

DOI:10.13205/j.hjgc.202603009

柴强龙,章浩文,孙德智,等. Fe_3O_4 -MWCNTs改性NF阴极生物电化学还原 CO_2 产 CH_4 [J]. 环境工程, 2026, 44(3): 101-111.

CHAI Q L, ZHANG H W, SUN D Z, et al. Bioelectrochemical reduction of CO_2 to CH_4 via Fe_3O_4 -MWCNTs modified nickel foam cathode [J]. Environmental Engineering, 2026, 44(3): 101-111.

Fe_3O_4 -MWCNTs 改性 NF 阴极生物电化学还原 CO_2 产 CH_4

柴强龙^{1,2} 章浩文^{1,2} 孙德智^{1,2} 孙广东^{1,2} 王浩鹏^{1,2} 党 岩^{1,2*}

(1. 北京林业大学 水体污染源控制技术北京市重点实验室, 北京 100083;

2. 北京林业大学 污染水体源控与生态修复技术北京高校工程研究中心, 北京 100083)

摘 要:在碳中和目标与能源转型背景下,开发将 CO_2 高效转化为可再生能源载体(如 CH_4)的新技术迫在眉睫。微生物电解池(MECs)作为一种耦合了电化学与微生物代谢的 CO_2 转化技术,其性能高度依赖于阴极的电子传递能力与生物相容性。因此用Nafion将纳米 Fe_3O_4 和羧基化多壁碳纳米管负载到泡沫镍(NF)上,并通过EIS、CV、LSV等电化学手段表征其电化学性能,结果表明:经过改性的NF具有更低的内阻、更大的电化学活性面积和更好的析氢能力。最终将其用于恒电流双室厌氧产甲烷MECs的阴极,通过电化学还原 CO_2 产 CH_4 。结果表明:在-0.1 A恒电流下,纳米 Fe_3O_4 和羧基化多壁碳纳米管改性泡沫镍(F/C-NF)组的产 CH_4 浓度可达到90%,高于NF组的80%,且F/C-NF组的 CH_4 日均产量为295 mL,高于NF组的260 mL,相比提高了13%,这是由于改性后的泡沫镍有更高的 H_2 产量和更低的内阻,有利于嗜氢产甲烷菌生长富集以电化学还原 CO_2 产 CH_4 。微生物群落分析也表明,F/C-NF组反应器中的氢营养型产甲烷菌*Methanobacterium*的相对丰度比NF组更高,这也有利于 H_2 作为电子供体还原 CO_2 产 CH_4 过程的发生。研究成果为推动生物电化学体系的新型非贵金属复合阴极材料提供了新的思路与实验依据。

关键词:微生物电解池;纳米 Fe_3O_4 ;碳纳米管;改性泡沫镍;产甲烷菌

Bioelectrochemical reduction of CO_2 to CH_4 via Fe_3O_4 -MWCNTs modified nickel foam cathode

CHAI Qianglong^{1,2}, ZHANG Haowen^{1,2}, SUN Dezhi^{1,2}, SUN Guangdong^{1,2}, WANG Haopeng^{1,2}, DANG Yan^{1,2*}

(1. Beijing Key Lab for Source Control Technology of Water Pollution, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China;

2. Beijing Engineering Research Center for Source Control & Eco-remediation Technology of Water Pollution, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China)

Abstract: In the context of global carbon neutrality goals and energy transformation, it is urgent to develop new technologies that efficiently convert CO_2 into renewable energy carriers such as CH_4 . Microbial electrolysis cells (MECs), which couple electrochemistry with microbial metabolism for CO_2 conversion, exhibit performance that is heavily dependent on the electron transfer capabilities and biocompatibility of the cathode. Therefore, Nafion was employed to load nanoscale Fe_3O_4 and carboxylated multi-walled carbon nanotubes onto nickel foam (NF). The electrochemical performance of the modified NF was characterized using techniques such as electrochemical impedance spectroscopy (EIS), cyclic voltammetry (CV), and linear sweep voltammetry (LSV). The results indicated that the modified NF exhibited lower internal resistance, a larger electrochemical active surface area, and enhanced hydrogen evolution capabilities. Ultimately, this modified cathode was employed in a constant current dual-chamber anaerobic methanogenic MECs for the electrochemical reduction of CO_2 to CH_4 .

收稿日期:2026-02-27; 修改日期:2026-03-02; 接收日期:2026-03-06

基金项目:国家自然科学基金面上项目(52270023)

第一作者:柴强龙(2003—),男,硕士研究生,研究方向为微生物电化学产甲烷。19166160762@163.com

* 通信作者:党岩(1983—),男,教授,主要从事有机固废资源化能源化和废水低能耗处理领域研究。yandang@bjfu.edu.cn

The results demonstrated that under a constant current of -0.1 A , the CH_4 concentration of the nanoscale Fe_3O_4 and carboxylated multi-walled carbon nanotube-modified NF group could reach 90%, surpassing the 80% CH_4 concentration of the NF group. Moreover, the daily CH_4 production of the modified group was 295 mL, higher than the 260 mL daily methane production of the NF group, reflecting an increase of 13%. It was found that the modified NF exhibited higher hydrogen production and lower internal resistance, creating a more favorable environment for the growth and enrichment of hydrogenotrophic methanogens, thereby facilitating the electrochemical reduction of CO_2 to CH_4 . Subsequent microbial community analysis also indicated that the relative abundance of the hydrogenotrophic methanogen *Methanobacterium* in the reactor with the modified NF was higher than that in the NF group, further facilitating the process of H_2 serving as an electron donor for CO_2 reduction to CH_4 . This research provides new ideas and experimental evidence for the development of novel non-precious metal composite cathode materials in bioelectrochemical systems.

Keywords: microbial electrolysis cell; nanoscale Fe_3O_4 ; carbon nanotubes; modified nickel foam; methanogen

0 引 言

为应对全球气候变暖和助力中国“双碳”目标的实现,开发高效且绿色可持续的二氧化碳(CO_2)转化技术已成为科学研究的热点。电化学还原 CO_2 (CO_2RR)能将温室气体转化为有价值的碳基燃料和化学品,是实现碳循环利用的重要途径之一^[1]。其中,将 CO_2 高选择性地还原为甲烷(CH_4)十分具有吸引力,主要是由于 CH_4 作为生物天然气主要成分,易于储存、运输并可直接并入现有能源基础设施^[2]。然而,该过程涉及多电子/质子转移的复杂反应路径,动力学缓慢,且面临与析氢反应(HER)竞争电子的严峻挑战。因此,开发具有高活性、高选择性和长期稳定性的复合阴极材料是实现该技术应用的关键^[3]。

微生物电解池(MECs)作为一种绿色且稳定的复合生物电化学系统,将电化学技术与相关产 CH_4 微生物代谢相结合,为 CO_2 电化学还原提供了独特平台。在 MECs 中,复合阴极材料不仅有着优异的电化学性能,其生物相容性、长期运行稳定性以及对微生物群落(如产甲烷古菌)的友好界面也至关重要^[4]。传统的贵金属催化剂(如 Pt、Pd)虽然具有优秀的电化学性能,但其昂贵的成本限制了其大规模实际应用。近些年,过渡金属氧化物(如 Fe_3O_4)因其廉价易得、独特的电子结构以及潜在的生物亲和性,在生物电催化领域受到关注^[5]。特别是纳米 Fe_3O_4 ,其较高的比表面积和较丰富的活性位点有利于电荷转移与反应物吸附。然而,纳米 Fe_3O_4 相对较差的导电性也造成了其局限性。

为了克服此局限,将高导电性的碳纳米管(CNTs)与 Fe_3O_4 复合构建三维导电网络是一种有效的策略。羧基化多壁碳纳米管($-\text{COOH}-\text{MWCNTs}$)不仅继承了 MWCNTs 的高导电性和机械强度,其表面丰富的羧基官能团还能作为锚点,有效改善 Fe_3O_4 纳米颗粒的分

散性,阻止其因磁力而团聚,并可以通过电子效应调节复合材料的催化性能^[6]。泡沫镍(NF)作为三维多孔集流载体,可以提供巨大的比表面积和高效的传质通道,是负载活性材料的理想基底^[7]。然而,在 MECs 反应器的长期流动水及生物环境中,活性催化材料从电极基底脱落或失活十分常见。而 Nafion 不仅能充当有效的黏结剂,将催化材料牢牢固定于电极基底表面,其特有的质子传导特性还有利于反应界面的质子传输,这对于需要多质子参与的 CO_2 还原为 CH_4 的过程可能具有促进作用^[8]。

综合前文探讨的理论模型和实证案例,本研究提出了采用 Nafion 作为黏结剂,将纳米 Fe_3O_4 与 $-\text{COOH}-\text{MWCNTs}$ 的复合催化剂负载于 NF 基底上,构建了一种新型的复合阴极,并将其应用于 MECs 系统中进行电化学还原 CO_2 产 CH_4 的研究。本研究系统考察该复合电极的电化学特性、电催化还原 CO_2 性能及其在 MECs 中的长期运行稳定性与产 CH_4 效率。通过对比实验深入探讨了 Fe_3O_4 与 $-\text{COOH}-\text{MWCNTs}$ 的协同效应对于提升电荷转移、提高 MECs 系统中 CH_4 产量的作用机理,以期开发高效、稳定且适用于生物电化学体系的新型非贵金属复合阴极材料提供新的思路与实验依据。

1 实验部分

1.1 实验材料与仪器

阴极采用 NF(75 ppi),分别用 1 mol/L HCl 溶液、乙醇溶液和去离子水超声波清洗 20 min 预处理后,将其在 60 °C 烘箱中干燥 16 h 备用,阳极采用钛网。改性 NF 负载材料选择直径约 20 mm 的球状纳米 Fe_3O_4 、羧基化 MWCNTs 和质量浓度为 5% 的 Nafion 溶液。厌氧产甲烷 MECs 中的接种污泥选自北京市某实际工程处理柠檬酸废水的 UASB 反应器,为了缩短反应器启动

时间,接种前对颗粒污泥进行机械破碎破坏其颗粒结构。阴极室培养液成分:KH₂PO₄,K₂HPO₄,NH₄HCO₃,NaHCO₃,Mg(CH₃COO)₂,CaCl₂,DL Mineral 母液,DL Vitamin 母液^[9]。阳极室培养液:KH₂PO₄,K₂HPO₄,NH₄HCO₃,NaHCO₃,Mg(CH₃COO)₂,CaCl₂。

主要仪器:气相色谱仪,多通道电化学工作站。

1.2 实验方法

1.2.1 实验装置

MECs反应器示意如图1所示。反应器材质为有机玻璃,阳极室与阴极室通过阳离子交换膜(CMI-7000s)分隔。阳极室体积约为70 mL,阴极室体积约1.3 L。此外还在每组反应器中设置pH及温度探头,实时显示反应器中的温度和pH。对照组反应器采用NF作为阴极,而实验组反应器采用纳米Fe₃O₄和羧基化MWCNTs改性NF为阴极,阳极均采用钛网,通过钛丝与多通道电化学工作站连接,采取恒电流模式。反应器采用水浴层保持体系维持在37℃,其底部设有磁力转子,反应器在磁力搅拌器作用下,体系内搅拌混匀,以提高其H₂和CO₂滞留时间及CO₂利用率。

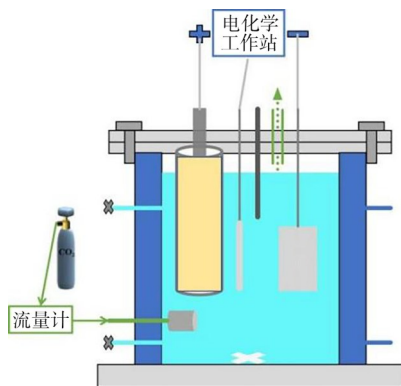


图1 双室MECs反应器示意

Figure 1 Schematic diagram of the dual-chamber MEC reactor

1.2.2 NF改性方法及表征手段

为了检验改性效果,共设置了2组改性NF实验:Nafion-羧基化MWCNTs改性NF(简称CNTs-NF)及Nafion-羧基化MWCNTs-纳米Fe₃O₄改性NF(简称为F/C-NF),并分别采用不同电化学表征手段来检验其电化学性能。

配制Nafion-纳米Fe₃O₄和羧基化MWCNTs混合溶液:将25 mL去离子水和25 mL乙醇分别加入有磁力转子的烧杯中,加入0.25 g羧基化MWCNTs和5 mL Nafion溶液后磁力搅拌(500 r/min)6 h。取出转子,加入0.45 g纳米Fe₃O₄,机械搅拌(400 r/min)2 h得

到混合溶液。

2组改性NF的制备:将干净的NF放置在圆形塑料培养皿中,用小型喷壶将分散均匀的纳米Fe₃O₄、羧基化MWCNTs和Nafion混合溶液在距离NF上方约5 cm处均匀喷涂NF正反面,干燥6 h,重复上述操作3次后再室温干燥24 h,即可得到所述F/C-NF,而CNTs-NF则是不添加纳米Fe₃O₄时制备的。

由于NF用于MECs反应器阴极,所以改性之后先用电化学测试手段检验其电化学性能。分别对3组NF在三电极体系下的MECs装置中的阴极培养液中进行电化学测试,测试方法包括线性循环伏安(CV)法、电化学阻抗谱(EIS)法、线性扫描伏安(LSV)法。利用X射线衍射仪(XRD)测定材料晶型。利用X射线光电子能谱仪(XPS)测定其表面元素组成。利用扫描电镜(SEM)观测NF改性前后的微观形貌。

1.2.3 双室MECs电化学还原CO₂实验

实验在由有机玻璃构建的工作体积约为1.3 L的2组MECs反应器中以连续流进CO₂实验模式进行,向2组反应器的阴极同时施加恒电流,通入和对应电流产氢量体积比值约1:3.2的CO₂量,确保电化学还原CO₂过程中体系的pH稳定^[10],用N₂吹扫以去除初始反应器中的O₂,通过检测2组反应器的产气情况、pH和阴极电势,探究反应器的电化学还原CO₂效果及内部可能发生的微生物生长富集情况。然后留存起始及在还原CO₂效果较好的-100 mA电流阶段下的污泥以便及时检测污泥中的微生物群落结构,并在起始及还原CO₂效果较好的-100 mA电流阶段下进行EIS及CV测试,以表征电极上可能发生的行为。

1.3 分析方法

实验过程中产生的气体用气袋收集,其体积用1 L的玻璃注射器测定,沼气组分(CH₄、CO₂和H₂)的含量用气相色谱仪(GC7900)测定。电化学性能测试在电化学工作站(CHI660E)和自配pH=7的阴极液中进行。其中,CV测试以Ag/AgCl作为参比电极,设定电势为-1.2~0 V,扫描速度为50 mV/s;EIS测试设定频率范围为10 kHz~5 MHz;LSV测试设定电势为-1.2~0 V,扫描速度为5 mV/s。其中,双电层电容(Cdl)通常在CV曲线数据中提取,选取非法拉第区间(无明显氧化还原峰的电位范围),拟合计算该区间内电流与扫描速率的线性关系斜率。塔菲尔斜率(Tafel slope)是在LSV曲线的活化控制区间(即电流随电位呈指数关系的区域),绘制过电位(η)-对数

电流密度($\lg j$)的曲线,该线性区间的斜率即为塔菲尔斜率。

微生物群落结构分析:古菌和细菌的引物为 Arch524F/Arch958R 和 338F/806R^[11],由上海美吉生物信息科技有限公司进行高通量测序。使用 Pyrosequencing Pipeline 软件将序列分类为各种操作分类单元(OTUs)。

2 结果与讨论

2.1 纳米 Fe_3O_4 和羧基化 MWCNTs 改性对 NF 电化学性能的影响

拟合后的 EIS 曲线图 2a 所示。可知:由于添加高导电性碳纳米管后 CNTs-NF(Rct: 10.65 Ω) 和 F/C-NF(Rct: 10.3 Ω) 的内阻比 NF(Rct: 13.95 Ω) 小,有利于促进微生物的电活性,加速了电极与微生物之间的电子转移^[12],进而降低了整体电化学体系的电子损失。而 2 组改性 NF 均提高了 NF 的双电层电容(见图 2b),经过拟合计算, F/C-NF(Cdl: 3.834 mF/cm^2) 和 CNTs-NF(Cdl: 3.4345 mF/cm^2) 的 Cdl 均比 NF(Cdl: 2.3125 mF/cm^2) 的更大,相应地,其电化学活性面积也增大,更有利于微生物电化学体系中产甲烷菌的生长富集。以上表征结果表明,纳米 Fe_3O_4 和羧基化 MWCNTs 的添加均有益于增强 NF 在厌氧产甲烷 MECs 的电化学性能。

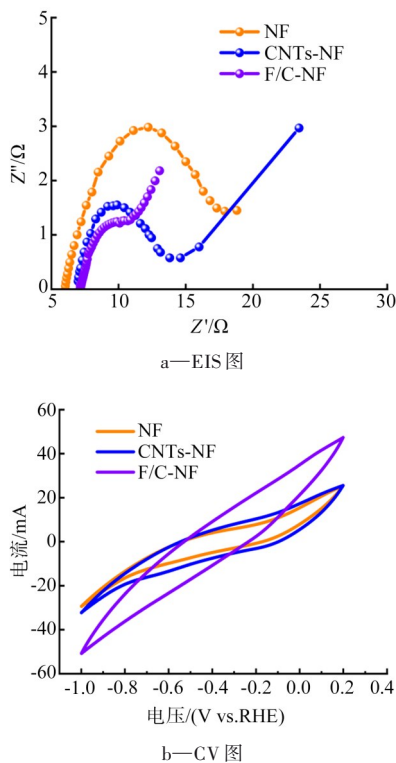


图2 3种NF的EIS和CV图

Figure 2 EIS and CV diagrams of the three types of NF

对于恒电流厌氧产甲烷 MECs 电化学体系中的阴极,其最重要的电化学性能是析氢能力,即在同样的电流条件下过电位越小其电子损耗也就越小,更有利于析氢反应的发生。由图 3a 中 LSV 曲线可知: 2 组改性后的 NF 均比 NF 在相同电流下有着更低的电位,表明其有更好的电催化活性。Tafel 斜率能够反映出该过程的电子转移机理^[13]。由 LSV 数据拟合计算后得到的 Tafel 斜率(图 3b)可知: F/C-NF 的 Tafel 斜率(194.73 mV/dec)比 CNTs-NF(241.21 mV/dec)和 NF 的(357.85 mV/dec)都要更小,表明其析氢性能更好。随后,在 -0.1 A 恒电流下的产氢实验中发现, F/C-NF 的日均 H_2 产量(1025.6 mL)要比 CNTs-NF 的(950.8 mL)和 NF 的(901.2 mL)均更高,也直接表明纳米 Fe_3O_4 和羧基化 MWCNTs 的添加可增强 NF 的析氢性能,因此综合电化学测试结果,后续电化学还原 CO_2 选择 F/C-NF 为实验组阴极。

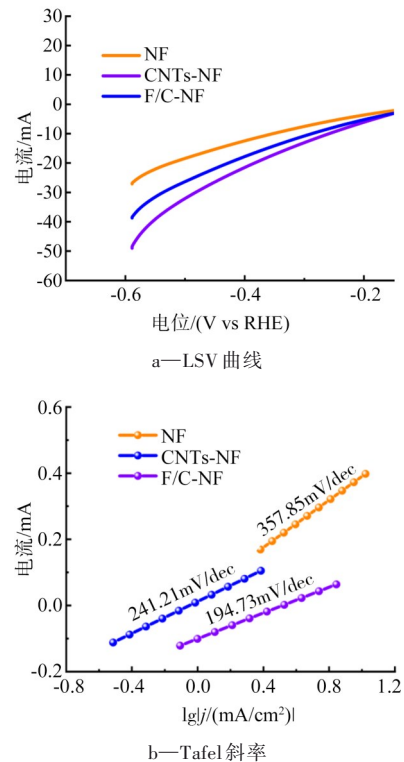


图3 3种NF的LSV曲线和Tafel斜率

Figure 3 LSV curves and Tafel slopes of the three types of NF

2.2 纳米 Fe_3O_4 和羧基化 MWCNTs 改性泡沫镍材料表征

2.2.1 SEM 分析

NF 在用 Nafion 将纳米 Fe_3O_4 和羧基化 MWCNTs 改性前后的 SEM 图像如图 4 所示。NF 虽然为三维结构,

具有较高的比表面积,但是其表面仍然是较为光滑的,而F/C-NF在50,5 μm标尺下仍可清晰看到丝状碳纳米管和团聚状Nafion负载到NF表面,虽未见纳米Fe₃O₄,但是结合EDX的结果可知,纳米Fe₃O₄也随着Nafion黏结剂一起被成功负载到NF光滑表面,此种结构可以增加NF的比表面积,且为电极反应提供了丰富的活性位点,有利于催化反应中反应物的吸附与活

化,并且在团簇间的孔隙有可能形成物质传输通道,可提升催化反应中离子/分子的扩散效率,减少传质阻力^[14]。这种粗糙表面也有利于NF的微生物附着停留,为微生物的生长提供了合适的生存环境,更适宜微生物繁殖成膜并在反应器中富集^[15]。最终形成了以Nafion为黏结剂,纳米Fe₃O₄和羧基化MWCNTs为导电网络,NF为三维立体基底的复合3D微观结构。

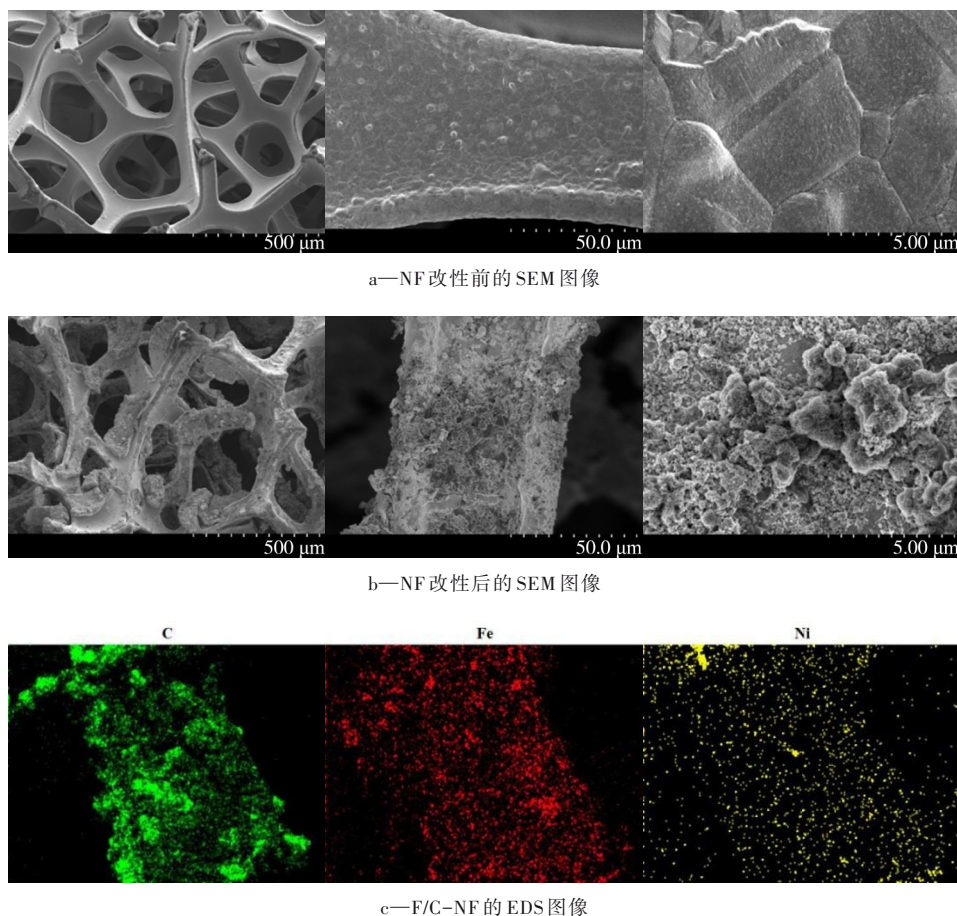


图4 NF改性前后的SEM图像及F/C-NF的EDS图像

Figure 4 SEM images of NF before and after modification and EDS elemental mapping images of F/C-NF

2.2.2 XRD分析

图5为NF和F/C-NF的XRD谱图。可知:2组NF均拥有清晰可见的111,200和220晶面,这是NF基底的本征特征峰,值得注意的是,F/C-NF的本征特征峰强度降低,可能是其表面被Nafion、Fe₃O₄和碳纳米管覆盖。其中,F/C-NF的XRD图中可见MWCNTs的石墨层状结构特征峰,对应002晶面^[16]。同时可见Fe₃O₄特有的尖晶石结构峰(分别对应220、311、511、440晶面),以及在15°~20°区间内的Nafion无特征衍射宽峰^[17]。这表明经过改性后Nafion、纳米Fe₃O₄和羧基化MWCNTs成功负载到NF基底上。

2.2.3 XPS分析

为进一步探究F/C-NF表面结晶化合物元素组成与化学状态,对F/C-NF电极材料进行了X射线光电子能谱(XPS)表征。NF和F/C-NF的XPS全谱图及F/C-NF的各元素分峰见图6。可知:改性后的F/C-NF出现了C、O、F、Fe、Ni元素的特征峰。为了准确表征其化学成分,对C 1s、O 1s、Fe 2p、Ni 2p部分进行了高斯分峰处理^[15]。如Ni 2p的高分辨XPS谱图中出现的位于852.0 eV的峰归属于NF基底的Ni⁰ 2p_{3/2},表明基底在修饰后仍有部分暴露;而位于856.1,873 eV的主峰及卫星峰则对应Ni²⁺,来源于表面氧化的NiO层^[18]。

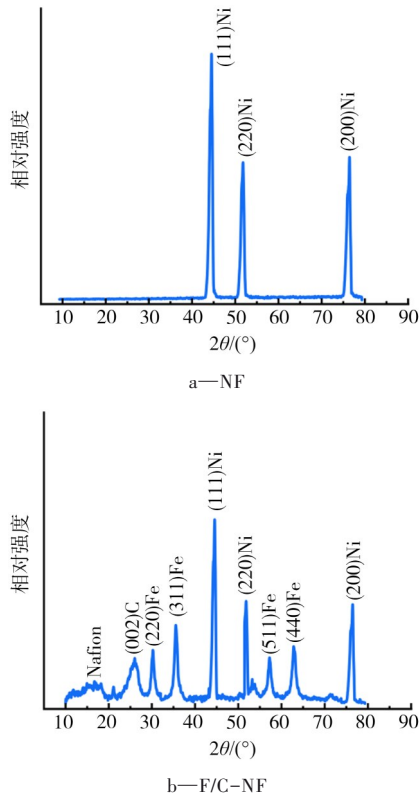


图5 NF和F/C-NF的XRD谱图

Figure 5 XRD spectra of NF and F/C-NF

Fe 2p 谱图在 711.0 eV (Fe 2p_{3/2}) 和 724.0 eV (Fe 2p_{1/2}) 处呈明显特征峰, 并伴有 719 eV 的强卫

星峰, 这是 Fe³⁺ 的典型信号, 表明 Fe₃O₄ 纳米颗粒表面已部分氧化为 γ -Fe₂O₃ 或与含氧基团形成配位^[19]。C 1s 谱图显示为 3 个主要组分: 284.6 eV 处的峰归属于碳纳米管 sp² 杂化石墨碳骨架 (C—C/C=C); 289.0 eV 处的峰归属于羧基中的羰基碳 (O=C—O—), 证实了羧基化 MWCNTs 的成功引入; 292.0 eV 处出现的特征峰则明确对应 Nafion 中 —CF₂ 基团的碳原子, 证实了黏结剂的均匀包覆^[20]。O 1s 谱图进一步揭示了氧的分布: 531.2 eV 处的峰来源于金属氧化物 (Fe—O、Ni—O); 532.5 eV 处的峰归因于表面羟基 (—OH)、Nafion 中磺酸基团 (—SO³⁻) 的氧贡献; 而 535.5 eV 处的弱峰则与 Nafion 中醚氧基团 (C—O—C) 有关。

2.3 NF和改性NF阴极在双室MECs中电化学还原CO₂产CH₄研究

2.3.1 NF改性对其在双室MECs电化学还原CO₂效能的影响

将 F/C-NF 和 NF 分别用于厌氧 MECs 电化学还原 CO₂ 产 CH₄ 的阴极, 向 2 组反应器施加恒电流 (-10~-100 mA), 并通过持续通入 CO₂ 为产甲烷菌提供碳源, 结果见图 7。可知: F/C-NF 组 CH₄ 产量一直比 NF 组高, 在 -0.1 A 恒电流下运行中 F/C-NF 组的日均 CH₄ 产量可达

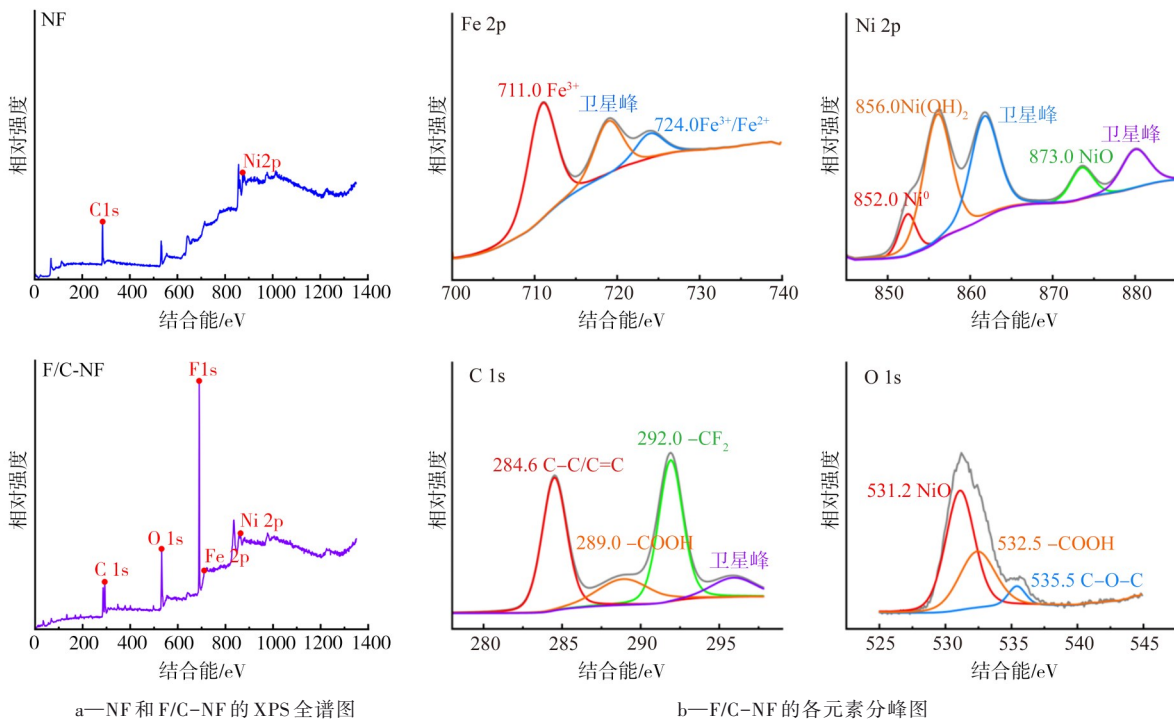


图6 NF和F/C-NF的XPS全谱图及F/C-NF的各元素分峰图

Figure 6 XPS full spectra of NF and F/C-NF and high-resolution elemental spectra of F/C-NF

到295 mL,高于NF组的日均CH₄产量260 mL,且在2组反应器收集到的气体中F/C-NF组的CH₄浓度也达到了90%,高于NF组的81%。从2组反应器的阴极电势也可得知,F/C-NF组反应器的阴极电势较NF组反应器更偏正,表明其电极活性更好,有更大的电荷转移性能^[21]。而且F/C-NF组反应器在第15天阴极电势由-1.18 V增

大到-0.85 V,但是NF组反应器是在第22天阴极电势由-1.3 V增大到-1.03 V,在恒电流体系下阴极电势的突然增大,这可能是电极上附着生长了生物膜及生物阴极的形成^[22],可见经过改性后的NF更适宜作为生物阴极,其具有更好的电化学活性面积,可能更有利于产CH₄微生物生长富集。

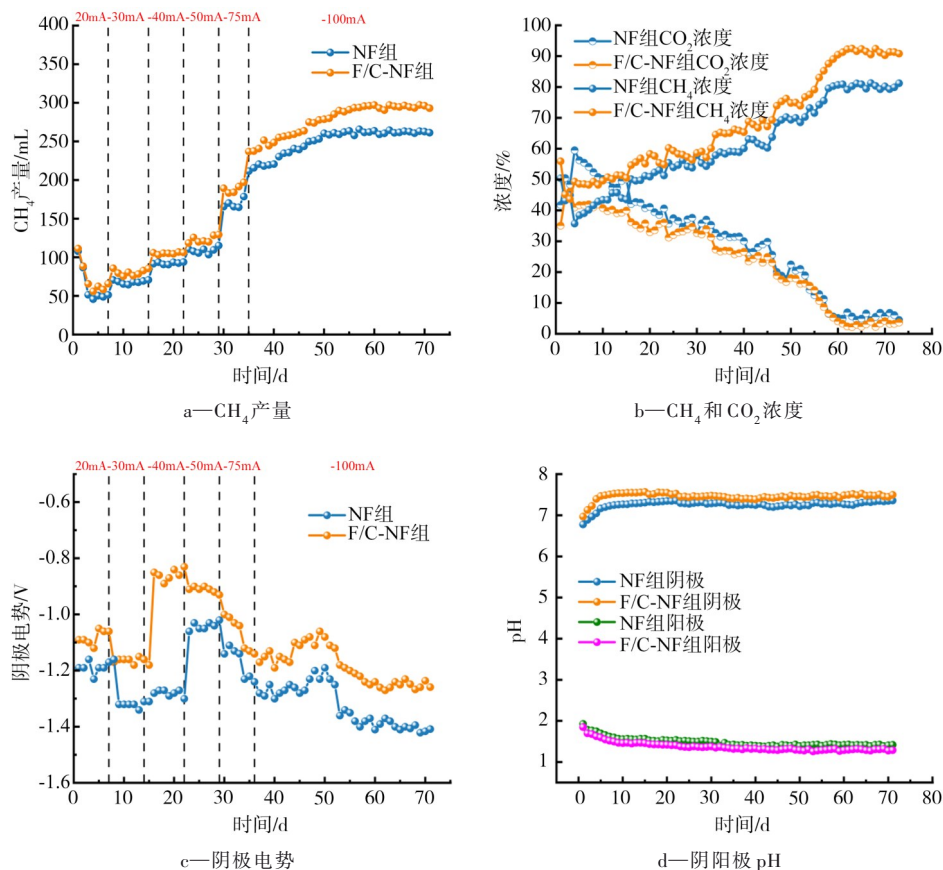


图7 2组MECs反应器的性能情况

Figure 7 Performance of the two MEC reactors

2.3.2 改性NF和NF组反应器运行过程中的电化学特征曲线

在厌氧MECs电化学还原CO₂产CH₄体系中,阴极的电化学性能对于反应器的能量效率及产甲烷菌利用电极表面H₂产CH₄的能力至关重要,因此分别在2组反应器运行前和-0.1A电流下进行EIS和CV测试,以表征电极性能及可能发生的变化,结果见图8。可知:在经过长期运行后,F/C-NF和NF的R_{ct}均显著降低,且CV曲线积分面积及经过计算所得Cdl值也显著增大。这一系列电化学特征可能与电极表面电活性生物膜的成功定殖与生长有关。生物膜不仅作为生物催化剂降低了CO₂还原的活化能(R_{ct}↓),其三维多孔结构也极大增加了电极的有效电化学活性

表面积(Cdl↑)^[23]。

2.4 改性NF和NF组反应器运行过程中悬浮污泥的古菌群落结构分析

图9为2组反应器运行前后悬浮污泥中属水平的古菌和细菌群落相对丰度,在-0.1A恒电流条件下运行后,改性泡沫镍(F/C-NF)与未改性泡沫镍(NF)反应器悬浮污泥中古菌群落结构呈显著差异,揭示了电极改性对CO₂还原产CH₄途径的关键调控作用。属水平分析结果表明,F/C-NF组中氢营养型产甲烷古菌*Methanobacterium*的相对丰度由运行前的48.68%显著提升至85.80%,明显高于NF组的65.82%;而产乙酸型古菌*Methanotrix*在F/C-NF组中则由42.24%急剧下降至6.61%,降幅显著大于NF

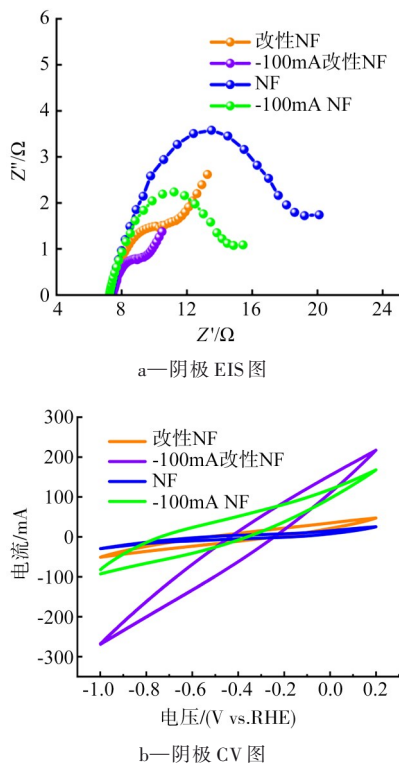


图8 2组MECs反应器运行前后阴极EIS和CV图

Figure 8 Cathodic EIS and CV diagrams of the two MEC reactors before and after operation

组(下降至20.15%)。该结果表明,在改性阴极更强的析氢反应驱动作用下,反应器内主导产 CH_4 途径由乙酸营养型逐步转向了以氢营养型产甲烷为主导的机制。

类似的群落演替规律已在多项电驱动产甲烷(electromethanogenesis)研究中得到验证。Siegert等^[24]在MECs阴极体系中指出,当阴极电子供给能力增强时,氢营养型产甲烷古菌(如*Methanobacterium*和*Methanobrevibacter*)会迅速富集,并成为 CO_2 向 CH_4 转化的主导功能菌群。Wang等^[25]在镍/铁金属有机框架(Fe/Ni-MOF)改性的阴极上,显著富集了*Methanobacterium*和*Methanoculleus*,这种材料通过促进 H_2 产量和提高 H_2 利用率,有效地增强了氢营养型甲烷生成。上述研究结果与本研究F/C-NF组观察到的群落变化趋势高度一致,进一步证明了阴极材料调控可显著影响产 CH_4 途径选择。

从代谢机理角度来看,氢营养型产甲烷古菌主要通过 H_2/CO_2 途径产 CH_4 ,其能量守恒过程涉及到多种氢化酶体系及甲基辅酶M还原反应,将 H_2 作为电子供体逐步还原 CO_2 生成 CH_4 。在生物电化学体系

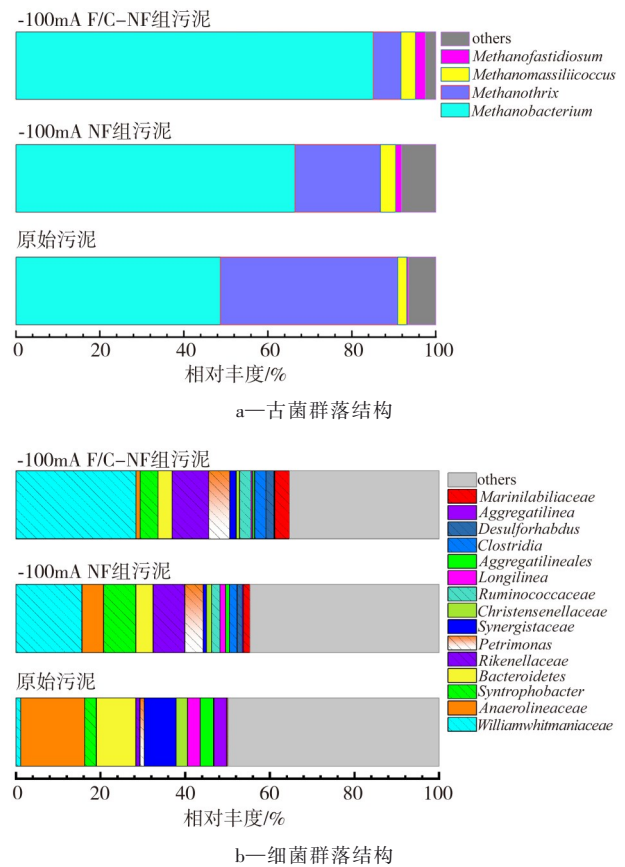


图9 2组反应器运行前后悬浮污泥属水平下的古菌和细菌群落结构

Figure 9 Community structures of archaea and bacteria at the genus level in suspended sludge before and after operation of the two reactors

中,该过程通常被认为是“以 H_2 为中介的间接电子传递机制”,即阴极首先发生析氢反应(HER)生成 H_2 ,随后被氢营养型产甲烷古菌高效利用^[26]。因此,当阴极能够持续提供还原性电子并维持较高的局部氢分压时,*Methanobacterium*往往在群落竞争中占据明显优势。

在本研究中,F/C-NF阴极为MECs反应器中氢营养型产甲烷机制的建立与强化提供了多重有利条件。MWCNTs构建的导电网络与NF的三维多孔结构显著降低了阴极界面的电荷转移阻力,而Nafion的引入则改善了阴极表面的质子传输环境,有利于HER反应的持续进行^[27]。此外,纳米 Fe_3O_4 兼具良好的导电性与氧化还原活性,已被证实可作为电子中介体促进微生物与电极之间的电子传递,从而增强氢营养型产甲烷过程^[28]。这些作用的协同效应为*Methanobacterium*的富集及其主导的 CO_2 还原提供了电化学与生态位基础。相比之下,产乙酸型古菌*Methanotrix*主要依赖乙酸作为碳源和能量底物,其

代谢途径对外源电子或氢的响应能力相对较弱。当体系在改性阴极作用下向“高电子供给、高氢分压”的环境转变时,乙酸营养型产甲烷途径的生态位受到压缩,导致 *Methanothrix* 丰度显著下降。类似现象已在不同阴极电位或高导电性材料体系中被广泛报道,被认为是电驱动产甲烷体系中产CH₄机制转变的典型特征^[29]。

同时F/C-NF组与NF组反应器悬浮污泥中细菌群落结构也呈现出显著差异,揭示了电极改性对反应器中营养代谢途径的关键调控作用。属水平分析表明: *Williamwhitmaniaceae* (疣微菌门 *Verrucomicrobia*) 的相对丰度在原始污泥中仅为1.047%,而在F/C-NF组反应器中增加到26.65%(相比NF组反应器中为14.44%),尽管其代谢机制尚未阐明,但是有研究发现 *Verrucomicrobia* 在低有机负荷、高导电阴极生物膜中显著富集,常与氢营养型产甲烷菌共定位,可能通过分泌胞外聚合物(EPS)稳定生物膜结构或参与电子界面调控^[30],这表明改性后的电极在生物膜周围生长富集产甲烷菌的能力增强。*Anaerolineaceae* 的相对丰度在原始污泥中为14.09%,在F/C-NF组反应器中减少到0.921%(NF组反应器中为4.74%),作为典型水解/发酵菌,依赖大分子有机物(如蛋白质、多糖)生长,在以CO₂为唯一碳源的自养MECs中因底物缺失而被淘汰,其丰度减少表明系统向自养代谢转型^[31],这表明改性后的NF对MECs电化学还原CO₂产CH₄营养途径有着更强的促进作用。*Rikenellaceae* 在原始污泥中的相对丰度为0.8%,在F/C-NF组反应器中增加到8.15%(NF组反应器中为6.8%),该发酵菌有助于处理悬浮污泥内衰老或死亡细胞裂解产生的有机质(如蛋白质和多糖),将其转化为被产甲烷菌利用的简单化合物,从而维持悬浮污泥生物的代谢健康和功能稳定,防止产CH₄抑制和群落崩溃^[32]。*Petrimonas* 的相对丰度在原始污泥中为0.93%,在F/C-NF组反应器中增加到了4.67%(相比NF组反应器中为4.03%),可通过Stickland反应发酵氨基酸生成H₂和乙酸,维持低H₂分压(<10 Pa),有益于 *Methanobacterium* 利用H₂/CO₂产CH₄^[33]。*Marinilabiliaceae* 的相对丰度在原始污泥中为0.33%,在F/C-NF组反应器中增加到了3.288%(相比NF组反应器中为1.42%),其中电活性细菌可表达细胞色素c,通过纳米导线与产甲烷菌形成物理连接,实现直接种间电子传递(DIET),同时耐受阴极

高还原电位^[34],也可能是因为改性后的NF具有更高的电化学活性面积,有助于其与 *Methanobacterium* 建立连接从而形成导电聚合体系,并由此在悬浮污泥中生长富集。F/C-NF阴极,通过Fe₃O₄的类氢化酶活性促进析氢、MWCNTs提升导电性与生物相容性、Nafion优化界面质子传递,共同构建了利于自养产CH₄的微生物环境。该反应器显著富集了可介导直接种间电子传递的 *Marinilabiliaceae*、分解大分子有机物的 *Rikenellaceae* 和 *Petrimonas*,同时抑制了依赖有机物的 *Anaerolineaceae*,从而驱动细菌、古菌互营网络向高效氢营养型产甲烷方向演替。

3 结论

1)实验用Nafion将纳米Fe₃O₄和羧基化MWCNTs负载到NF上后,其电化学性能得到提升,其R_{ct}由13.95 Ω减小为10.3 Ω;Cdl由2.3125 mF/cm²增大到3.834 mF/cm²;Tafel斜率由357.85 mV/dec减小为194.73 mV/dec;H₂产量由901.2 mL增大到1025.6 mL。综合上述各项表征,F/C-NF较NF有着更低的内阻、更大的电化学活性面积及更好的析氢性能,更适合于用作厌氧MECs电化学还原CO₂产CH₄的阴极。

2)SEM、XRD及XPS分析结果表明,用Nafion成功将纳米Fe₃O₄和羧基化MWCNTs负载到了三维网状立体结构的NF上,并在微观层面观察出其表面由原来的光滑变为粗糙,表明其比表面积变得更大,更有益于产CH₄微生物的生长富集。

3)在恒电流厌氧MECs电化学还原CO₂体系中,F/C-NF组的日均CH₄产量相比NF组提高了13%,这是由于经过改性后的NF析氢性能更好,氢营养型产甲烷菌的可利用底物更多。对2组反应器体系内的悬浮污泥进行微生物群落分析后,古菌属水平的群落分析中,F/C-NF组中氢营养型古菌 *Methanobacterium* 的丰度从运行前的48.68%上升至85.80%(相比之下NF组仅上升至65.82%),进一步促进了H₂作为电子供体还原CO₂产CH₄的过程在细菌属水平群落分析中,F/C-NF组 *Williamwhitmaniaceae* 和 *Marinilabiliaceae* 可与产甲烷菌互营细菌的相对丰度提高及 *Anaerolineaceae* 典型水解/发酵细菌的相对丰度下降,均表明了此电化学还原CO₂体系驱动细菌、古菌互营网络向高效氢营养型产甲烷方向演替。

参考文献

- [1] HUEI-RU MOLLY J, MA S, KENIS P J. Electrochemical conversion of CO_2 to useful chemicals: current status, remaining challenges, and future opportunities [J]. *Current Opinion in Chemical Engineering*, 2013(2): 191–199.
- [2] GATTRELL M, GUPTA N, CO A. A review of the aqueous electrochemical reduction of CO_2 to hydrocarbons at copper [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2006, 594(1): 1–19.
- [3] QIAO J, LIU Y, HONG F, et al. A review of catalysts for the electroreduction of carbon dioxide to produce low-carbon fuels [J]. *Chemical Society reviews*, 2014, 43(2): 631–675.
- [4] NEVIN D R L A. Electrobiocommodities: powering microbial production of fuels and commodity chemicals from carbon dioxide with electricity [J]. *Current Opinion in Biotechnology*, 2013 (24): 385–390.
- [5] 宿程远, 郑鹏, 卢宇翔, 等. 磁性纳米铁对厌氧颗粒污泥特性及其微生物群落的影响 [J]. *环境科学*, 2018, 39(3): 1316–1324.
- SU C Y, ZHENG P, LU Y X, et al. Effects of magnetic Fe_3O_4 nanoparticles on the characteristics of anaerobic granular sludge and its interior microbial community [J]. *Environmental Science*, 2018, 39(3): 1316–1324.
- [6] 张文娟, 侯翠岭, 李铁虎, 等. 碳纳米管/四氧化三铁复合材料的磁性能和电催化性能 [J]. *中国有色金属学报*, 2012, 22(9): 2594–2599.
- ZHANG W J, HOU C L, LI T H, et al. Magnetic and electrocatalytic properties of multi-walled carbon nanotube/ Fe_3O_4 composites [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2012, 22(9): 2594–2599.
- [7] 叶荣榕, 曹圆圆, 周丽娜, 等. 三维自支撑电催化析氢催化剂的研究进展 [J]. *中国科学: 化学*, 2025, 55(3): 636–660.
- YE R R, CAO Y Y, ZHOU L N, et al. Research progress of three-dimensional self-supporting electrocatalytic hydrogen evolution catalyst [J]. *Scientia Sinica Chimica*, 2025, 55(3): 636–660.
- [8] LI Y C, WANG Z, YUAN T, et al. Binding site diversity promotes CO_2 electroreduction to ethanol [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(21): 8584–8591.
- [9] 刘传奇. 基于直接电子传递的微生物电化学原位沼气提质的机制与应用研究 [D]. 北京: 北京林业大学, 2025.
- LIU C Q. The study of mechanism and application of in-situ biogas upgrading in microbial electrochemical systems based on direct electron [D]. Beijing: Beijing Forestry University, 2025.
- [10] SHANG G, YU J, CAI W, et al. Comparison of in-situ and ex-situ electrolytic H_2 supply for microbial methane production from CO_2 [J]. *Bioresource Technology*, 2023, 388: 129728.
- [11] PEIFFER J A, SPOR A, KOREN O, et al. Diversity and heritability of the maize rhizosphere microbiome under field conditions [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2013, 110(16): 6548–6553.
- [12] HUI S, JIANG Y, JIANG Y, et al. Cathode materials in microbial electrosynthesis systems for carbon dioxide reduction: recent progress and perspectives [J]. *Energy Materials*, 2023, 3 (6): 300055.
- [13] 蔡伟伟. 基于胞外电子传递作用强化污水厌氧产甲烷效能研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2018.
- CAI W W. Enhanced methane production from wastewater through the extracellular electron transfer mechanism [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2018.
- [14] 王元通. 基于镍基阴极修饰和碱性调控的微生物电解池同步污水净化和产氢研究 [D]. 广州: 广州大学, 2025.
- WANG Y T. Research on microbial electrolysis cell based on nickel-based cathode modification and alkaline control for simultaneous purification of wastewater and production of hydrogen [D]. Guangzhou: Guangzhou University, 2025.
- [15] 张衷译. 铁基负载多维材料强化微生物电解池还原 CO_2 产甲烷效能及界面电子传输分子机制研究 [D]. 上海: 华东师范大学, 2022.
- ZHANG Z Y. Development of iron-bearing multi-dimensional electrode for enhancing CO_2 electromethanogenesis in microbial electrolysis cell and the possible molecular mechanisms of electron transport [D]. Shanghai: East China Normal University, 2022.
- [16] 周金梅, 王毅, 汤培平, 等. 甲烷在流态化催化剂床裂解生长多壁碳纳米管 [J]. *应用化学*, 2005, 22(2): 117–122.
- ZHOU J M, WANG Y, TANG P P, et al. Growth of multi-walled carbon nanotubes by catalytic pyrolysis of CH_4 in fluidized-bed reactor [J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2005, 22(2): 117–122.
- [17] 孙琨. 基于 Nafion 膜改性的新型质子交换膜的制备与表征 [D]. 北京: 北京交通大学, 2009.
- SUN K. Preparation and characterization of novel proton exchange membrane based on Nafion [D]. Beijing: Beijing Jiaotong University, 2009.
- [18] ZHU G X, LI X Y, LIU Y J, et al. Scalable surface engineering of commercial metal foams for defect-rich hydroxides towards improved oxygen evolution [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(25): 12603–12612.
- [19] OOI F, DUCHENE J S, QIU J, et al. A facile solvothermal synthesis of octahedral Fe_3O_4 nanoparticles [J]. *Small*, 2015, 11 (22): 2649–2653.
- [20] WEI G, JIA C, LIU J, et al. Carbon felt supported carbon nanotubes catalysts composite electrode for vanadium redox flow battery application [J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 220: 185–192.
- [21] SONG T S, FEI K, ZHANG H, et al. High efficiency microbial electrosynthesis of acetate from carbon dioxide using a novel graphene-nickel foam as cathode [J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2018, 93(2): 457–466.
- [22] LIM S S, FONTMORIN J, IZADI P, et al. Impact of applied cell voltage on the performance of a microbial electrolysis cell fully catalysed by microorganisms [J]. *International Journal of*

- Hydrogen Energy, 2020,45(4): 2557–2568.
- [23] MARSILI E, ROLLEFSON J B, BARON D B, et al. Microbial biofilm voltammetry: direct electrochemical characterization of catalytic electrode-attached biofilms [J]. Applied and Environmental Microbiology, 2008,74(23): 7329–7337.
- [24] SIEGERT M, YATES M D, SPORMANN A M, et al. Methanobacterium dominates biocathodic archaeal communities in methanogenic microbial electrolysis cells [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2015,3(7): 1668–1676.
- [25] WANG C, YE X, LIU Y, et al. Enhanced anaerobic digestion for degradation of swine wastewater through a Fe/Ni-MOF modified microbial electrolysis cell [J]. Journal of Cleaner Production, 2022,380: 134773.
- [26] VILLANO M, AULENTA F, CIUCCI C, et al. Bioelectrochemical reduction of CO₂ to CH₄ via direct and indirect extracellular electron transfer by a hydrogenophilic methanogenic culture[J]. Bioresource Technology, 2010,101(9): 3085–3090.
- [27] LEE J K, IN LEE H, CHO H S, et al. Redox reactivity of titania-doped YSZ-promoted iron-based oxygen carrier over multiple redox cycles for chemical looping reforming of methane and hydrogen production [J]. International Journal of Energy Research, 2020,44(6): 4919–4932.
- [28] KATO S, HASHIMOTO K, WATANABE K. Methanogenesis facilitated by electric syntrophy via (semi) conductive iron-oxide minerals[J]. Environmental Microbiology, 2012,14(7): 1646–1654.
- [29] WANG H, REN Z J. A comprehensive review of microbial electrochemical systems as a platform technology [J]. Biotechnology Advances, 2013,31(8): 1796–1807.
- [30] COSTA K C, WHITMAN W B. Model organisms to study methanogenesis, a uniquely archaeal metabolism [J]. Journal of Bacteriology, 2023,205(8): e00123–23.
- [31] YAMAMOTO S, SUZUKI K, ARAKI Y, et al. Dynamics of different bacterial communities are capable of generating sustainable electricity from microbial fuel cells with organic waste [J]. Microbes and Environments, 2014,29(2): 145–153.
- [32] HUSSAIN A, GUIOT S R, MEHTA P, et al. Electricity generation from carbon monoxide and syngas in a microbial fuel cell[J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2011,90(3): 827–836.
- [33] XIE Z, WANG Z, WANG Q, et al. An anaerobic dynamic membrane bioreactor (AnDMBR) for landfill leachate treatment: performance and microbial community identification [J]. Bioresource Technology, 2014,161: 29–39.
- [34] WU M, ZHANG M, SHEN L, et al. High propensity of membrane fouling and the underlying mechanisms in a membrane bioreactor during occurrence of sludge bulking [J]. Water Research, 2023,229: 119456.