阶段,要实现 MEC 的工业应用,应克服多种技术障碍,提高其经济可行性。

(1) 阴极催化剂。阴极催化剂对降低过电势和提高转化率方面起到关键的作用。目前的大量研究表明,Pt 作为阴极催化剂具有十分良好的催化性能,然而,Pt 的价格昂贵,不适合工业放大使用,并且 Pt 遇到化学物质(如硫化物)易发生中毒失活。因此,制备廉价、活性较高且性能稳定的催化剂十分重要。

(2) 反应器构型。与双室反应器相比,单室 MEC 反应器显著降低了内阻,降低了能耗。然而,目前的研究表明,单室 MEC 反应器的氢气产率较低,主要原因是体系内嗜氢产甲烷菌的存在消耗了一定的氢。因此,降低单室反应器内的嗜氢产甲烷菌对提高 MEC 性能具有重要的意义。目前已有研究低温条件下运行单室 MEC 的报道,低温环境限制了产甲烷菌产生,提高了氢气产率。然而,对工业应用和经济性能方面考虑,最佳的环境应是室温,冬天可以实现低温运行,而夏天难以实现 MEC 的低温运行。因此,如何有效遏制单室反应器内嗜氢产甲烷菌是未来的研究方向。

(3) 电能来源。尽管 MEC 技术能够实现能量的回收,但从长期运行来看,MEC 需要消耗较大的能量。若能实现 MEC 与太阳能、风能等新能源联合利用,势必提高 MEC 的经济性能,降低成本,促进其在工业中的推广应用。

参考文献

[1] 路璐. 生物物质微生物电解池强化产氢及阳极群落结构环境响应[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学,2012.

[2] Lu L, Xing D, Ren N, *et al.* Syntrophic interactions drive the hydrogen production from glucose at low temperature in microbial electrolysis cells[J]. *Bioresource Technology*, 2012, 124: 68–76.

[3] Prasad D, Sivaram T K, Berchmans S, *et al.* Microbial fuel cell constructed with a micro-organism isolated from sugar industry effluent[J]. *J Power Sources*, 2006, 160(2): 991–996.

[4] Cheng S A, Logan B E. Ammonia treatment of carbon cloth anodes

to enhance power generation of microbial fuel cells[J]. *Electrochem Commun*, 2007, 9(3): 492–496.

[5] 王昊昱. 阳极材料的优选及其对微生物燃料电池产电性能的影响[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学,2010.

[6] Qiao Y, Li C M, Bao S J, *et al.* Carbon nanotube/polyaniline composite as anode material for microbial fuel cells[J]. *J Power Sources*, 2007, 170(1): 79–84.

[7] Wang Y, Li B, Cui D, *et al.* Nano-molybdenum carbide/carbon nanotubes composite as bifunctional anode catalyst for high-performance Escherichia coli-based microbial fuel cell[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2014, 51: 349–355.

[8] Zhang Y, Merrill M D, Logan B E. The use and optimization of stainless steel mesh cathodes in microbial electrolysis cells[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, 35: 2020–2028.

[9] Huang Y X, Liu X W, Sun X F, *et al.* A new cathodic electrode deposit with palladium nanoparticles for cost-effective hydrogen production in a microbial electrolysis cell[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, 36: 2773–2776.

[10] 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: 9439–9445.

[11] Xiao L, Wen Z, Ci S, *et al.* Carbon/iron-based nanorod catalysts for hydrogen production in microbial electrolysis cells[J]. *Nano Energy*, 2012, 1: 751–756.

[12] Mitov M, Chorbadzhyska E, Rashkov R, *et al.* Novel nanostructured electrocatalysts for hydrogen evolution reaction in neutral and weak acidic solutions[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37: 16522–16526.

[13] Farhangi S, Ebrahimi S, Niasar M S. Commercial materials as cathode for hydrogen production in microbial electrolysis cell[J]. *Bio-technol Lett*, 2014, 36: 1987–1992.

[14] 白舜文. 微生物电解池新评价指标应用及放大式反应器产甲烷分析[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学,2014.

[15] Cheng S, Logan B E. Sustainable and efficient biohydrogen production via electrohydrogenesis[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2007, 104(47): 18871–18873.

[16] Jeremiase A W, Hamelers E V M, Buisman C J N. Microbial electrolysis cell with a microbial biocathode[J]. *Bioelectrochemistry*, 2010, 78(1): 39–43.

[17] Chookaew T, Prasertsan P, Ren Z J. Two-stage conversion of crude glycerol to energy using dark fermentation linked with microbial fuel cell or microbial electrolysis cell[J]. *New Biotechnology*, 2014, 31(2): 179–184.

[18] Nam J Y, Yates M D, Zaybak Z, *et al.* Examination of protein degradation in continuous flow, microbial electrolysis cells treating fermentation wastewater[J]. *Bioresource Technology*, 2014, 171: 182–186.

1.2 实验步骤

1.2.1 Zein/乙二醛交联纳米纤维的制备

将4 g Zein 加入到12 mL 冰乙酸中,常温搅拌1 h;称取2.5 g 乙二醛溶液加入到上述溶液中,4℃下搅拌1 h,制得交联 Zein 前驱体溶液。将其倒入注射器内,针头内径为1 mm,常温下进行静电纺丝,滚筒转速为200 r/min,纺丝条件:电压为20 kV,速度为10 mL/h,接收距离为20 cm。纺丝结束后,将样品真空干燥1 h,即得样品。

1.2.2 载药 Zein/乙二醛交联纳米纤维的制备

在上述制备的 Zein 交联前后前驱体溶液中分别加入0.05 g 和0.1 g 盐酸四环素,搅拌1 h,制得载药前驱体溶液,在上述条件下进行静电纺丝。

1.2.3 药物缓释行为

根据药物 TCH 在360 nm 处有最大吸收波长,用紫外分光光度计测得不同药物浓度下相应的吸光度值,得到浓度(C)与吸光度(A)之间的标准回归方程: $C = 0.03094A - 0.0135$ ($R^2 = 0.99993$)。称取载药纤维膜20 mg 于100 mL 三角烧瓶中,加磷酸缓冲液(PBS)50 mL ($\text{pH} = 7.4$),再将烧瓶置于恒温(37.2℃)摇床中振荡(80 r/min),在不同时间下取定量样品液于比色皿中,随后补给等量 PBS,保持缓冲体系稳定,分别测试药物吸光度,带入标准曲线方程计算各时间点药物浓度及累计释放量。

1.3 性能测试及表征

1.3.1 扫描电镜(SEM)分析

采用日本日立公司生产的 HITACHT SU1510 型扫描电子显微镜。

1.3.2 强力测试分析

采用深圳凯强利实验仪器有限公司生产的 KDII-0.05 微机控制电子万能试验机。

1.3.3 表面润湿性能分析

采用德国德菲公司生产的 DCAT21 表面张

力仪。

1.3.4 傅里叶红外光谱(FTIR)分析

采用赛默飞世尔科技(中国)有限公司生产的 Nicoletis10 型傅里叶变换红外光谱仪。

1.3.5 药物释放分析

采用上海美普达仪器有限公司生产的 UV1200 紫外可见分光光度计。

2 结果与讨论

2.1 扫描电镜(SEM)表征

Zein 纳米纤维交联前后的表面形貌如图1所示,从图1(a)中可以看出,Zein 纳米纤维表面光滑并呈无规则排列,平均直径360 nm 左右,直径分布在200 nm 到590 nm 左右[如图1(c)所示];乙二醛交联的 Zein 纳米纤维形貌没有变化,但纤维直径减小了,平均直径为226 nm,直径分布在135 nm 到445 nm 之间[如图1(d)所示]。

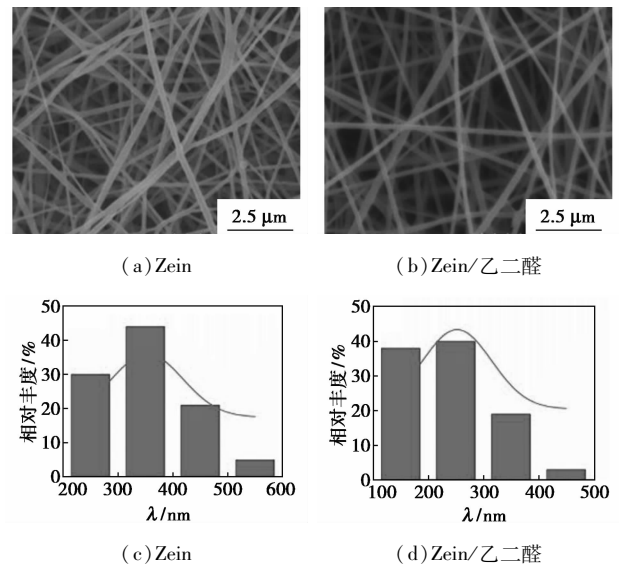


图1 纳米纤维的扫描电镜图和直径分布图

(上接第51页)

[19] Mahmoud M, Parameswaran P, Torres C I, *et al.* Fermentation pretreatment of landfill leachate for enhanced electron recovery in a microbial electrolysis cell[J]. *Bioresource Technology*, 2014, 151: 151 - 158.

[20] Tenca A, Cusick R D, Schievano A, *et al.* Evaluation of low cost cathode materials for treatment of industrial and food processing wastewater using microbial electrolysis cells[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, 38: 1859 - 1865.

[21] Wagner R C, Regan J M, Oh S-E, *et al.* Hydrogen and methane production from swine wastewater using microbial electrolysis cells[J]. *Water Research*, 2009, 43: 1480 - 1488.

[22] Heidrich E S, Edwards S R, Doling J, *et al.* Performance of a pilot scale microbial electrolysis cell fed on domestic wastewater at ambient temperatures for a 12 month period[J]. *Bioresource Technology*, 2014, 173: 87 - 95.

[23] Sun R, Xing D, Jia J, *et al.* Optimization of high-solid waste activated sludge concentration for hydrogen production in microbial electrolysis cells and microbial community diversity analysis[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, 39: 19912 - 19920.

[24] Zhang Y, Angelidaki I. Microbial electrolysis cells turning to be versatile technology: Recent advances and future challenges[J]. *Water Research*, 2014, 56: 11 - 25. ■