

DOI: 10.11830/ISSN.1000-5013.202407014



微生物-电极修饰及影响电合成 转化 CO₂ 过程的研究进展

解一诺¹, 李逸鑫^{1,2}, 王远鹏¹

(1. 厦门大学 化学化工学院, 福建 厦门 361005;

2. 华侨大学 化工学院, 福建 厦门 361021)

摘要: 微生物电合成(microbial electrosynthesis, MES)是一种利用电活性微生物摄取胞外电子,将 CO₂ 或有机废料转化为可再生化学品的技术。首先,文中阐述了电极的改性方式,碳基材料以其多样的形态、优异的化学稳定性和高比表面积等优点,在电极改性中发挥着重要作用,其主要是通过提供更多的微生物附着点和增强电子传递效率改善 MES;而非碳基材料如金属材料等,因其优异的导电性和催化活性,则被广泛用于提升电极性能,其作用机制在于加速电极上的催化反应和促进特定产品的生成。其次,从电活性微生物角度入手,揭示了在电极材料修饰和微生物细胞修饰上的共同点都是能够提高微生物的电子传递能力,不同点在于微生物细胞修饰可以直接作用于微生物的生理和遗传特性,以增强其电子传递能力和底物转化效率。此外,分析了纳米材料与高附加值产品之间的关系,认为合理选择和制备电极材料及微生物细胞修饰策略,对于提高 MES 系统的效率和产物选择性至关重要。最后,对 MES 技术面临的挑战和未来的研究方向进行了展望。

关键词: 微生物电合成(MES); CO₂ 转化; 电极修饰; 电活性微生物; 胞外电子传递; 纳米材料

中图分类号: Q 939.9; X 701

文献标志码: A

文章编号: 1000-5013(2024)05-0559-16

Advances in Microbial-Electrode Modification and Influence on Process of Electrosynthesis to Convert CO₂

XIE Yinuo¹, LI Yixin^{1,2}, WANG Yuanpeng¹

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China;

2. College of Chemical Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361005, China)

Abstract: Microbial Electrosynthesis (MES) is a technology that uses electroactive microorganisms to take up extracellular electrons to convert CO₂ or organic wastes into renewable chemicals. In this paper, the electrode modification approach is firstly described, and it is pointed out that carbon-based materials, with their diverse morphology, excellent chemical stability and high specific surface area, play an important role in electrode modification, and their mechanism of action is mainly through providing more microbial attachment points and enhancing the electron transfer efficiency. While non-carbon based materials, such as metallic materials, are widely used to enhance electrode performance due to their excellent electrical conductivity and catalytic activity, and their mechanism of action lies in accelerating the catalytic reaction on the electrode and promoting the generation of specific products. Secondly, from the perspective of electroactive microorganisms, the article reveals that the common point on the modification of electrode materials and microbial cell modification is to enhance the microbial electron transfer ability, and the difference is that the microbial cell modification can di-

收稿日期: 2024-07-15

通信作者: 李逸鑫(1992-), 讲师, 博士。主要从事微生物胞外电子传递与金属转化、废水/固体废弃物的资源化及环境污染修复的研究。E-mail: liyixin@hqu.edu.cn.

rectly act on the physiological and genetic characteristics of microorganisms in order to enhance the electron transfer ability and the efficiency of substrate conversion. In addition, the article analyses the relationship between nanomaterials and high value-added products, and concludes that the rational selection and design of electrode materials and microbial cell modification strategies are crucial for improving the efficiency and product selectivity of MES systems. Finally, it provides an outlook on the challenges and future research directions of MES technology.

Keywords: microbial electrosynthesis (MES); CO₂ conversion; electrode modification; electroactive microorganisms; extracellular electron transfer; nanomaterials

二氧化碳(CO₂)是导致全球气候变化的主要温室气体之一。为应对大量 CO₂ 排放造成的气候问题,2015 年 12 月,联合国在法国巴黎召开第 21 届联合国气候变化大会并凝聚共识达成《巴黎协定》,要求缔约方尽快达到温室气体排放的全球峰值,并在本世纪下半叶实现温室气体源净零排放^[1]。然而,2023 年,CO₂ 的排放总量还是增长了 1.1%,非但没有迅速下降,反而达到了创纪录的 $3.74 \times 10^{10} \text{ t}^{[2]}$ 。因此,如何有效解决 CO₂ 排放已成为研究热点。

在成熟的 CO₂ 利用技术中,存在着包括反应空间要求高、能耗巨大、催化剂昂贵、产物多为一碳化合物等缺点^[3]。微生物电合成(microbial electrosynthesis, MES)可以利用具有细胞外电子传递(extracellular electron transfer, EET)能力的电活性微生物作为生物催化剂^[4],通过在电极上的直接(direct electron transfer, DET)或间接电子传递(mediated electron transfer, MET)摄取胞外电子,同时将有机的或无机物质转化为能量密度更高的产物^[5]。MES 是一个复杂的过程,从细胞内到细胞外有多次氧化还原反应,这一过程的效率受多种因素影响,包括微生物代谢、物质传递、胞外聚合物、界面上的电子传递阻力等^[6]。近年来,为了消除微生物和电极之间的界面效应,提高 MES 的效率,国内外广泛关注了利用纳米材料对参与 MES 的电极、微生物进行修饰,使电子有效地从电极转移到微生物^[7]。

基于此,本文对近几年微生物电合成(MES)的发展进行了总结。首先从电极材料和电活性微生物的修饰两个方面阐述了提高 MES 系统的效率和产物选择性的方法,分析过程作用机制;其次,详细阐述了通过各种纳米修饰策略在 MES 生产 C₁, C₂, C₃, C₄ 等高附加值化学品的进展,解释不同纳米材料修饰对于产物选择性的作用机制;最后,根据目前存在的问题对未来 MES 的研究方向进行了展望。

1 微生物电合成还原 CO₂ 过程中微生物-电极的修饰策略

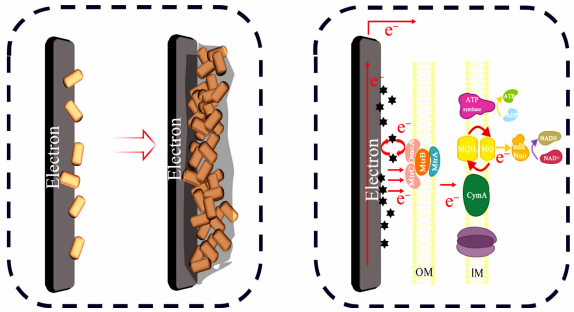
微生物电合成(MES)可以对 CO₂ 进行转化,生产高附加值化学品,如甲烷、乙酸、乙醇、丁酸、丁醇和己酸等^[8]。然而, MES 也有存在一些局限性,主要包括:1) 有机物合成需要大量的电子消耗;2) 需要外部的能量供应来激活生物膜的自养生长;3) 从阴极到微生物较低电子转移速率,减缓了 CO₂ 的还原过程^[9-10]。这些问题的根本在于微生物外膜与阴极之间存在界面,两者之间无法实现快速的电子交互。为了解决这些问题,探索 MES 的可行性,国内外研究人员从电极材料的改造和电活性微生物的修饰两个方面入手。

1.1 电极材料修饰

电极材料的主要修饰方法,如图 1 所示。

1.1.1 碳基材料 碳基材料由于其多样的形态、优异的化学稳定性和高比表面积等优点,在电极材料应用方面独具优势,受到极大的青睐^[11]。此外,碳基材料出色的生物相容性和导电性也可有效促进电活性细菌的增殖,提高 MES 效率^[12]。

Nevin 等^[13]利用带负电的固态石墨块阴极作为电子供体源,首次证明了阴极材料改性后通过微生物在 MES 中还原 CO₂ 的原理。不同形状和类型



(a) 形成多孔结构
提高生物膜厚度

(b) 提高电子传递效率
和降低界面效应

图 1 电极材料的修饰方法

Fig. 1 Summary diagram of modification methods for electrode material

的碳电极,如碳棒碳布、碳毡、活性炭、气体扩散活性炭、颗粒、纤维棒和网状玻璃等,已被普遍用作 MES 系统的阴极。如碳毡(carbon felt,CF)具有高孔隙率、高表面积,以及能进一步表面改性的柔韧性优点,可作为阴极优化乙酸的生产。Bajracharya 等^[14]使用石墨毡和不锈钢组件作为 MES 系统的阴极,在析氢电位下,分别通过混合培养物和 *Clostridium ljungdahlii* 研究 MES 的 CO₂ 还原^[14],如图 2 所示。但碳基电极也存在一些缺点,如其孔隙率较差、生物电化学活性表面积有限、内阻高、还原当量供应不足和高活化电位而无法实现高生产率^[15]。

近年来,一些研究人员提出对碳基材料进行改进,如通过高孔隙率、高表面积与体积比,以及在电极表面诱导电荷和/或官能团来改善生物相容、增加电导率、诱导催化活性,并降低阈值活化能,以促进电极和微生物之间的电子转移。其中用碳基纳米材料改性的阴极获得了较好的结果,其产量和电流密度高出未改性的数倍^[16-17]。例如,Jiang 等^[18]构建了一个配备浆液电极的新型双室 ME-MES 集成系统,通过添加粉末活性炭(activated carbon,AC)对 CF 改性,并评估电解液中粉末活性炭(AC)浓度对化学品生产的影响。结果发现,5 g · L⁻¹ 的 AC 可产生高达 13.4 g · L⁻¹ 的乙酸,与没有 AC 的对照组相比增加了 179%。

在过去的十年中,氧化石墨烯(graphene oxide,GO)在 MES 中得到了深入研究^[19]。GO 不仅可以促进细菌增殖、细胞粘附及细胞代谢,还具有出色的导电性、高载流子迁移率,以及出色的固有机机械强度、化学稳定性和较大的比表面积。Li 等^[20]将 GO/PEDOT 改性电极应用于将 CO₂ 还原成 CH₄ 的 MES 中,在 CH₄ 的最大生产率为 315.3 mmol · (m² · d)⁻¹,法拉第效率大于 92%,与裸碳布相比提高了 3.9 倍,如图 3 所示。

其次,MXenes 作为一类二维(2D)电极材料,由于其优越的性能,包括出色的导电性、离子嵌入行为和亲水性,受到广泛关注^[21]。Khurram 等^[22]将 MXene 结构涂覆在生物炭基板上,结果表明,与未涂层的生物炭相比,该涂层具有改进的导电性,更高的电荷转移效率和选择性微生物富集特性,导致阴极电流产生增加 2.3 倍,如图 4 所示。

Han 等^[23]将一维碳纳米管与二维石墨烯纳米片(GN-CNTs)相结合,描述了一种新的 3D 材料微生物电极。结果表明,3D GN-CNTs 电极在其多孔结构内实现了较强的细菌附着和增殖,其宏观结构和纳米结构的结合可以有效地在阴极表面提供正电荷,提高电流消耗和微生物电合成速率,如图 5 所示。

在 MES 中,利用碳基材料对阴极电极改性能够提高系统的整体性能和效率。改性后的碳质碳基电极能够增强微生物与电极的相互作用,提升电子传递速率,从而促进更多的底物转化为目标产物。此外,碳材料的高比表面积和良好的化学稳定性有助于微生物的附着和生物膜的形成,且碳材料的导电性能有助于提高电极的生物相容性和电子传输

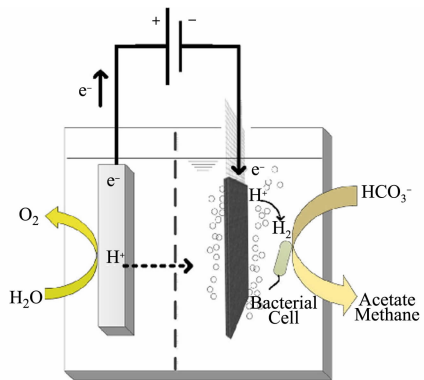


图 2 石墨毡和不锈钢组件用于 MES 阴极的 CO₂ 还原^[14]
Fig. 2 Graphite felt and stainless steel components for CO₂ reduction in MES cathodes^[14]

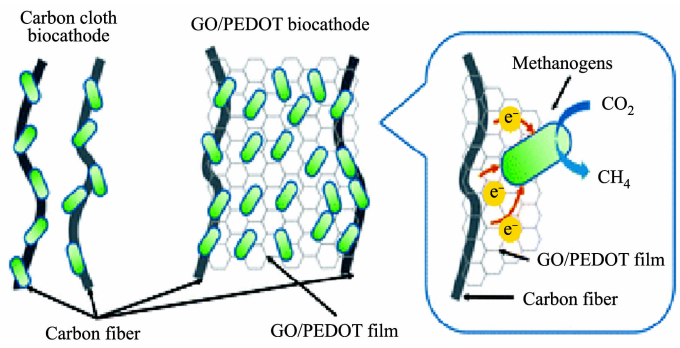


图 3 GO/PEDOT 用于 MES 合成 CH₄^[20]
Fig. 3 GO/PEDOT for MES synthesis of CH₄^[20]

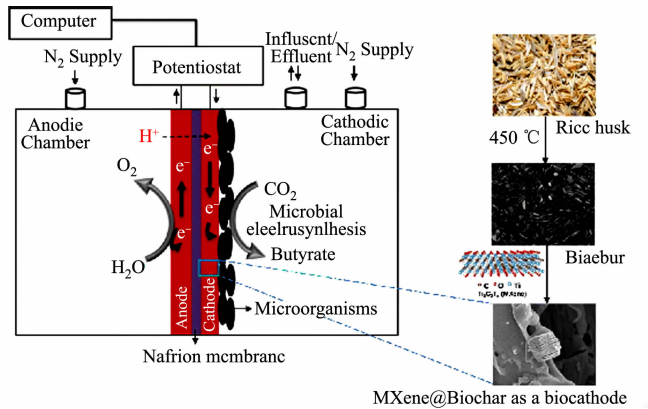


图 4 MXene@生物炭基板电极制备和 MES 操作^[22]
Fig. 4 Schematic diagram of MXene@Biochar electrode preparation and MES operation^[22]

效率,对于实现 MES 系统的高效运行和可再生能源的生产至关重要。

1.1.2 非碳基材料 金属材料以其优异的导电性、稳定性和优异的催化活性,被广泛认为是 MES 中有效的电极修饰材料^[24]。单金属催化剂具有良好的可控性且相对容易制备,使其成为极具吸引力的催化剂和阴极改性材料。Zhu 等^[25]制备铟(In)、锌(Zn)、钛(Ti)和铜(Cu)四种不同金属基的电催化剂箔。通过恒流电化学实验表明,四种金属电极都表现出高并联性,最大乙酸产率出现在 Zn 电极,为 $1.23\text{ g} \cdot (\text{L} \cdot \text{d})^{-1}$,如图 6 所示。虽然贵金属,如铱(Ir)、铂(Pt)和钯(Pd)等,已经显示出优异的电催化活性,但也存在高成本和低丰度等缺点^[26]。因此,寻找实际可行的高效非贵金属催化剂至至关重要。

与纯金属催化剂相比,合金和复合材料具有性能优越、成本低等优势,近年来日益受到重视^[27]。复合材料的掺入,将非金属材料的大比表面积和亲水性性能与金属材料的高导电性和催化活性相结合,为 MES 阴极的性能提升和应用范围拓宽提供了有效途径^[28-29]。Cui 等^[30]使用 CF 作为微波吸收剂对二茂铁进行微波热解,从而在 CF 电极上生长出氧化铁(III)石墨化碳。这种复合材料呈现出多长尺度的多孔结构,具有高比表面积,优异的导电性和稳定性。乙酸产率超过 $14.9\text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$,电子回收率为 $(86 \pm 9)\%$,如图 7 所示。

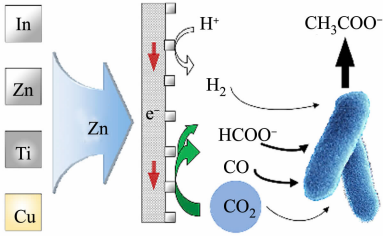


图 6 不同金属基团的电催化生物杂化阴极^[25]

Fig. 6 Electrocatalytic-biological hybridcathode with different metal groups^[25]

对于某些金属,如 Cu, Ag 等,由于其抗菌性能而在生物电化学系统中受到限制的问题,可以通过复合材料的制备解决。例如,Nabin 等^[31]通过引入具有高生物相容性的还原氧化石墨烯(rGO),提高了生物相容性,促进了细菌在电极表面形成致密且具有电活性的生物膜,同时实现了 $1\,697.6\text{ mmol} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$ 的高乙酸产出率,如图 8 所示。

通过调整金属氧化物的元素组成和纳米形态,可以制备出更多的纳米杂化催化剂。Dayakar 等^[32]开发了一种由纳米线与装饰在 GO 上的 MnO_2 结合,以花状形态相互连接而成的阴极,用于 MES 生产乙酸和异丁酸,这增加了 CO_2 吸收能力,降低了电子转移阻力。一些金属氧化物的加入给 MES 阴极带来了更多的功能,如磁铁矿(Fe_3O_4)作为天然的末端电子受体,具有良好的生物相容性和低毒性,有助于改善 EET^[33]。He 等^[34]通过将 Fe_3O_4 NPs 掺入 GO 溶液中,并将磁体包裹在碳布中,使生物复合物与电极之间形成磁性吸引,形成更厚的杂交生物膜。结果表明, CH_4 生成率与碳布生物阴极相比增加了 14.5 倍,如图 9 所示。

总而言之,金属、合金和复合材料通常具有良好的导电性和催化活性。通过三者对阴极材料进行修

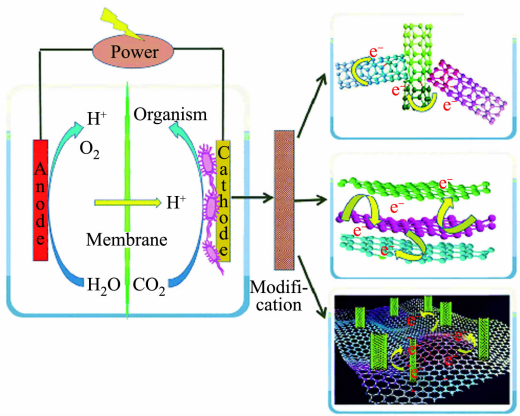


图 5 *Clostridium ljungdahlii* 和电极之间的阴极构型和电子消耗示意图^[23]

Fig. 5 Schematic of cathode configuration and electron-consumption between *Clostridium ljungdahlii* and electrode^[23]

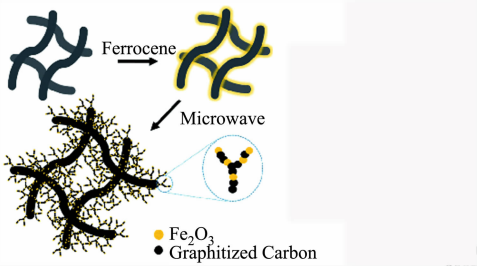


图 7 分层金属氧化物-碳结构的形成示意图^[30]

Fig. 7 Schematic of formation of hierarchical metal oxide-carbon structure^[30]

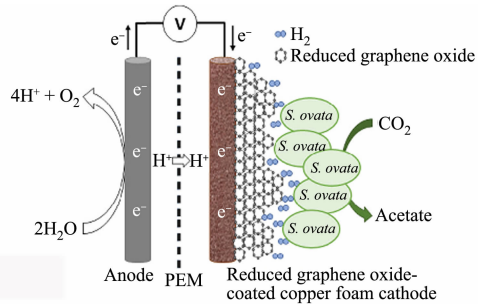


图 8 带有 rGO-CuF 阴极的 MES 反应器^[31]

Fig. 8 MES reactor with rGO-CuF cathode^[31]

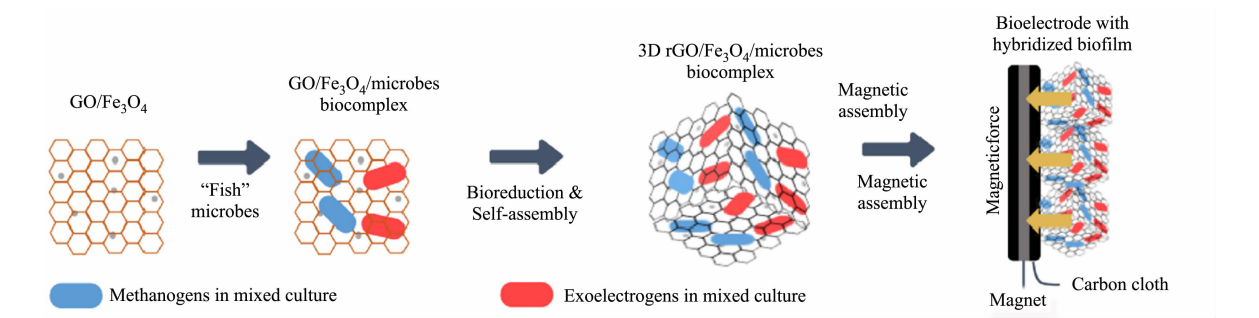


图 9 GO/Fe₃O₄ 生物阴极的制造原理^[34]

Fig. 9 Manufacturing principle of GO/Fe₃O₄ biocathode^[34]

饰,能够更有效地促进 MES 中的阴极反应,如 CO₂ 还原反应(CO₂RR);同时也可以有效提高 MES 的电子传递效率,提升了整个系统在高电流密度下的稳定性和性能,从而推动这一技术在高效能源转换和环境治理中的应用。

1.2 微生物细胞修饰

与对电极材料进行修饰相比,对微生物进行修饰可以直接作用于 MES 中的生物活性中心,提高微生物的内在活性和 EET 效率,减少对外部电子介体的依赖,从而降低系统成本;同时,也可能促进具有特定催化功能的微生物种群的富集,实现更高效和特异的电化学转化^[35-36]。此外,通过合成生物学手段对微生物进行基因层面的改造,可以精确调控其代谢途径,实现对微生物功能的定制化设计,为微生物电合成技术的发展提供了更广阔的应用前景和更高的灵活性^[37]。在 MES 中对微生物进行修饰主要分为三种方法,如图 10 所示。

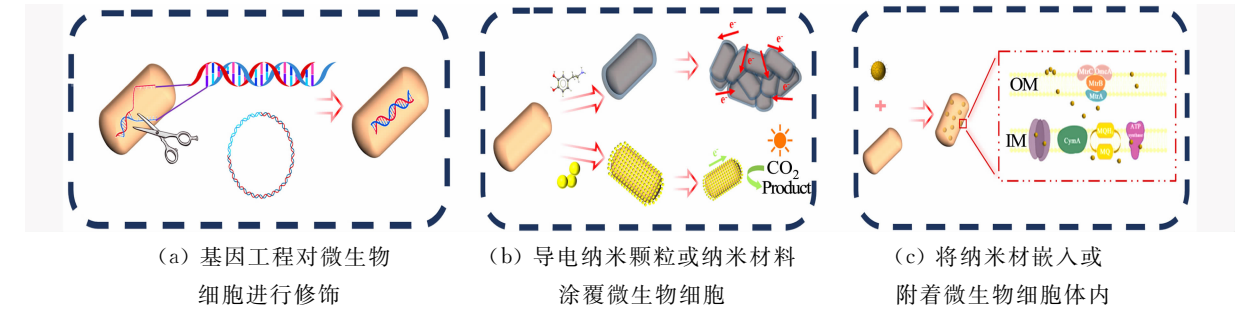


图 10 微生物细胞的修饰方法

Fig. 10 Summary diagram of modification methods for microbial cell

第一种方法是通过基因工程对微生物细胞进行修饰和改造,以提高其胞外电子的传递效率。例如,通过筛选模式产电微生物希瓦氏菌(*S. oneidensis* MR-1)基因组上有利于囊泡分泌的相关基因,然后对基因工程进行改造,可以提高胞外电子传递效率^[38]。Ding 等^[37]基于生物电子生成代谢途径的结构,通过一种模块化工程策略,拓宽胞内电子池的来源,促进胞内烟酰胺腺嘌呤二核苷酸(NADH)再生,促进电子池的电子释放,成功提高了 *S. oneidensis* MR-1 的 EET 效率,如图 11 所示。利用分子生物学及合成生物学手段,可以通过调控细胞电子传递路径、胞内还原力水平和胞内信号分子的表达,从而增强微生物的电子传递能力^[39-40]。

第二种微生物细胞修饰的方法是用导电纳米颗粒、导电纳米材料修饰或涂覆微生物细胞。Jiang 等^[41]通过在 *Shewanella* PV-4 的细胞表面均匀聚集 FeS 纳米颗粒,进而改善了电极的 EET,如图 12 所示。此外,导电聚合物具有可调节的导电性、电化学稳定性,以及优异的亲水性和高生物相容性等优势,更符合 MES 系统中构建阴极的要求^[42]。通过在

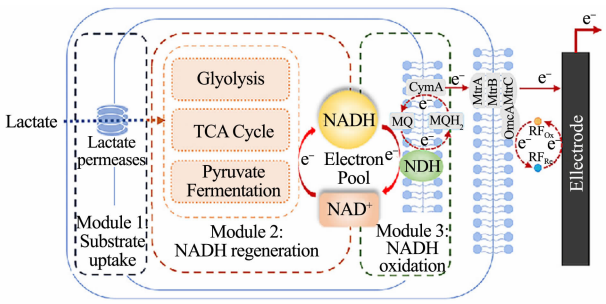


图 11 电子转移链重定向模块化工程改造^[37]

Fig. 11 Modular engineering of electronic transfer chain redirection^[37]

微生物细胞表面涂覆一层聚合物可以提高导电性和亲水性,从而使细菌粘附性强,提高 EET 效率和运行稳定性^[36]。Song 等^[43]通过将聚吡咯(polypyrrole,PPy)涂覆在 *S. oneidensis* MR-1,*Ochrobacterium anthropic*, *Escherichia coli*,*Streptococcus thermophilus* 四种细菌上来改善微生物-电极相互作用,发现 PPy 不仅提高了直接接触 EET 效率,而且提高了细菌活力。在这项研究中,观察到 *S. oneidensis* MR-1 在功率输出方面的 EET 增强了约 14 倍,如图 13 所示。

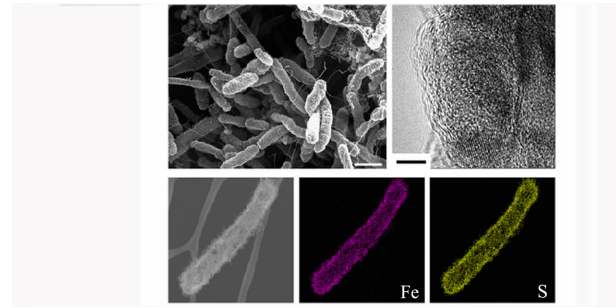


图 12 细胞/FeS 纳米颗粒杂化体的结构和元素分析图^[41]

Fig. 12 Structural and elemental analysis of cell/FeS nanoparticle hybrid structures^[41]

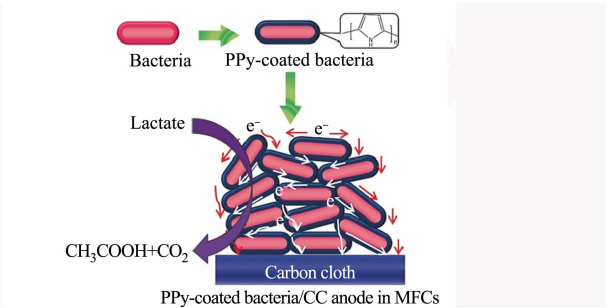


图 13 PPy 涂层 *S. oneidensis* MR-1/CC 阳极的直接接触 EET 机理示意图^[43]

Fig. 13 Schematic depicting direct contact-based EET mechanism of PPy-coated *S. oneidensis* MR-1/CC anode^[43]

第三种微生物修饰方法是通过嵌入或者附着的方式,将纳米材料与微生物的活性位点直接接触,进一步提高其胞外电子转移速率^[44]。例如,He 等^[45]将 CdS 与 *S. ovata* 一起共培养形成复合体并用于光催化(原理与微生物燃料电池类似),成功将 CO₂ 转化为乙酸。结果发现,电子传递相关蛋白(黄素蛋白、铁氧还原蛋白)、甲酸转化途径相关蛋白(FTL)等被激活,说明纳米材料修饰后提高电子传递基因的表达,如图 14 所示。

除此以外,碳点(carbon dots,CDs)作为一种高导电性和低生物毒性的碳基纳米材料,已有研究者将其应用于 MES,增强细菌的跨膜和胞外电子转移速率,提高微生物自身产电能力^[46-48]。Yang 等^[49]进一步分析 CDs 与 *S. oneidensis* MR-1 形成的复合体的代谢过程。结果发现,复合体的 *S. oneidensis* MR-1 的代谢速率会加快,细胞内电荷增加,三磷酸腺苷水平更高,底物消耗更快,细胞外分泌更丰富,因此 CDs 能够促进 *S. oneidensis* MR-1 的能量代谢,如图 15 所示。

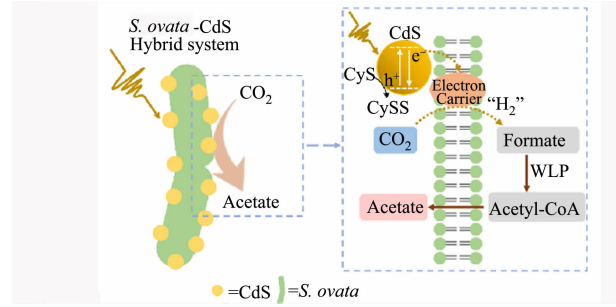


图 14 *S. ovata*-CdS 的形成及光照下 *S. ovata*-CdS 生物杂交系统对 CO₂ 的还原示意图^[45]

Fig. 14 Schematic illustration of formation of *S. ovata*-CdS, and CO₂ reduction by

S. ovata-CdS biohybrid system under light irradiation^[45]

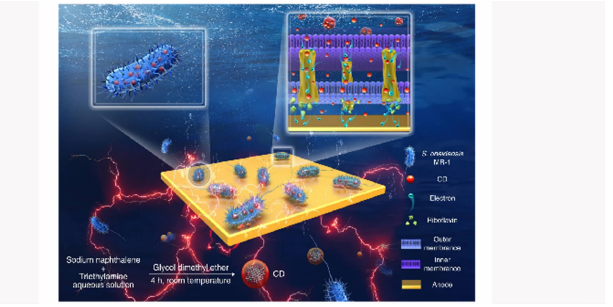


图 15 用于增强生物发电的 CDs 和 CDs 修饰的 *S. oneidensis* MR-1 的合成图^[49]

Fig. 15 Illustration of synthesis of CDs and CDs-fed *S. oneidensis* MR-1 for enhanced bioelectricity generation^[49]

在 MES 中,电极材料修饰主要是通过电极表面修饰碳基材料或者金属提高其电极电导率,以及制造多孔结构提高微生物负载量来加强 EET 效率。细胞修饰主要在细胞外膜至细胞膜上修饰纳米材料,降低阴极和细胞表面电子传递之间的界面影响,甚至影响细胞内部代谢来强化 MES 效率。相较而言,微生物改性的优势在于能够精确调控生物催化剂的内在特性,提高微生物对底物的转化率和选择性,增强其在电极表面的附着能力和生物膜的形成,以及优化微生物的代谢途径以生产特定的高价值化合物,为 MES 的发展提供了更广阔的应用前景和更高的灵活性。

2 MES 还原 CO₂ 生成的高附加值产品

到目前为止,通过各种纳米修饰策略在 MES 生产高附加值化学品中的潜力已经被广泛探索。这些化学品根据碳链的长度,可以分为 C₁,C₂,C₃,C₄ 产物等,它们在能源、化工和材料科学领域具有广泛的应用前景,如表 1 所示。

表 1 MES 产生的高附加值产品
Tab.1 High value-added products generated by MES

碳链长	产物	阴极材料	微生物	库仑效率/%	产量	参考文献
C ₁	甲烷	rGO/碳毡	混菌	—	—	[52]
		碳毡复合电极板	厌氧污泥	—	302.51 mL (沼气产量)	[53]
		碳毡	混菌	64.30±4.83	—	[54]
		石墨毡	混菌	—	24.52 mL·(L·d) ⁻¹	[55]
		GO-PEDOT 改性碳布	厌氧污泥	>92	315.3±13.2 mmol·(m ² ·d) ⁻¹	[20]
		镀镍石墨	<i>M. maripaludis</i>	90	—	[56]
		碳刷和碳毡	混菌	—	—	—
		含有可溶性铁的活性炭阳极	<i>M. thermautotrophicus</i>	99.4	27.3 L·(m ² ·d) ⁻¹	[58]
		磁铁矿	厌氧污泥	—	(0.37±0.009) L·g ⁻¹	[59]
	甲酸	铜板	<i>Shewanella oneidensis</i> MR-1	—	0.59 mmol·h ⁻¹	[57]
		活性炭纤维负载的 g-C ₃ N ₄ -NiCoWO ₄	<i>E. coli</i>	81	12.8 mmol·L ⁻¹ d ⁻¹	[61]
		碳纳米颗粒	Thermophilic <i>Moorella thermoautotrophica</i>	65	63.2 mmol·(m ² ·d) ⁻¹	[62]
		Sn 修饰碳毡	混菌	—	(0.81±0.06) g·L ⁻¹	[63]
	甲醇	—	多酶催化	—	—	[64]
		—	多酶催化	—	—	[65]
		—	混菌	35	0.78 g·(L·h) ⁻¹	[99]
		碳布	<i>Moorella thermoautotrophica</i>	65	58.2 mmol·(m ² ·d) ⁻¹	[62]
C ₂	乙酸	未抛光的石墨棒	<i>S. ovata</i>	—	—	[13]
		石墨棒	<i>S. acidovorans</i> , <i>S. ovata</i>	—	—	[68]
		用粉末活性炭	混菌	—	13.4 g·L ⁻¹	[18]
		3DMWCNTs 涂层网状玻璃碳	产乙酸菌群	—	(685±30) g·(m ² ·d) ⁻¹	[69]
		碳布接枝—COOH	产乙酸菌群	—	(4.29±0.23) mmol·L ⁻¹	[70]
		碳布+Ni,碳布+Au,碳布+Pd	混菌	80,83,79	0.64,0.85,0.66 mmol·(L·d) ⁻¹	[71]
		石墨棒电极掺杂磁铁矿纳米颗粒	厌氧污泥	—	—	[63]
		Fe ₃ O ₄ 修饰的多孔活性炭	混菌	—	0.171 g·(L·d) ⁻¹	[33]
		碳纳米管中空纤维膜	<i>Macellibacteroides</i> , <i>Geobacter</i> , <i>Cloacibacterium</i>	—	7.05 mg·L ⁻¹	[100]
		气体扩散电极	混菌	49	8.46 g m ⁻² d ⁻¹	[101]
		碳毡	<i>Clostridium scatologenes</i> ATCC 25775T	84	0.015 g L ⁻¹	[102]
		—	—	—	—	—
C ₃	异丙醇	碳毡	产乙酸菌群	34±19	(1.17±0.34) g·(m ² ·d) ⁻¹	[73]
	乳酸	—	工程大肠杆菌	—	(50.10±0.20) mmol·L ⁻¹	[81]

续表

Continue table

碳链长	产物	阴极材料	微生物	库仑效率/%	产量	参考文献
C ₄	丁酸	碳毡	富集羧基营养混合培养物	32	1.82 mmol · (L · d) ⁻¹	[73]
		石墨颗粒	混菌	—	4.0 mmol · L ⁻¹	[84]
		碳布	富集羧基营养混合培养物	—	7.2 mmol · (L · d) ⁻¹	[85]
		碳毡	混菌	—	(3.3±0.2) g · (L · d) ⁻¹	[86]
		NiFe ₂ O ₄ 负载碳毡	混菌	—	—	[89]
	异丁酸	铁氧体铜/rGO 负载碳毡	混菌	—	(11.4±0.57) mmol · L ⁻¹	[90]
	丁醇	装有碳粉的普通石墨板	混菌	84.87	2 g · (L · d) ⁻¹	[91]
	戊酸	碳布	废活性污泥		324 mg L ⁻¹	[93]
	>C ₄	碳毡	混菌	—	(2.0±0.1) g · (L · d) ⁻¹	[86]
		碳毡	预富集乙酰菌	—	(0.37±0.07) g · L ⁻¹	[94]
		碳毡	混菌	—	36 mg · L ⁻¹	[95]
	异戊醇	碳毡	代谢工程酿酒酵母	—	2.1 mg · L ⁻¹	[96]

注：“—”代表文献未涉及。

2.1 C₁ 产物

在 MES 实验中，通过纳米材料修饰可以得到各种 C₁ 化学品，包括甲烷(CH₄)、甲酸(HCOOH)和甲醇(CH₃OH)。甲烷是生物电化学研究中报道最广泛的产物之一，同时甲烷也是最简单的有机化合物，是天然气和沼气的主要成分，不仅可以用作燃料，还可以用作生产氢气的原料。在 MES 中，产甲烷菌能够在外部电源的帮助下，通过直接种间电子传递(direct interspecies electron transfer, DIET)和间接种间电子传递(mediated interspecies electron transfer, MIET)两个重要的途径生成甲烷^[50]，DIET 过程的强化，可以进一步提升 CH₄ 的产生效率。近年来研究表明，导电材料可以通过加强 DIET 促进功能微生物富集或者增强电子传递效率，提高 CH₄ 产生率^[51]。例如，碳毡^[52-54]、石墨毡^[55]、碳布^[20]、石墨棒^[56]、碳刷^[57]、金属铁^[58]和磁铁矿^[59]等。

甲酸作为一种重要的有机化工原料，可用于合成多种化学品和材料。在 MES 中，可以通过代谢工程改造电活性微生物，优化微生物的代谢途径提高甲酸产量。例如 *S. oneidensis* MR-1，可以过表达关键基因，如 *cctA*，*fdhA1* 和 *nadV*，将甲酸产率提高到了野生型的 5.59 倍^[60]。此外，也可以通过纳米材料对电极的改性修饰提高电子传递效率，实现高效的甲酸生产^[57,61-62]。如 Qiu 等^[63]制备 Sn 改性碳毡，Sn 的存在有利于阴极生物膜的生长，增加了微生物的积累。结果表明，Sn-CF 组甲酸产量为 (0.81±0.06) g · L⁻¹，而在 CF 中几乎没有检测到甲酸的生产。Sn 的存在显著提高了甲酸的生成，并通过甲酸相关的代谢途径显著增强了电子转移，从而提高了 CO₂ 在 MES 中的转化。甲醇作为一种多功能的化学中间体，在制药、农药和燃料等领域有着广泛的应用。对于目前在 MES 中的甲醇生产，关键在于优化微生物的代谢途径^[64-65]。

2.2 C₂ 产物

用于 MES 的主要 C₂ 生物产品包括乙酸(CH₃COOH)、乙醇(CH₃CH₂OH)、乙烯(C₂H₄)等。乙酸是 MES 过程中的一个关键 C₂ 化学品，本身作为有价值的化学品同时，也可以作为进一步产品生成的中间产物及许多工业生物过程(如废水处理厂的脱氮)的底物^[66]，具有许多潜在的可行用途。迄今为止，75% 的 MES 研究报告了乙酸盐的生产^[67]。乙酸是产乙酸菌通过还原乙酰辅酶 A 途径(又称 Wood-Ljungdahl 途径)还原 CO₂ 的产物^[68]。在所有产乙酸微生物中，*S. ovata* 是第一株用于 MES 生产乙酸的菌株，其乙酸产量较高^[13]。此后，采用不同的纳米材料对阴极改性用于增强乙酸的生成，例如碳基、金属基纳米材料等。

Jiang 等^[18]将 MES 与膜电解相结合，在采用粉末活性炭作为阴极的情况下，乙酸的产量提高了

179%。这一结果也表明了MES与其他系统相结合,得以提高产量的可能性和可行性。二维结构的碳基材料虽然可以显著提升单位面积电流密度,但对于单位体积产物的积累作用并不明显。因此开发了许多3D碳基电极,使用三维大孔阴极,乙酸最高产量为 $(685 \pm 30) \text{ g} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$,远超未改性碳基电极的产量^[69]。此外可以通过化学官能团对碳基材料进行修饰,改性阴极通过在碳布电极表面接枝特定的官能团—COOH,可以显著改善乙酸累积浓度^[70]。

除碳基纳米材料外,金属纳米颗粒(NPs)也可以显著增强乙酸生成。例如,Ni,Au和Pd三种金属纳米颗粒涂覆在碳布上,与未处理的碳布相比,加强了乙酸的生产^[71]。此外研究发现,含有磁铁矿纳米颗粒的生物阴极可以催化微生物产氢,同时具有更高的氢演化性能。Cruz等^[72]在石墨棒电极中添加了磁铁矿纳米颗粒,将乙酸盐产量提高了8.5倍。乙烯是一种简单的烯烃,是石油化工行业中非常重要的基础化学品,工业上主要用于生产聚乙烯(PE)、聚氯乙烯(PVC)等塑料和合成材料。虽然目前尚未有相关文献报道MES中生产乙烯,但目前已有研究讨论了乙烯的生物合成途径,例如在植物、藻类或微生物中,通过使用廉价和可再生的基质直接合成乙烯^[73]。

2.3 C₃产物

目前,通过纳米材料改性促进C₃化学品生产方面的研究并不多,是一种具有潜力的研究方向。已有研究表明,通过合成生物学手段优化或外源引入电子传递元件的生物合成路径,能够直接调控细胞电子传递路径,提高产电微生物的胞外电子传递效率,并得到较好的产量。在MES中可生成的C₃化学品,包括但不限于丙酮酸($\text{CH}_3\text{COCO}_2\text{H}$)、丙酸($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$)、异丙醇($(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$)和乳酸($\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CO}_2\text{H}$)。其中丙酮酸广泛应用于食品、化妆品、制药、农业和化工等行业,丙酮酸在糖醇解途径中起关键作用,其衍生化学物质主要含有乙酸、丙酸、丙烯酸、3-羟基丙酸、乳酸和聚乳酸^[74]。

近年来,包括大肠杆菌^[75]、酿酒酵母^[76]、光滑念珠菌^[77]等菌株已成功设计用于生产丙酮酸^[74],基于原有CO₂固定反应的新型代谢途径改造,也非常具有科学研究和实用价值。Bouzon等^[78-79]向高丝氨酸代谢途径引入了外源的转氨酶和醛缩酶,使之可以裂解成丙酮酸和甲醛,实现CO₂固定的一种新的一碳代谢循环。

在MES中以CO₂为底物可生产的C₃化学品的相关报道并不多,目前已经有关于异丙醇、乳酸的相关报道。异丙醇是一种无色、易挥发的液体,具有类似乙醇的气味,常用作溶剂、消毒剂以及化学合成的原料。Arends等^[73]首次报道异丙醇的生产,产量可以达到 $1.17 \text{ g} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$,同时异丙醇地稳定生产,为在MES中生产仲醇提供了可能性。乳酸作为一种重要的有机酸,在工业和日常生活中有着广泛的应用。它是另一种可以通过MES生成的C₃有机化合物,由CO₂通过三羧酸循环还原的中间产物生成^[80]。研究人员通过改造大肠杆菌的黄素腺嘌呤二核苷酸(FAD)合成途径,提高了胞内FAD的水平,从而增加了大肠杆菌的电活性,把高电活性大肠杆菌运用到MES,发现有利于乳酸、乙醇等还原性产物的生成^[81]。

2.4 C₄及以上产物

迄今为止,乙酸一直是通过生物电化学系统转化CO₂的大部分产物。然而,由于市场价格低廉,从经济角度来看,乙酸的生产并不是很有吸引力。鉴于此,研究人员逐渐尝试通过微生物催化短链脂肪酸伸长为中链脂肪酸^[82]。目前,MES在生产C₄化合物方面已经取得了一些进展。根据已有的研究报道,可以生产丁酸($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\text{H}$)、异丁酸($(\text{CH}_3)_2\text{CHCO}_2\text{H}$)、丁烷($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$)和丁醇($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{OH}$)等。丁酸是一种工业原料,在制药和化学工业中具有许多应用,可以通过酯化进一步转化为燃料。Sharma等^[83]通过-0.65 V的直接电子转移,将乙酸和丁酸生物催化还原为生物醇和中链脂肪酸,生产的产品包括 $0.8 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 甲醇, $0.2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 乙醇, $0.4 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 丙醇, $0.6 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 丁醇和 $0.2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 丙酮,以及较低量的丙酸和己酸。Ganigue等^[82]首次实现以CO₂为唯一的碳源,通过MES生产丁酸,证明CO₂还原为丁酸是由氢驱动的。此后大量研究证明,通过MES生产丁酸是可行的^[84-86]。

通过研究发现,脂肪链的延伸与相关微生物的生长呈正相关,微生物生长条件也会影响微生物富集和最终产品^[87]。因此,需要对阴极进行改性,以改善电极-微生物的电子传递,从而提高MES的生产率和选择性。近年来,CoP,MoS₂和镍钼合金改性阴极被用于选择性生产C₂和C₄化合物^[88]。Khurram

等^[89]用廉价的镍铁氧体($\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{CF}$)提高导电性、电荷转移效率,以及与选择性微生物富集的微生物-电极相互作用等优点,实现丁酸盐产量高于碳毡 1.2 倍。异丁酸是丁酸的异构体,Dayakar 等^[90]在石墨毡上引入创新的电极材料,铁氧体铜负载 GO,实现了异丁酸的生产率。丁烷、丁醇广泛用于化学生产,时常作为次要产品伴随乙酸、乙醇、丁酸等的生成^[91]。

C_4 以上的中链脂肪酸在各个行业都有广泛的应用,但传统的生产方法成本高昂且不可持续。MES 为链伸长提供了一个更具可扩展性、经济性和环保性的平台。该过程利用了 Wood-Ljungdahl 途径,这是乙酰细菌采用的代谢途径。其中 CO_2 转化为乙酰辅酶 A,然后,乙酰辅酶 A 可以转化为乙酸。作为合成长链脂肪酸的中间体,它可以合成高达 C_4 的产品^[92]。如戊酸($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$)^[93]、己酸($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$)^[86,94]、辛酸($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$)^[95],以及异戊醇($(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$)^[96]。这些中链脂肪酸中的大多数不是直接由 CO_2 还原得到,而是来自一些简单的 CO_2 衍生产品^[83,94-95],如 Wang 等^[95]在 MES 中以乙酸为碳源,无需添加外部介质即可产生包括己酸、丁酸和较小部分的辛酸的中链脂肪酸。Mohita 等^[83]开发硫酸盐还原菌(SRB)的生物阴极可通过直接电子传递将乙酸和丁酸还原成醇类、丙酮和己酸。除了微生物链伸长外,通过工程技术编辑特定的代谢途径在生成长链产物形成中发挥着重要作用,这是 MES 中的一个新兴研究领域。

2.5 C_n 化学品生成和微生物-电极修饰的未来发展趋势

通过深入总结现有文献和研究进展,可以发现尽管纳米材料在 MES 中的应用展现出巨大潜力,尤其是在提高电子传递效率和增强微生物代谢活性方面。但目前直接利用纳米材料改性修饰微生物电合成系统以生产特定化合物,尤其是高附加值的 C_3 和 C_4 产物,如丙酸、丁酸等的研究报道并不多。关于这类产物的合成,现阶段研究人员通常需要通过合成生物学手段对微生物进行基因改造,包括增强关键代谢酶的活性、引入新的代谢途径,或者通过基因编辑技术敲除或抑制某些基因的表达,从而改变微生物的代谢流向,增加目标产物选择性。

然而,已有研究发现纳米材料不仅可以充当电子穿梭体、改善电极或微生物的导电性提高 EET 的效率,纳米材料还能影响 EET 中功能基因的表达水平。Jia 等^[97]首次研究了纳米粒子(NPs)在有氧反硝化过程中介导的胞内/胞外电子传递(IET/EET)的机制。实验证明,纳米粒子可以通过提高 Fe-S 中心活性以及促进细胞色素的形成,加速电子传递。Jing 等^[98]在全细胞水平上阐明了 OmcA 和 MtrC 在 *S. oneidensis* MR-1 与石墨烯上,通过不同作用促进界面反应。此外,研究还表明,石墨烯复合材料可提高 EET 相关基因的表达水平。Yang 等^[49]研究发现碳点(CDs)可以被 *S. oneidensis* MR-1 有效吸收,增加细胞内电荷和三磷酸腺苷(adenosine triphosphate,ATP)水平、底物消耗,以及跨膜和细胞外电子转移能力,从而加速细菌代谢,促进生物产电。

此外在 MES 中,中链脂肪酸常作为短链脂肪酸的副产物出现。但纳米材料的选择与产物碳链的长短有着密切的关系。特定的纳米材料由于其独特的物理化学特性,能够针对性地影响微生物的代谢途径和电子传递效率,从而促进特定长度碳链化合物的合成。在金属和金属氧化物纳米材料中,如铁氧化物(Fe_3O_4)纳米粒子可能因其催化特性而更倾向于促进长链脂肪酸的生成^[34]。纳米材料的特定形貌和尺寸可以影响微生物的代谢途径,从而影响碳链产物的合成。例如,纳米线和纳米花状结构的 MnO_2 可以促进 CO_2 还原为乙酸和异丁酸^[32]。这些研究表明,纳米材料的引入为微生物电合成过程中的基因表达调控,以及实现对目标碳链长度产物的合成提供了新的策略。通过合成生物学手段对微生物进行基因改造,结合纳米材料的独特物理化学特性,可以更精确地调节微生物的代谢途径,实现对目标碳链长度产物的合成,优化目标化合物的生产效率。这种策略不仅有助于提高 MES 系统的生产力,还为开发新的生物制造过程和环境修复技术提供了新的思路。

未来的研究需要进一步探索纳米材料与微生物相互作用的分子机制,优化纳米材料的生物相容性和功能性,并通过合成生物学进一步改造微生物,以实现更高效、更经济、更绿色的 MES 过程。

3 总结与展望

文中首先对近几年 MES 发展进行了总结,从电极材料和电活性微生物的修饰两个方面阐述了提

高 MES 系统的效率和产物选择性的方法,并分析过程作用机制。其次,详细阐述了通过各种纳米修饰策略在 MES 生产 C₁,C₂,C₃ 和 C₄ 等高附加值化学品的进展,解释了不同纳米材料修饰对于产物选择性的作用机制。

随着 MES 不断地发展和创新,其已成为应对气候变化、加强清洁能源生产,以及推进生物技术和环境科学应用不可或缺的解决方案。然而,目前在微生物培养物、电极材料和生物产品的多样化等方面仍有很大的上升空间,在提高产品产量和将 CO₂ 转化为高价值产品的商业可行性方面也存在难题;其次,在生产中链脂肪酸方面仍存在一定的局限,在提高产品选择性,以及寻找决定链伸长途径的关键因素上还需要进一步探索。随着新技术和新理念的发展,应用于 CO₂ 捕获和转化的 MES 应该变得更加完善和灵活。

因此,后续研究可以主要集中在以下几个方面。

1) 开发新型纳米材料,不仅可以提高电子传递效率、增强微生物与电极的附着力,还可以提高 EET 中功能基因的表达水平。

2) 深入研究微生物与电极材料之间的相互作用机制,以实现更高效的电子传递和更稳定的微生物电极界面。

3) 通过合成生物学手段,对微生物进行基因层面的改造,以增强其电子传递能力和代谢途径的调控,从而提高 MES 系统的整体性能。

4) 探索出决定增长碳链途径的关键因素,寻找更高效的增长碳链菌株的调控方法。

5) 随着 MES 技术的成熟,未来的工作也需考虑开发适合工业化应用的放大策略,包括生物反应器设计、过程控制等方面。

参考文献:

- [1] 董聪,董秀成,蒋庆哲,等.《巴黎协定》背景下中国碳排放情景预测:基于 BP 神经网络模型[J].生态经济,2018,34(2):18-23.
- [2] INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. CO₂ emissions in 2023[R/OL]. (2024-03-01)[2024-07-15]. <https://www.iea.org/reports/co2-emissions-in-2023>.
- [3] 蔡韬,刘玉万,朱蕾蕾,等.二氧化碳人工生物转化[J].生物工程学报,2022,38(11):4101-4114. DOI: 10.13345/j.cjb.220889.
- [4] CHOI O,SANG B I. Extracellular electron transfer from cathode to microbes:application for biofuel production[J]. Biotechnology for Biofuels,2016,9(1):1-14. DOI:10.1186/s13068-016-0426-0.
- [5] GAJDA I,YOU J,MENDIS B A,*et al.* Electrosynthesis, modulation, and self-driven electroseparation in microbial fuel cells[J]. iScience,2021,24(8):102805. DOI:10.1016/j.isci.2021.102805.
- [6] WANG Ruiwen,LI Huidong,SUN Jinzhi,*et al.* Nanomaterials facilitating microbial extracellular electron transfer at interfaces[J]. Advanced Materials,2021,33(6):2004051(1-19). DOI:10.1002/adma.202004051.
- [7] 苏紫荆,刘远峰,孙亚昕,等.促进微生物胞外电子转移的纳米材料研究进展[J].精细化工,2023,40(4):791-801. DOI:10.13550/j.jxhg.20220599.
- [8] BIAN Bin,BAJRACHARYA S,XU Jiajie,*et al.* Microbial electrosynthesis from CO₂: Challenges, opportunities and perspectives in the context of circular bioeconomy[J]. Bioresource Technology,2020,302:122863(1-12). DOI:10.1016/j.biortech.2020.122863.
- [9] CHRISTODOULOU X,OKOROAFOR T,PARRY S,*et al.* The use of carbon dioxide in microbial electrosynthesis: Advancements,sustainability and economic feasibility[J]. Journal of CO₂ Utilization,2017,18:390-399. DOI:10.1016/j.jcou.2017.01.027.
- [10] MARSHALL C W,ROSS D E,FICHOT E B,*et al.* Electrosynthesis of commodity chemicals by an autotrophic microbial community[J]. Applied and Environmental Microbiology,2012,78(23):8412-8420. DOI:10.1128/AEM.02401-12.
- [11] LEKSHMI G S,BAZAKA K,RAMAKRISHNA S,*et al.* Microbial electrosynthesis: Carbonaceous electrode materials for CO₂ conversion[J]. Materials Horizons,2023,10(2):292-312. DOI:10.1039/D2MH01178F.
- [12] HUI Su,JIANG Yujing,JIANG Yuanfan,*et al.* Cathode materials in microbial electrosynthesis systems for carbon

- dioxide reduction: Recent progress and perspectives[J]. *Energy Materials*, 2023, 3(6): 300055(1-31). DOI: 10.20517/energymater. 2023. 60.
- [13] NEVIN K P, WOODARD T L, FRANKS A E, *et al.* Microbial electrosynthesis: Feeding microbes electricity to convert carbon dioxide and water to multicarbon extracellular organic compounds[J]. *mBio*, 2010, 1(2): e00103(1-10). DOI: 10.1128/mBio.00103-10.
- [14] BAJRACHARYA S, TER HEIJNE A, BENETTON X D, *et al.* Carbon dioxide reduction by mixed and pure cultures in microbial electrosynthesis using an assembly of graphite felt and stainless steel as a cathode[J]. *Biore-source Technology*, 2015, 195: 14-24. DOI: 10.1016/j.biortech. 2015. 05. 081.
- [15] ARYAL N, AMMAM F, PATIL S A, *et al.* An overview of cathode materials for microbial electrosynthesis of chemicals from carbon dioxide[J]. *Green Chemistry*, 2017, 19(24): 5748-5760. DOI: 10.1039/c7gc01801k.
- [16] GUO Kun, CHEN Xin, FREGUIA S, *et al.* Spontaneous modification of carbon surface with neutral red from its diazonium salts for bioelectrochemical systems[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2013, 47: 184-189. DOI: 10.1016/j.bios. 2013. 02. 051.
- [17] POPOV A L, KIM J R, DINSDALE R M, *et al.* The effect of physico-chemically immobilized methylene blue and neutral red on the anode of microbial fuel cell[J]. *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, 2012, 17(2): 361-70. DOI: 10.1007/s12257-011-0493-9.
- [18] JIANG Yong, LIANG Qinjun, CHU Na, *et al.* A slurry electrode integrated with membrane electrolysis for high-performance acetate production in microbial electrosynthesis[J]. *Science of The Total Environment*, 2020, 741: 140198(1-9). DOI: 10.1016/j.scitotenv. 2020. 140198.
- [19] AMEEN F, ALSHEHRI W A, NADHARI S A. Effect of electroactive biofilm formation on acetic acid production in anaerobic sludge driven microbial electrosynthesis[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(1): 311-318. DOI: 10.1021/acssuschemeng.9b05420.
- [20] LI Qing, FU Qian, KOBAYASHI H, *et al.* GO/PEDOT modified biocathodes promoting CO₂ reduction to CH₄ in microbial electrosynthesis[J]. *Sustainable Energy & Fuels*, 2020, 4(6): 2987-2997. DOI: 10.1039/d0se00321b.
- [21] HART J L, HANTANASIRISAKUL K, LANG A C, *et al.* Control of MXenes' electronic properties through termination and intercalation[J]. *Nature Communications*, 2019, 10(1): 522. DOI: 10.1038/s41467-018-08169-8.
- [22] TAHIR K, MIRAN W, JANG J, *et al.* MXene-coated biochar as potential biocathode for improved microbial electrosynthesis system[J]. *Science of The Total Environment*, 2021, 773: 145677. DOI: 10.1016/j.scitotenv. 2021. 145677.
- [23] HAN Shuo, LIU Hong, ZHOU C, *et al.* Growth of carbon nanotubes on graphene as 3D biocathode for NAD⁺/NADH balance model and high-rate production in microbial electrochemical synthesis from CO₂ [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(3): 1115-1123. DOI: 10.1039/c8ta10465d.
- [24] ZHAO Cuie, GAI Panpan, SONG Rongbin, *et al.* Nanostructured material-based biofuel cells: recent advances and future prospects[J]. *Chemical Society Reviews*, 2017, 46(5): 1545-1564. DOI: 10.1039/c6cs00044d.
- [25] JIANG Yong, CHU Na, ZHANG Wei, *et al.* Zinc: A promising material for electrocatalyst-assisted microbial electrosynthesis of carboxylic acids from carbon dioxide[J]. *Water Research*, 2019, 159: 87-94. DOI: 10.1016/j.watres. 2019. 04. 053.
- [26] ZHU Yansong, ZHANG Bingsen. Nanocarbon-based metal-free and non-precious metal bifunctional electrocatalysts for oxygen reduction and oxygen evolution reactions[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2021, 58(7): 610-628. DOI: 10.1016/j.jechem. 2020. 10. 034.
- [27] YANG Yi, NIU Shuwen, HAN Dongdong, *et al.* Progress in developing metal oxide nanomaterials for photoelectrochemical water splitting [J]. *Advanced Energy Materials*, 2017, 7(19): 1700555(1-26). DOI: 10.1002/aenm. 201700555.
- [28] RAMKUMAR R, MINAKSHI M. Fabrication of ultrathin CoMoO₄ nanosheets modified with chitosan and their improved performance in energy storage device[J]. *Dalton Transactions*, 2015, 44(13): 6158-6168. DOI: 10.1039/c5dt00622h.
- [29] HINDATU Y, ANNUAR M S M, GUMEL A M. Mini-review: Anode modification for improved performance of microbial fuel cell[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017, 73(C): 236-248. DOI: 10.1016/j.rser. 2017. 01. 138.

- [30] CUI Mengmeng, NIE Huarong, ZHANG Tian, *et al.* Three-dimensional hierarchical metal oxide-carbon electrode materials for highly efficient microbial electrosynthesis[J]. *Sustainable Energy & Fuels*, 2017, 1(5): 1171-1176. DOI:10. 1039/c7se00073a.
- [31] ARYAL N, WAN L, OVERGAARD M H, *et al.* Increased carbon dioxide reduction to acetate in a microbial electrosynthesis reactor with a reduced graphene oxide-coated copper foam composite cathode[J]. *Bioelectrochemistry*, 2019, 128: 83-93. DOI:10. 1016/j. bioelechem. 2019. 03. 011.
- [32] THATIKAYALA D, PANT D, MIN B. MnO₂/reduced graphene oxide nanohybrids as a cathode catalyst for the microbial reduction of CO₂ to acetate and isobutyric acid[J]. *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, 2021, 45: 101114(1-9). DOI:10. 1016/j. seta. 2021. 101114.
- [33] ZHU Hao, DONG Zhiwei, HUANG Qiong, *et al.* Fe₃O₄/granular activated carbon as an efficient three-dimensional electrode to enhance the microbial electrosynthesis of acetate from CO₂ [J]. *RSC Advances*, 2019, 9(59): 34095-34101. DOI:10. 1039/C9RA06255F.
- [34] HE Yuting, LI Qing, LI Jun, *et al.* Magnetic assembling GO/Fe₃O₄/microbes as hybridized biofilms for enhanced methane production in microbial electrosynthesis [J]. *Renewable Energy*, 2022, 185: 862-870. DOI: 10. 1016/j. renene. 2021. 12. 117.
- [35] WU Xiaoshuai, QIAO Yan, SHI Zhuanzhuan, *et al.* Hierarchically porous N-doped carbon nanotubes/reduced graphene oxide composite for promoting flavin-based interfacial electron transfer in microbial fuel cells[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(14): 11671-11677. DOI:10. 1021/acsami. 7b19826.
- [36] JIANG Yujing, HUI Su, JIANG Liping, *et al.* Functional nanomaterial-modified anodes in microbial fuel cells: Advances and perspectives[J]. *Chemistry*, 2023, 29(1): e202202002. DOI:10. 1002/chem. 202202002.
- [37] DING Qinran, LIU Qijing, ZHANG Yan, *et al.* Modular engineering strategy to redirect electron flux into the electron-transfer chain for enhancing extracellular electron transfer in *Shewanella oneidensis* [J]. *ACS Synthetic Biology*, 2023, 12(2): 471-481. DOI:10. 1021/acssynbio. 2c00408.
- [38] 宋浩, 卢昱君, 蔚欢, 等. 一种工程改造希瓦氏菌囊泡提高胞外电子传递的方法: 116004690A[P]. 2023-04-25.
- [39] 邵映芝, 车鉴, 程驰, 等. 分子生物学方法提高电活性微生物胞外电子传递效率的研究进展[J]. *中国生物工程杂志*, 2021, 41(6): 50-59. DOI:10. 13523/j. cb. 2102020.
- [40] 刘向, 张君奇, 张保财, 等. 强化产电微生物与电极间电子传递速率的研究进展[J]. *生物工程学报*, 2021, 37(2): 361-377. DOI:10. 13345/j. cjb. 200281.
- [41] JIANG Xiaocheng, HU Jinsong, LIEBER A M, *et al.* Nanoparticle facilitated extracellular electron transfer in microbial fuel cells[J]. *Nano Letters*, 2014, 14(11): 6737-6742. DOI:10. 1021/nl503668q.
- [42] ANTOLINI E. Composite materials for polymer electrolyte membrane microbial fuel cells[J]. *Biosensors & Bioelectronics*, 2015, 69: 54-70. DOI:10. 1016/j. bios. 2015. 02. 013.
- [43] SONG Rongbin, WU Yichao, LIN Zongqiong, *et al.* Living and conducting: Coating individual bacterial cells with *in situ* formed polypyrrole[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2017, 56(35): 10516-10520. DOI:10. 1002/anie. 201704729.
- [44] CHIRANJEEVI P, PATIL S A. Strategies for improving the electroactivity and specific metabolic functionality of microorganisms for various microbial electrochemical technologies[J]. *Biotechnology Advances*, 2020, 39: 107468(1-16). DOI:10. 1016/j. biotechadv. 2019. 107468.
- [45] HE Ying, WANG Shurong, HAN Xinyue, *et al.* Photosynthesis of acetate by *sporangium ovata*-CdS biohybrid system[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(20): 23364-23374. DOI:10. 1021/acsami. 2c01918.
- [46] YANG Wanning, ZHANG Hong, LAI Junxin, *et al.* Carbon dots with red-shifted photoluminescence by fluorine doping for optical bio-imaging[J]. *Carbon*, 2018, 128: 78-85. DOI:10. 1016/j. carbon. 2017. 11. 069.
- [47] RAN Zhiyong, YANG Hongxing, LI Zhi, *et al.* Pillar[6]arene@ AuNPs Functionalized N-CQDs@ Co₃O₄ hybrid composite for ultrasensitive electrochemical detection of human epididymis protein[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(27): 10161-10172. DOI:10. 1021/acssuschemeng. 0c02238.
- [48] ZHANG Siyu, ZHAO Xinpeng, GUO Xinqi, *et al.* Boosting the electricity generation of nonclassical electroactive microorganisms enabled by carbon dots[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 462: 142147. DOI:10. 1016/j. cej. 2023. 142147.
- [49] YANG Chenhui, ASLAN H, ZHANG Peng, *et al.* Carbon dots-fed *Shewanella oneidensis* MR-1 for bioelectricity enhancement[J]. *Nature Communications*, 2020, 11(1): 1379-1379. DOI:10. 1038/s41467-020-14866-0.

- [50] 李静,张宝刚,刘青松,等. 导电材料强化微生物直接种间电子传递产甲烷的研究进展[J]. 微生物学报,2021,61(6):1507-1524. DOI:10.13343/j.cnki.wsxb.20210176.
- [51] GAHLOT P,AHMED B,TIWARI S B,*et al.* Conductive material engineered direct interspecies electron transfer (DIET) in anaerobic digestion: Mechanism and application[J]. Environmental Technology & Innovation,2020,20:101056. DOI:10.1016/j.eti.2020.101056.
- [52] CARRILLO-PENˆA D,MATEOS R,MORˆAN A,*et al.* Reduced graphene oxide improves the performance of a methanogenic biocathode[J]. Fuel,2022,321:123957(1-8). DOI:10.1016/j.fuel.2022.123957.
- [53] WU Qi,XIAO Han,ZHU Hongguang,*et al.* Carbon felt composite electrode plates promote methanogenesis through microbial electrolytic cells[J]. Energies,2023,16(11):4416. DOI:10.3390/en16114416
- [54] YANG Houyun,WANG Yixuan,HE Chuanshu,*et al.* Redox mediator-modified biocathode enables highly efficient microbial electro-synthesis of methane from carbon dioxide[J]. Applied Energy,2020,274(15):115292(1-11). DOI:10.1016/j.apenergy.2020.115292.
- [55] QI Xuejiao,JIA Xuan,WANG Yong,*et al.* Development of a rapid startup method of direct electron transfer-dominant methanogenic microbial electrosynthesis[J]. Bioresource Technology,2022,358:127385(1-10). DOI:10.1016/j.biortech.2022.127385.
- [56] DEUTZMANN J S,KRACKE F,SPORMANN A M. Microbial electromethanogenesis powered by curtailed renewable electricity[J]. Cell Reports Physical Science,2023,4(8):101515. DOI:10.1016/j.xcrp.2023.101515.
- [57] DE LA PUENTE C,CARRILLO-PENˆA D,PELAZ G,*et al.* Microbial electrosynthesis for CO₂ conversion and methane production: Influence of electrode geometry on biofilm development[J]. Greenhouse Gases: Science and Technology,2023,13(2):173-185. DOI:10.1002/ghg.2185.
- [58] ROHBOHM N,SUN Tianran,BLASCO-GˆOMEZ R,*et al.* Carbon oxidation with sacrificial anodes to inhibit O₂ evolution in membrane-less bioelectrochemical systems for microbial electrosynthesis[J]. EES Catalysis,2023,1(6):972-986. DOI:10.1039/D3EY00141E.
- [59] VU M T,NOORI M T,MIN B. Conductive magnetite nanoparticles trigger syntrophic methane production in single chamber microbial electrochemical systems[J]. Bioresource Technology,2020,296:122265(1-9). DOI:10.1016/j.biortech.2019.122265.
- [60] LI Yixin,LUO Qingliu,SU Jiaying,*et al.* Metabolic regulation of *Shewanella oneidensis* for microbial electrosynthesis: From extracellular to intracellular[J]. Metabolic Engineering,2023,80:1-11. DOI:10.1016/j.ymben.2023.08.004.
- [61] GUPTA P,VERMA N. Conversion of CO₂ to formate using activated carbon fiber-supported g-C₃N₄-NiCoWO₄ photoanode in a microbial electrosynthesis system[J]. Chemical Engineering Journal,2022,446:137029(1-14). DOI:10.1016/j.cej.2022.137029.
- [62] YU Linpeng,YUAN Yong,TANG Jiahuan,*et al.* Thermophilic *Moorella thermoautotrophica*-immobilized cathode enhanced microbial electrosynthesis of acetate and formate from CO₂ [J]. Bioelectrochemistry,2017,117:23-28. DOI:10.1016/j.bioelechem.2017.05.001.
- [63] QIU Z,ZHANG K,LI X L,*et al.* Sn promotes formate production to enhance microbial electrosynthesis of acetate *via* indirect electron transport[J]. Biochemical Engineering Journal,2023,192:108842. DOI:10.1016/j.bej.2023.108842.
- [64] LUO Jianquan,MEYER A S,MATEIU R V,*et al.* Cascade catalysis in membranes with enzyme immobilization for multi-enzymatic conversion of CO₂ to methanol[J]. New Biotechnology,2015,32(3):319-327. DOI:10.1016/j.nbt.2015.02.006.
- [65] ZHANG Zhibo,WANG Hui,NIE Yi,*et al.* Natural deep eutectic solvents enhanced electro-enzymatic conversion of CO₂ to methanol[J]. Frontiers in Chemistry,2022,10:894106. DOI:10.3389/fchem.2022.894106.
- [66] JOURDIN L,FREGUIA S,FLEXER V,*et al.* Bringing high-rate,CO₂-based microbial electrosynthesis closer to practical implementation through improved electrode design and operating conditions[J]. Environmental Science & Technology,2016,50(4):1982-1989. DOI:10.1021/acs.est.5b04431.
- [67] JOURDIN L,BURDYN T. Microbial electrosynthesis: Where do we go from here? [J]. Trends in Biotechnology,2021,39(4):359-69. DOI:10.1016/j.tibtech.2020.10.014.
- [68] ARYAL N,TREMBLAY P L,LIZAK D M,*et al.* Performance of different *Sporomusa* species for the microbial

- electrosynthesis of acetate from carbon dioxide[J]. *Bioresource Technology*, 2017, 233: 184-190. DOI: 10. 1016/j. biortech. 2017. 02. 128.
- [69] JOURDIN L, GRIEGER T, MONETTI J, *et al.* High acetic acid production rate obtained by microbial electrosynthesis from carbon dioxide[J]. 2015, 49(22): 13566-13574. DOI: 10. 1021/acs. est. 5b03821.
- [70] 祁家欣, 曾翠平, 骆海萍, 等. 羧基改性阴极对微生物电合成系统产乙酸性能的影响机制[J]. *环境科学*, 2019, 40(05): 2302-2309. DOI: 10. 13227/j. hjkx. 201808250.
- [71] ZHANG Tian, NIE Huarong, BAIN T S, *et al.* Improved cathode materials for microbial electrosynthesis[J]. *Energy & Environmental Science*, 2013, 6(1): 217-224. DOI: 10. 1039/C2EE23350A.
- [72] VIGGI C C, COLANTONI S, FALZETTI F, *et al.* Conductive magnetite nanoparticles enhance the microbial electrosynthesis of acetate from CO₂ while diverting electrons away from methanogenesis[J]. *Fuel Cells*, 2020, 20(1): 98-106. DOI: 10. 1002/fuce. 201900152.
- [73] 孙芝兰, 陈以峰. 乙烯的直接生物合成[J]. *生物工程学报*, 2013, 29(10): 1431-1440. DOI: 10. 13345/j. cjb. 2013. 10. 008.
- [74] LI Yang, YANG Shujie, MA Danlei, *et al.* Microbial engineering for the production of C2-C6 organic acids[J]. *Natural Product Reports*, 2021, 38(8): 1518-1546. DOI: 10. 1039/d0np00062k.
- [75] ZHU Yihui, EITEMAN M A, ALTMAN R, *et al.* High glycolytic flux improves pyruvate production by a metabolically engineered *Escherichia coli* strain[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2008, 74(21): 6649-6655. DOI: 10. 1128/AEM. 01610-08.
- [76] WANG Zhikun, GAO Cuijuan, WANG Qian, *et al.* Production of pyruvate in *Saccharomyces cerevisiae* through adaptive evolution and rational cofactor metabolic engineering[J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2012, 67: 126-131. DOI: 10. 1016/j. bej. 2012. 06. 006.
- [77] LUO Zhengshan, LIU Song, DU Guocheng, *et al.* Enhanced pyruvate production in *Candida glabrata* by carrier engineering[J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 2018, 115(2): 473-482. DOI: 10. 1002/bit. 26477.
- [78] BOUZON M, PERRET A, LOREAU O, *et al.* A synthetic alternative to canonical one-carbon metabolism[J]. *ACS Synthetic Biology*, 2017, 6(8): 1520-1533. DOI: 10. 1021/acssynbio. 7b00029.
- [79] 任杰, 曾安平. 基于二氧化碳的生物制造: 从基础研究到工业应用的挑战[J]. *合成生物学*, 2021, 2(06): 854-862. DOI: 10. 12211/2096-8280. 2021-086.
- [80] MOHAN V S, MODESTRA J A, AMULYA K, *et al.* A circular bioeconomy with biobased products from CO₂ sequestration[J]. *Trends in Biotechnology*, 2016, 34(6): 506-519. DOI: 10. 1016/j. tibtech. 2016. 02. 012.
- [81] WU Zaiqiang, WANG Junsong, ZHANG Xueli, *et al.* Engineering an electroactive *Escherichia coli* for the microbial electrosynthesis of succinate by increasing the intracellular FAD pool[J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2019, 146: 132-142. DOI: 10. 1016/j. bej. 2019. 03. 015.
- [82] GANIGUÉ R, PUIG S, BATLLE-VILANOVA P, *et al.* Microbial electrosynthesis of butyrate from carbon dioxide[J]. *Chemical Communications*, 2015, 51(15): 3235-3238. DOI: 10. 1039/c4cc10121a.
- [83] SHARMA M, ARYAL N, SARMA P M, *et al.* Bioelectrocatalyzed reduction of acetic and butyric acids *via* direct electron transfer using a mixed culture of sulfate-reducers drives electrosynthesis of alcohols and acetone[J]. *Chemical Communications*, 2013, 49(58): 6495-6497. DOI: 10. 1039/c3cc42570c.
- [84] VASSILEV I, HERNANDEZ P A, BATLLE-VILANOVA P, *et al.* Microbial electrosynthesis of isobutyric, butyric, caproic acids, and corresponding alcohols from carbon dioxide[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(7): 8485-8493. DOI: 10. 1021/acssuschemeng. 8b00739.
- [85] BATLLE-VILANOVA P, GANIGUÉ R, RAMÍO-PUJOL S, *et al.* Microbial electrosynthesis of butyrate from carbon dioxide: Production and extraction[J]. *Bioelectrochemistry*, 2017, 117: 57-64. DOI: 10. 1016/j. bioelechem. 2017. 06. 004.
- [86] JOURDIN L, WINKELHORST M, RAWLS B, *et al.* Enhanced selectivity to butyrate and caproate above acetate in continuous bioelectrochemical chain elongation from CO₂: Steering with CO₂ loading rate and hydraulic retention time[J]. *Bioresource Technology Reports*, 2019, 7: 100284. DOI: 10. 1016/j. biteb. 2019. 100284.
- [87] ROGHAI M, HOOGSTAD T, STEIK D P B T B, *et al.* Controlling ethanol use in chain elongation by CO₂ loading rate[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(3): 1496-1505. DOI: 10. 1021/acs. est. 7b04904.
- [88] KRACKE F, WONG A B, MAEGAARD K, *et al.* Robust and biocompatible catalysts for efficient hydrogen-driven

- microbial electrosynthesis[J]. *Communications Chemistry*, 2019, 2(1): 45(1-9). DOI: 10. 1038/s42004-019-0145-0.
- [89] TAHIR K, MIRAN W, JANG J, *et al.* Enhanced product selectivity in the microbial electrosynthesis of butyrate using a nickel ferrite-coated biocathode[J]. *Environmental Research*, 2021, 196: 110907. DOI: 10. 1016/j. envres. 2021. 110907.
- [90] THATIKAYALA D, MIN B. Copper ferrite supported reduced graphene oxide as cathode materials to enhance microbial electrosynthesis of volatile fatty acids from CO₂ [J]. *Science of The Total Environment*, 2021, 768: 144477 (1-11). DOI: 10. 1016/j. scitotenv. 2020. 144477.
- [91] SRIKANTH S, KUMAR M, SINGH D, *et al.* Long-term operation of electro-biocatalytic reactor for carbon dioxide transformation into organic molecules[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 265: 66-74. DOI: 10. 1016/j. biortech. 2017. 12. 075.
- [92] MAY H D, EVANS P J, LABELLE E V. The bioelectrosynthesis of acetate[J]. *Current Opinion in Biotechnology*, 2016, 42: 225-233. DOI: 10. 1016/j. copbio. 2016. 09. 004.
- [93] LIU Wenzong, HUANG Shihching, ZHOU Aijuan, *et al.* Hydrogen generation in microbial electrolysis cell feeding with fermentation liquid of waste activated sludge[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37(18): 13859-13864. DOI: 10. 1016/j. ijhydene. 2012. 04. 090.
- [94] WANG Donglin, LIANG Qinjun, CHU Na, *et al.* Deciphering mixotrophic microbial electrosynthesis with shifting product spectrum by genome-centric metagenomics[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 451: 139010 (1-9). DOI: 10. 1016/j. cej. 2022. 139010.
- [95] VAN EERTEN-JANSEN M C A A, TER HEIJNE A, GROOTSCHOLTEN T I M, *et al.* Bioelectrochemical production of caproate and caprylate from acetate by mixed cultures[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2013, 1(5): 513-518. DOI: 10. 1021/sc300168z.
- [96] TEO Weisuong, LING Hua, YU Aiqun, *et al.* Metabolic engineering of *Saccharomyces cerevisiae* for production of fatty acid short- and branched-chain alkyl esters biodiesel[J]. *Biotechnology for Biofuels*, 2015, 8(1): 1-9. DOI: 10. 1186/s13068-015-0361-5.
- [97] JIA Yating, QIAN Danshi, CHEN Yuancai, *et al.* Intra/extracellular electron transfer for aerobic denitrification mediated by in-situ biosynthesis palladium nanoparticles[J]. *Water Research*, 2021, 189: 116612(1-12). DOI: 10. 1016/j. watres. 2020. 116612.
- [98] JING Xinxin, WU Yichao, SHI Liang, *et al.* Outer membrane c-type cytochromes OmcA and MtrC play distinct roles in enhancing the attachment of *Shewanella oneidensis* MR-1 cells to goethite[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2020, 86(23): e01941-20. DOI: 10. 1128/AEM. 01941-20.
- [99] LABELLE E, MAY H. Energy efficiency and productivity enhancement of microbial electrosynthesis of acetate[J]. *Frontiers in Microbiology*, 2017, 8: 756(1-9). DOI: 10. 3389/fmicb. 2017. 00756.
- [100] YANG Y, JI Z, ZHOU J, *et al.* Production of C²⁺ products in novel microbial electrosynthesis coupled with anaerobic membrane bioreactor[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 476: 146328. DOI: 10. 1016/j. cej. 2023. 146328.
- [101] SRIKANTH S, SINGH D, VANBROEKHOVEN K, *et al.* Electro-biocatalytic conversion of carbon dioxide to alcohols using gas diffusion electrode[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 265: 45-51. DOI: 10. 1016/j. biortech. 2018. 02. 058.
- [102] LIU H X, SONG T S, FEI K Q, *et al.* Microbial electrosynthesis of organic chemicals from CO₂ by *Clostridium scatologenes* ATCC 25775 T[J]. *Bioresources and Bioprocessing*, 2018, 5: 7. DOI: 10. 1186/S40643-018-0195-7.

(责任编辑: 黄仲一 英文审校: 刘源岗)