

特约评述

DOI: 10.12211/2096-8280.2023-107

微生物电合成技术转化二氧化碳研究进展

陈雨^{1,2}, 张康^{1,2}, 邱以婧^{1,2}, 程彩云^{1,2}, 殷晶晶^{1,2}, 宋天顺^{1,2}, 谢婧婧^{1,2}

(¹ 南京工业大学材料化学工程国家重点实验室, 江苏 南京 211816; ² 南京工业大学生物与制药工程学院, 江苏 南京 211816)

摘要: 为了实现碳中和绿色经济, 人们利用生物炼制技术对二氧化碳 (CO₂) 进行转化利用。其中, 微生物电合成 (MES) 是通过电能驱动生物催化剂将 CO₂ 转化为化学品的新兴技术。目前 MES 仍存在微生物固碳效率低、电子传递机制未明确、产品合成速率低、反应器元件适用性差等问题, 这成为其规模化应用的限制因素。本文基于阴极微生物获得电子的途径, 系统综述了电极、H₂、甲酸、CO 以及其他电子供体在 MES 系统内的电子供给机制。通过合成生物学改造电活性微生物的导电纳米线, 优化微生物相关氢化酶、甲酸脱氢酶和 CO 脱氢酶的表达是提高电子传递效率的有效方法。进一步通过阴极修饰, 强化微生物-电极间电子传递速率、提高生物相容性, 提供更多的还原力有利于高附加值产物的生成。除了增强阴极的电子传递效率, 构建具有高效气液固传质和电子传递的反应器、降低阳极电解水电位和调控微生物活性等也被证明是提高 MES 性能的重要策略。未来需要进一步解析微生物电子传递机制, 利用合成生物群落的方式强化 MES 的性能, 并构建更加高效的电极界面, 兼顾电子传递速率、底物传质和生物相容性。反应装置放大方面, 可通过多种方式的结合来提升电子传递和气体传质, 并将产物的分离也融合在一起, 推动该技术的进一步发展, 为“双碳”目标的实现提供新思路。

关键词: 微生物电合成; CO₂ 转化; 电子传递机制; 化学品; 合成生物学

中图分类号: Q816 文献标志码: A

Progress of microbial electrosynthesis for conversion of CO₂CHEN Yu^{1,2}, ZHANG Kang^{1,2}, QIU Yijing^{1,2}, CHENG Caiyun^{1,2}, YIN Jingjing^{1,2}, SONG Tianshun^{1,2}, XIE Jingjing^{1,2}

(¹ State Key Laboratory of Materials-Oriented Chemical Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 211816, Jiangsu, China;

² College of Biotechnology and Pharmaceutical Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 211816, Jiangsu, China)

Abstract: In order to achieve carbon neutrality and green economy, people use biorefinery technology to transform and utilize CO₂. Microbial electrosynthesis (MES) is an emerging technology that converts CO₂ into chemicals by electrically driven biocatalysts. Currently, the low efficiency of microbial carbon sequestration, an incomplete understanding of electron transfer mechanisms, low synthesis rate, and poor applicability of reactor components have

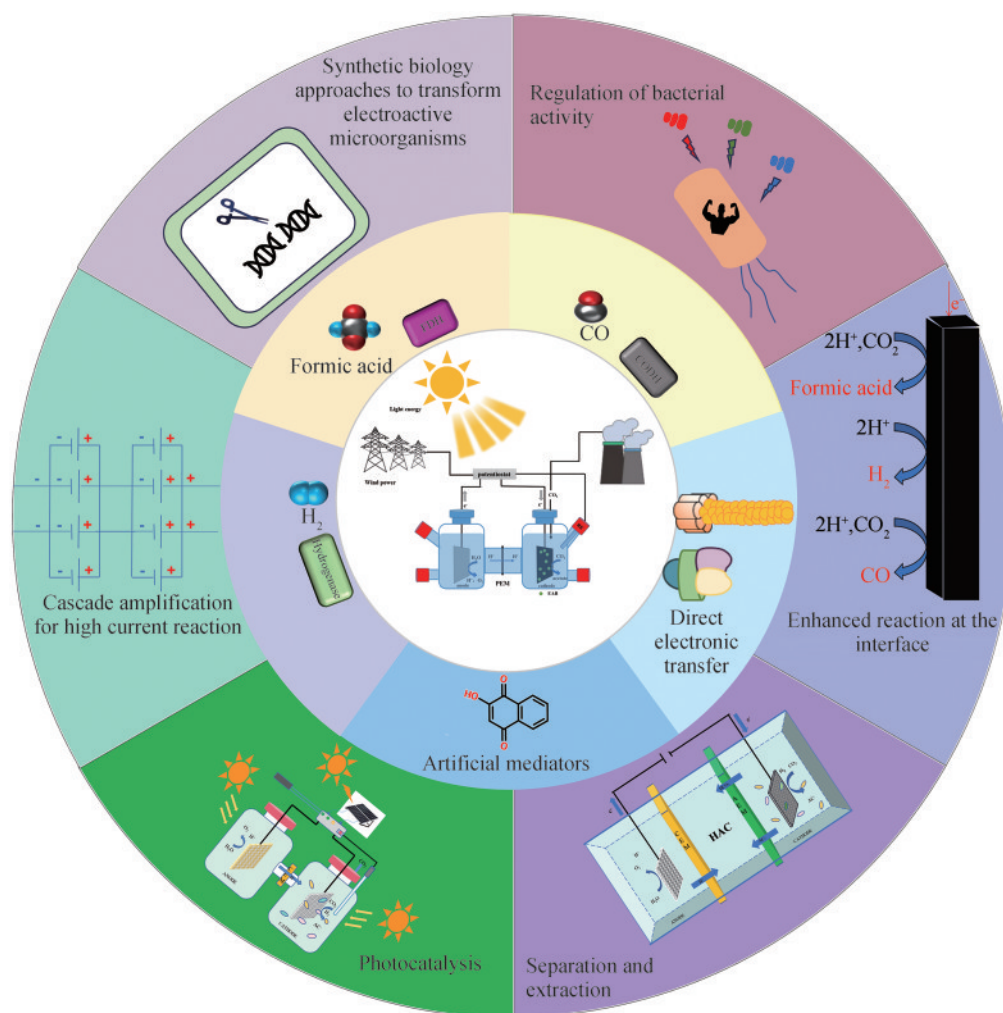
收稿日期: 2023-12-15 修回日期: 2024-04-16

基金项目: 国家重点研发计划 (2018YFA0901300, 2021YFA0910400); 国家自然科学基金 (22078149); 江苏省自然科学基金 (BK20220002)

引用本文: 陈雨, 张康, 邱以婧, 程彩云, 殷晶晶, 宋天顺, 谢婧婧. 微生物电合成技术转化二氧化碳研究进展[J]. 合成生物学, 2024, 5(5): 1142-1168

Citation: CHEN Yu, ZHANG Kang, QIU Yijing, CHENG Caiyun, YIN Jingjing, SONG Tianshun, XIE Jingjing. Progress of microbial electrosynthesis for conversion of CO₂[J]. Synthetic Biology Journal, 2024, 5(5): 1142-1168

been the limiting factors for the large-scale application of MES. In this paper, the mechanisms of electron supply in the MES system, including through electrodes and electron donors such as H_2 , formic acid, CO, and other molecules, are systematically reviewed based on how cathodic microorganisms obtain electrons. It is an effective method to improve electron transport efficiency by modifying conductive nanowires of electroactive microorganisms and optimizing the expression of microbially associated hydrogenase, formate dehydrogenase and CO dehydrogenase using synthetic biology techniques. Additionally, cathode modification aimed at improving electron transfer rates between microbes and electrodes, enhancing the biocompatibility, and providing more reducing power can facilitate the generation of value-added products. In addition to enhancing the electron transfer efficiency of the cathode, the construction of a reactor with high efficiency of gas-liquid-solid mass transfer and electron transfer, the reduction of anode potential for water electrolysis, and the regulation of microbial activity are also important strategies to enhance MES performance. In the future, it is necessary to further elucidate the mechanism of microbial electron transport and strengthen the performance of MES by means of synthetic biological communities, and by designing a more efficient electrode interface that balances electron transfer rate, substrate mass transfer and biocompatibility. In terms of the scaling-up of reaction devices, electron transfer and gas mass transfer can be improved through the combination of various methods, and integrating product separation processes can promote the further development of the technology and provide new ideas for the realization of the “Carbon Peak and Carbon Neutrality” goal.



Keywords: microbial electrosynthesis; CO_2 conversion; electron transfer mechanisms; chemicals; synthetic biology

21世纪受人口增长和经济发展的影响,全球能源消耗也呈现指数式增长趋势,多样的环境和能源问题愈演愈烈^[1-3]。温室气体的排放导致全球气温上升、海平面上升和土地荒漠化^[4-7],这严重破坏了地球生态平衡,危害了人类的生存环境^[8-12]。2020年我国提出“碳达峰、碳中和”的发展目标^[13-16],开发新能源替代传统化石能源,以此减少二氧化碳(CO₂)的排放,同时利用人工固碳技术将来自工厂和大气中的CO₂进行富集与封存。然而这并不能从根本上减少CO₂,被封存的CO₂仍然需要被进一步转化,从而实现碳经济的循环^[17-20]。

利用微生物转化CO₂为高附加值增值化学品被认为是实现循环碳经济的有效方法之一,属于第三代生物炼制技术^[21-22]。其不仅能够缓解环境问题,也是对最丰富廉价碳资源的有效利用。而微生物电合成(microbial electrosynthesis, MES)技术,通过外加很小的电势/电压,电自养微生物可利用阴极上传递的电子,经生物固碳途径将CO₂还原成多碳精细化学品,在此过程中微生物催化可以自我更新。相较于无机电催化还原CO₂,MES借助微生物自身灵活多样的代谢途径和代谢工程技术,能够将CO₂还原为酸、醇、萜烯、生物聚酯等长碳链化合物^[23-27]。与传统的植物通过光合作用利用太阳能转化CO₂相比,MES光电转化效率更高,可直接获得化学品,无需对生物质进一步加工,降低了处理生物质过程中的能耗与环境污染,在环境与能源领域正受到越来越多的关注。此外,MES具有很高的能量转化效率,电能转化为化学能的效率超过80%。因此,MES不仅是一种前沿的负碳技术,也为可再生能源的储存提供了新的思路,有望为“双碳”目标实现提供新的技术方案。

在MES中,CO₂的还原主要通过还原乙酰辅酶A途径(Wood-Ljungdahl pathway, WLP)和卡尔文循环(Calvin-Benson-Bassham cycle, CBB cycle)^[28-30]。随着基因技术的进展,研究人员对微生物的电子传递途径以及相关基因片段进行了深入研究,通过合成生物学方法对微生物进行改造使其更适用于MES体系的研究^[31-32]。新的反应器元件被陆续开发出来,这些元件的修饰和改造伴随着MES体

系的发展,这为MES体系的大规模应用提供了可能^[33-35]。然而目前MES系统仍存在碳固定效率低、电子传递机制未明等问题^[25, 36-37]。本综述基于电子供体方式的不同,论述了合成生物学方法在MES体系应用的潜力,同时总结了目前MES体系中工程强化的策略进展,并展望了MES技术未来的发展方向。

1 阴极电子供体方式及强化策略

不同的阴极电子供体会影响电子传递速率以及生物催化转化CO₂到化学品的种类,因此是限制MES性能的主要因素。目前阴极电子供体方式(图1)主要有基于电极直接电子传递,氢气(H₂)介导的间接电子传递,甲酸介导的间接电子传递,一氧化碳(CO)介导的间接电子传递,有机/人工电子供体等。表1总结了5种电子供体的原理、优势和缺点。

1.1 电极作为电子供体的直接电子传递

电极作电子供体进行的直接电子传递(DET),指的是微生物通过细胞色素蛋白或者纳米导线和电极物理接触,微生物可从电极上直接获得电子将CO₂转化为化学品^[38-39]。细胞色素蛋白是电活性微生物胞外导电的主要元件,它的位置分布特殊且功能明确,在电极的直接电子传递中起着重要的作用^[40]。纳米导线最早由Lovely等^[41]在*Geobacter sulfurreducens*的细胞表面发现,纳米导线主要由微生物的导电鞭毛(electrically conductive pili, e-Pili)或相关的色素蛋白组成,e-Pili长达几十微米,可以支持较长距离的直接电子传递^[42]。

典型通过细胞色素蛋白进行直接电子传递的微生物是*Shewanella oneidensis*,通过过表达*S. oneidensis* MR-1的C型细胞色素蛋白CymA^[43]来提高微生物直接传递电子的速率,这一策略将微生物燃料电池的最大功率密度提高至436.5 mW/m²,是未改造菌株的3.6倍。这种提高CymA的方法也可用于增强MES中微生物直接获得电子的传递速率。除了对相关蛋白的表达水平调控外,整体蛋白的结构优化也能提高电活性微生物的直接电子

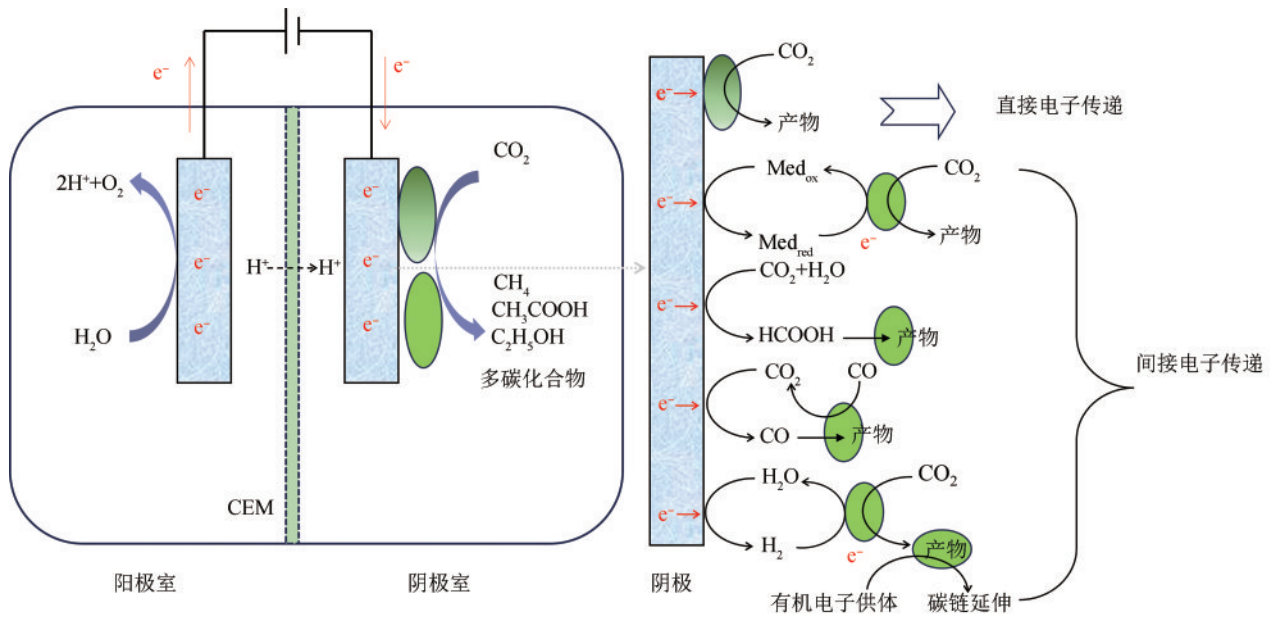


图1 微生物电合成的阴极电子传递方式

Fig. 1 Cathodic electron transfer modes in microbial electrosynthesis

表1 微生物电合成中的电子供体方式

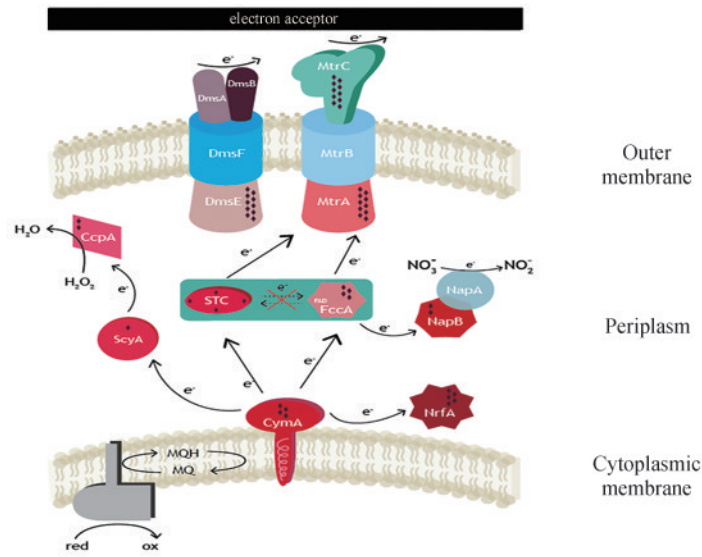
Table 1 Electron donor modes in microbial electrosynthesis

电子供体方式	基本原理	优势	缺点
电极	通过纳米导线和细胞色素蛋白与电极的物理接触实现电子传递	无需电子穿梭体，电子利用率高	电子传递距离短
H ₂	通过微生物体内的氢化酶将H ₂ 氧化以实现电子的释放传递	电子穿梭体来源简单，生物相容性好	氢气溶解度低，电子利用率低
甲酸	通过甲酸脱氢酶氧化释放电子，或直接被同化间接提供电子	甲酸溶解度高，生物相容性好	对微生物具有低毒性，大量的积累会影响pH
CO	通过一氧化碳脱氢酶氧化释放电子，或直接被同化间接提供电子	既可以作为电子供体又可以作为底物	对微生物体内的酶具有毒性，溶解度低
有机/人工	微生物相关代谢途径提供额外还原力的氧化还原反应	有利于碳链延长，获取高附加值产物	有机电子需要不断外源添加，部分人工电子介体对微生物有毒害作用

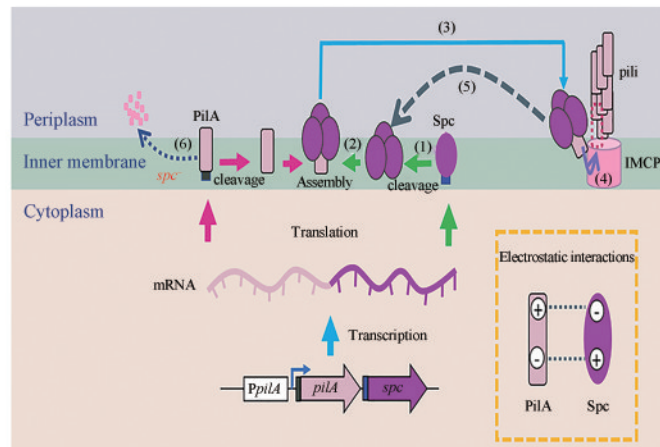
传递。由于细胞色素蛋白复杂多样，许多色素蛋白的表达并不利于电子传递，Gescher等^[44]敲除周质色素基因 *nrfA*、*ccpA*、*napB* 和 *napA*，并在相应敲除位点表达色素蛋白 *CctA*，随着 *cctA* 基因的表达电子转移率明显提高，使得生物电化学系统中的铁还原率提高了1.7倍，电流产生提高了23% [图2(a)]。

电极可以通过纳米导线为电活性微生物提供电子，但由于菌株本身的差异性以及生长环境不同导致纳米导线的丰度和排列结构差距较大^[45-46]。为了增强微生物的直接电子传递性能，研究者们对微生物的 *e-pili* 的形成和构造进行了探究和改造。

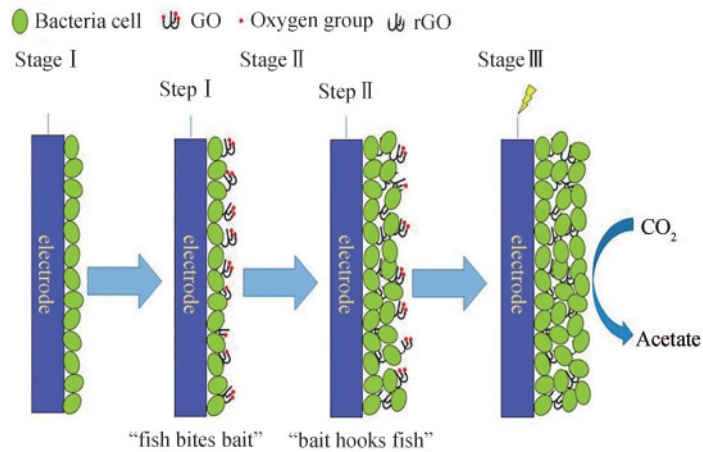
Liu等^[47]在 *G. sulfurreducens* 中鉴定出一种菌毛合成的伴侣蛋白 (short pilin chaperone, *Spc*)，*Spc* 可以和菌毛单体蛋白 (*pilA*) 产生静电作用以此形成稳定的复合体 *Spc-pilA*，*Spc* 特定于组装 *e-pili* 相对较短的 *pilA* 单体，是形成 *e-pili* 的重要组成部分 [图2(b)]。Leang等^[48]研究了缺失基因对碳和电子流向的影响，结果发现缺失 *fliA* 基因导致 *Clostridium ljungdahlii* 无鞭毛产生，使 *C. ljungdahlii* 失去运动性。这反向性地给出一定的启示，通过过表达 *fliA* 基因也可以增强 *C. ljungdahlii* 在电极表面的附着，从而促进生物膜的形成，增强 *C. ljungdahlii* 的直接电子传递速率。增强单个导电菌



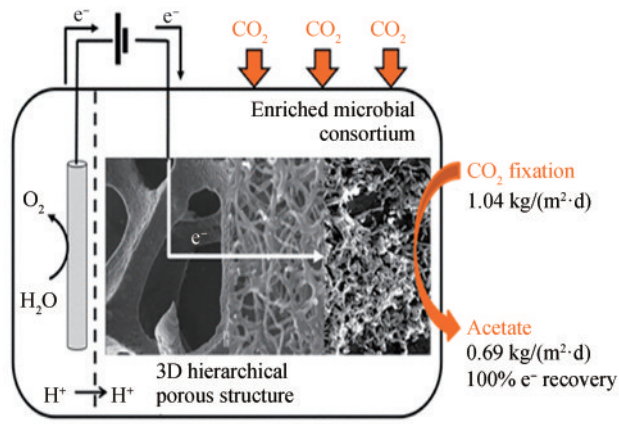
(a) 整体细胞色素蛋白结构优化^[44]
 (a) Overall cytochrome protein structure optimization^[44]



(b) 导电鞭毛伴侣蛋白^[47]
 (b) Conductive flagellar chaperonin^[47]



(c) 石墨烯-生物膜电极^[51]
 (c) Graphene-biofilm electrodes^[51]



(d) 泡沫碳基体电化学沉积CNT^[55]
(d) Electrochemical deposition of CNTs on RVC substrates^[55]

图2 直接电子传递相关策略

Fig. 2 Direct electron transfer-related strategies

毛的导电能力也是提高微生物直接电子传递能力的有效手段，通过将色氨酸^[49]掺入菌毛中使得单个菌毛的电导率提高超过80倍，进一步结合金纳米颗粒，形成有序的有机-无机杂化生物材料，使其导电性提高了170倍。这表明通过合成生物学手段能够大幅提高导电菌毛的导电能力，同时也可以根据不同目标电极来构建具备特异性的导电鞭毛结构来增强整体结构的导电性能。Ueki等^[50]设计短肽标签与*G. sulfurreducens*菌毛的羧基端融合，在不影响其导电率的前提下，可产生特异性黏附力的纳米导线结构，这能够增强电活性微生物通过纳米导线从电极获取电子的稳定性。

通过电极修饰来提高直接电子的传递速率，是MES中常见的强化方式。Song等^[51]使用电自养微生物将氧化石墨烯还原获得石墨烯-生物膜电极，层层组装的过程使得电极表面形成了微生物-石墨烯网状交错结构，这加速了生物膜的电传递速率，使得乙酸的产生速率提高了1.54倍[图2(c)]。利用泡沫镍三维网状结构提升微生物的附着面积，并同时修饰石墨烯以提高电子传递速率^[52]，最终70%的电子被回收，28天内乙酸浓度达到5.46 g/L，乙酸产率达到了0.195 g/(L·d)。Tahir等^[53]构建了具有大孔和高导电率的CNT-二维过渡金属碳化物生物阴极，该方法增强了阴极表面电子的转移，独特三维结构和丰富的活性位点富集了更多的微生物，最终获得了高于其他组1.5倍的丁酸盐产量。Marshall等^[54]在MES反应器中添加了30 g石

墨颗粒作为阴极，提高阴极的比表面积。实验末期，*Acetobacterium*、*Sulfurospirillum*、*Rhodobacteraceae*成为颗粒电极上主要的微生物，电化学分析表明，直接电子转移有助于乙酸盐的产生，乙酸的产率达到了1.04 g/(L·d)。Jourdin等^[55]以3D结构的泡沫碳作为基体，电化学沉积CNT来加速电子传递，增强微生物与电极的相互作用和微生物胞外电子转移，最终乙酸的浓度达到了0.685 kg/(m²·d)[图2(d)]。此外，也可通过在电极中引入金属，增强电极的导电性，使得电极带正电荷，有利于微生物的附着进行直接电子的传递。Nie等^[56]在石墨上嵌入锚定镍纳米线，从而有利于生物膜的形成，提高电子传递速率。此外，Zhang等^[57]利用壳聚糖或三聚氰胺来修饰碳布，使其带正电荷，有利于微生物的附着，提高直接电子传递速率，使得乙酸的产生速率提高了6~7倍。

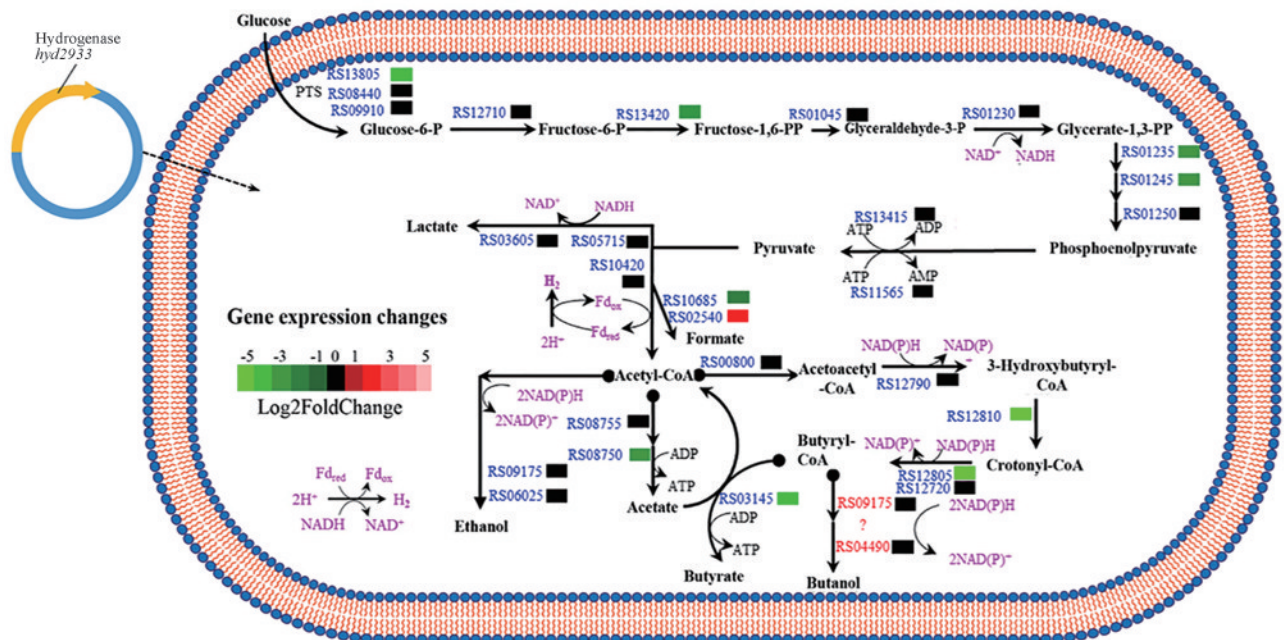
1.2 H₂作为电子供体的间接电子传递

H₂作为间接电子供体也被广泛应用在MES中^[58]，在MES中通过H₂介导的电活性微生物有乙酸菌^[27, 59-61]，如*Sporomusa ovate*、*C. ljungdahlii*，其具备WLP途径，可以利用H₂来加速乙酸等脂肪酸的生成。

MES中的电活性微生物利用H₂作为电子供体主要依靠的是细胞内的氢化酶。以*C. ljungdahlii*为例，在WLP途径中H₂的利用主要依靠氢化酶复合酶，其是由HytA-E、HytA-D和Fdh三个亚基组

成, H_2 在氢化酶复合酶的催化下氧化, 同时生成 Fd^{2+} 和 $NADH/NADPH$ [29]。 $NADH/NADPH$ 作为还原当量参与 CO_2 的固定 [62], 而电子分叉酶 Nfn 负责 Fd 、 $NADH$ 和 $NADPH$ 的相互转化, 同时 Fd^{2+} 也参与 Rnf 复合物产生质子梯度, 产生的质子梯度被用于 ATP 合酶以产生 ATP [63]。 氢化酶作为 H_2 氧化产电子的关键酶, 对其进行合成生物学相关改造可增强其利用 H_2 作为电子供体的效率。 $Chao$ 等 [64] 以大肠杆菌为模板, 对大肠杆菌的内源氢酶基因进行了研究, 过表达内源氢酶 $HYD-1$ 和 $HYD-2$ 分别导致琥珀酸产率增加 26.5% 和 36.7%。 为了进一步提高 H_2 的利用率, 在菌株中设计了还原性三羧酸循环 (rTCA) 和 CO_2 补充的途径, 该菌株的琥珀酸产率最高, 达到了 1.50 mol/L。 这表明过表达氢酶基因, 同时设置相关补充途径能够提高菌株的 H_2 利用率, 将 H_2 这一电子供体的作用放大。 Li 等 [65] 将 *Ethanoligenens harbinense* 的摄取氢化酶 ($Hyd2293$) 在 *Clostridium tyrobutyricum* 中异源过表达, 结果显示突变菌株 $Ct-Hyd293$ 的丁酸产量降低了 34%, 电子更多地流向了丁醇, 同时乙酸的产量提高了 148% [图 3(a)]。 摄取氢化酶的过表达将电子更多地导向丁醇。 上述合成生物学方法为提高 H_2 介导 MES 的电子传递速率和传递方向提供了思路。

同样可以利用 H_2 的还有 *Ralstonia eutropha* [66-67], 其可以通过卡尔文循环实现 H_2 的利用, 主要通过 CBB 循环来固定 CO_2 , 氢化酶催化氢气氧化生成电子和质子。 *R. eutropha* 含有 4 种氢化酶: 膜结合氢化酶 (MBH)、可溶性氢化酶 (SH)、调节氢化酶 (RH) 和 $NiFe$ 氢化酶 ($Hyd4$) [68]。 MBH 由 $HoxK$ 和 $HoxG$ 结构亚基组成, 它们通过 $HoxZ$ 锚定在膜上。 该酶将电子传递给 b 型细胞色素, 并进一步传递给电子传递链, 这为 *R. eutropha* 提供了能量, 而质子则传输至周质中为后续的 ATP 合成提供质子梯度 [69]。 SH 主要由 $HoxH$ 、 $HoxY$ 、 $HoxF$ 和 $HoxU$ 亚基组成 [70], 其主要负责将质子和电子传递给 NAD^+ 以产生 $NADH$, 这些 $NADH$ 被进一步用于固定 CO_2 。 *R. eutropha* 的基因优势使其完美契合于有氧参与的 MES 系统, 在单室 MES 体系中, *R. eutropha* 可以利用 H_2 、 O_2 、 CO_2 合成聚羟基丁酸酯 (PHB), PHB 是一种可以代替石油基的生物塑料。 但单室反应器会造成 O_2 在阴极还原生成活性氧 (ROS), ROS 会影响微生物的生长代谢。 研究人员为了克服这一阻碍, 对 *R. eutropha* 进行了分子改造, 使其生产具有还原性的番茄红素, 其可以和 ROS 反应, 以减小 ROS 对微生物生长的影响, 从而提高 MES 的反应效率 [图 3(b)] [71]。 有研究人员将高效的外源 $RuBisCO$ (核酮糖-1,5-二磷酸羧



(a) 氢化酶在 *Clostridium tyrobutyricum* 中异源过表达 [65]
 (a) Heterologous overexpression of hydrogenase in *Clostridium tyrobutyricum* [65]

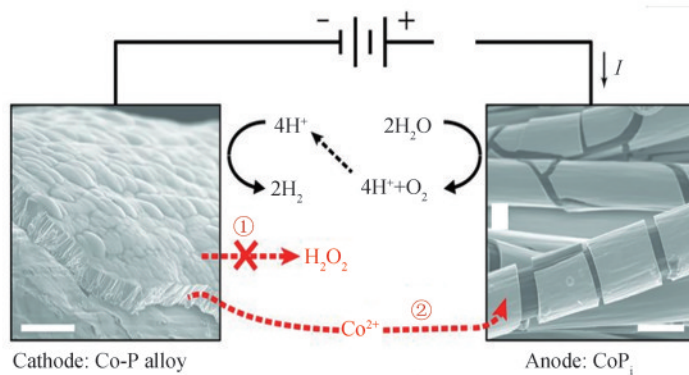
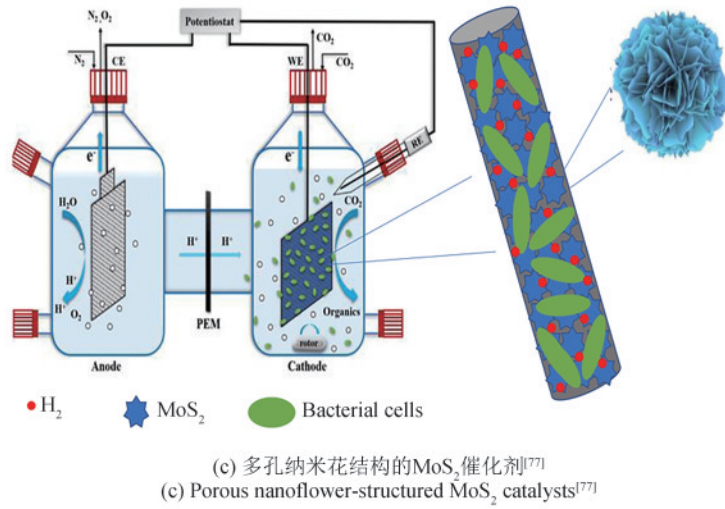
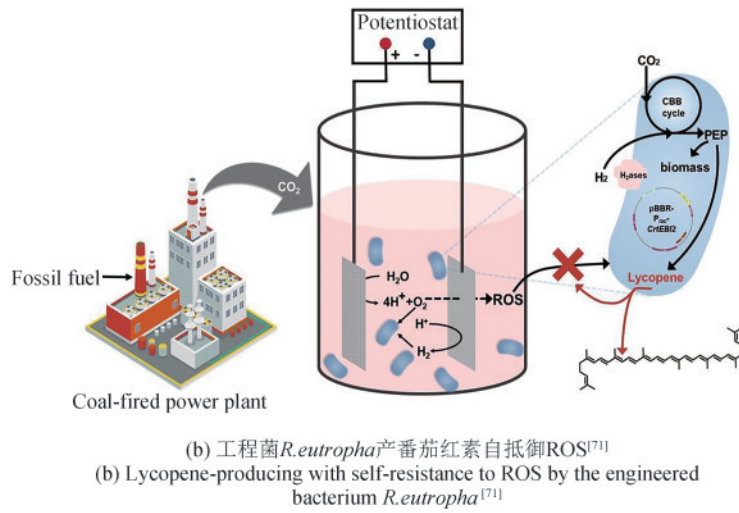


图3 H₂介导的间接电子传递相关策略

Fig. 3 Strategies related to H₂-mediated indirect electron transfer

化加氧酶) 引入到 *R. eutropha* 中, 并结合内源 GroES/EL 伴侣蛋白进行过表达, 同时, 通过调节 MBH 和 SH 的表达来优化氢化酶的表达, 可以提高

R. eutropha 的自养生长效率。在使用 H₂、CO₂ 和 O₂ 时, PHB 产量显著增加了 99.7%^[72]。除此之外, 乙酸菌的 WLP 途径也是 MES 中还原 CO₂ 的重要途

径, 以 *C. ljungdahlii* 为例, 其通过细胞内部的氢化酶氧化 H_2 以获得还原力并与 WLP 途径耦合还原 CO_2 。 *C. ljungdahlii* 的 H_2 氧化主要贡献于铁氧还原蛋白的还原, 随后通过 Rnf 复合物铁氧还原蛋白被氧化产生了 NADH 以还原 CO_2 , 同时形成了 H^+ 梯度以促进 ATP 的合成^[32]。 *C. ljungdahlii* 的 H_2 利用途径表明, 提高 H_2 的电子传递效率要着重于氢化酶和 Rnf 复合物的改造, 氢化酶是提供还原力的源头, 而 Rnf 复合物是重要的中心代谢阻碍, 它直接影响着微生物的生长和代谢^[73-74]。

利用析氢催化剂修饰阴极, 可降低氢气的析出电位, 使得更多的电子供体 H_2 生成, 提供更多的还原力给微生物还原 CO_2 ^[75]。 Fontmorin 等^[76] 利用导电聚合物聚苯胺来修饰阴极, 加速阴极析氢反应 (HER), 促进了微生物产丁酸盐的速率。此外, 钴、铁、镍、钼等过渡金属是良好的析氢材料, 可用于 MES 体系提高 HER 性能。 Tian 等^[58] 将 Mo_2C 析氢催化剂引入反应器的阴极, 结果表明负载了 Mo_2C 催化剂的阴极析氢速率 ($2.29 \times 10^4 \text{ mol/d}$) 提高了 12.7 倍, 并获得了 $0.19 \text{ g/(L}\cdot\text{d)}$ 的乙酸盐产率, 是对照组的 2.1 倍。利用水热还原法制备了高 HER 活性的 MoS_2 析氢催化剂, 获得的 MoS_2 催化剂呈现多孔纳米花结构, 有利于更多的析氢位点暴露, 并且其纳米花结构也有利于电子传递速率的增强, 最终析氢速率提高 4.3 倍, 乙酸盐产量达到了 $0.20 \text{ g/(L}\cdot\text{d)}$ ^[77] [图 3(c)]。 Tian 等^[78] 设计了一种多功能钙钛矿基阴极材料 $Pr_{0.5}BSCF-CF$, 该材料同时增加了 CO_2 吸收和 H_2 产量。结果表明, $Pr_{0.5}BSCF-CF$ 实验组的乙酸产量为 13.74 g/L , 在 70 天内乙酸盐产率为 $0.24 \text{ g/(L}\cdot\text{d)}$ 。但是过渡金属系列的析氢催化剂, 金属容易在溶液中泄漏, 从而影响到微生物的活性。 Liu 等^[79] 使用 CoPi 阳极和 CoP 合金阴极构建的 MES 系统, 在实现利用析氢催化剂提升 H_2 介导电子传递的同时, 抑制 ROS 的生成。进一步阳极 CoPi 能够氧化来自阴极泄漏的 Co^{3+} 到 Co^{2+} , 并重新沉积在电极表面, 从而降低溶液中钴离子对微生物的毒害, 最终获得了 $0.14 \text{ g/(L}\cdot\text{d)}$ 的 PHB 产率 [图 3(d)]。此外, Luo 等^[80] 利用 *S. oneidensis* MR-1 可接收阴极电子来产氢的特性, 使其与氧化石墨烯自组装构建非金属型的析氢催化剂, 促进了 H_2 的生成, 是未修饰的

3.1 倍, *C. ljungdahlii* 转化 CO_2 产乙酸盐和丁酸盐的产率分别为 $0.18 \text{ g/(L}\cdot\text{d)}$ 和 $0.07 \text{ g/(L}\cdot\text{d)}$ 。

此外, 也可在阴极中引入光催化剂, 通过光生电子作用来提升 HER 性能。石墨氮化碳 ($g-C_3N_4$) 是一种低成本的可见光响应的半导体材料, Cai 等^[81] 以 *Serratia marcescens* Q1 作为生物催化剂, 构建了具备 Z 型异质结的 $WO_3/MoO_3/g-C_3N_4$, 光生电子有利于氢气的析出, 空穴作为额外的驱动力诱导更多的阳极电子传递过来, 最终获得了 $0.19 \text{ g/(L}\cdot\text{d)}$ 的乙酸盐产率。进一步 Kong 等^[82] 构建了 $Ag_3PO_4/g-C_3N_4$ 光催化剂, 通过在 Ag_3PO_4 价带上形成的光生空穴驱动水氧化产生 H_2O_2 , 抑制了 Ag_3PO_4 的光腐蚀, 最终在 -1.1 V (vs SHE) 获得 $0.32 \text{ g/(L}\cdot\text{d)}$ 的乙酸盐产率。此外, 还可通过构建具有更负导带的 $MnFe_2O_4/g-C_3N_4$ ^[83] 和具有掺铝 $ZnO(AZO)$ ^[84] 薄膜层组成的光管理系统, 来提升光催化产氢的能力, 以增强基于 *S. marcescens* Q1 的 MES 性能。

利用光催化剂来强化氢介导的电子传递作用, 也可用于基于混菌体系的 MES 系统。 Song 等^[85] 通过水热还原合成了 $CuO/g-C_3N_4$ 光催化剂。 $CuO/g-C_3N_4$ 光激发产生的电子, 可通过直接和间接经氢气的方式, 传递给微生物, 并使得 *Acetobacterium* 和 *Arcobacter* 的丰度显著富集, 乙酸盐产率达到了 $0.16 \text{ g/(L}\cdot\text{d)}$ ($-1.05 \text{ V vs Ag/AgCl}$)。在 $CuO/g-C_3N_4$ 中掺入 rGO^[86], 以提高光生电子空穴分离能力、光的吸收强度以及电子传递能力, 从而使得其乙酸盐产率达到了 $0.27 \text{ g/(L}\cdot\text{d)}$ 。进一步构建 $\alpha-Fe_2O_3/g-C_3N_4$ Z 型异质结光催化剂^[87], 加速了光生电子空穴的分离速率, 提升了 H_2 的产生, 同时研究发现 $\alpha-Fe_2O_3$ 可以与细胞色素 C 相互作用, 也促进了电极与细菌之间的直接电子转移, 使得其乙酸盐产率达到了 $0.33 \text{ g/(L}\cdot\text{d)}$ ($-0.9 \text{ V vs Ag/AgCl}$)。

1.3 甲酸作为电子供体的间接电子传递

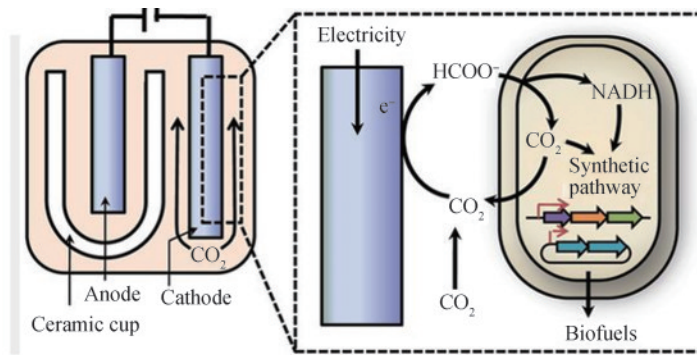
甲酸是一种良好的电子供体, 相比较 H_2 在溶液中低的溶解度, 甲酸盐在溶液中是高度可溶的, 并且甲酸盐对微生物表现出低毒性, 更容易被微生物利用, 通过生物合成形成有价值的化学品^[88]。

合成生物学方法可针对甲酸同化路径以及甲酸代谢途径中的反应关键酶的改造, 以提高甲酸

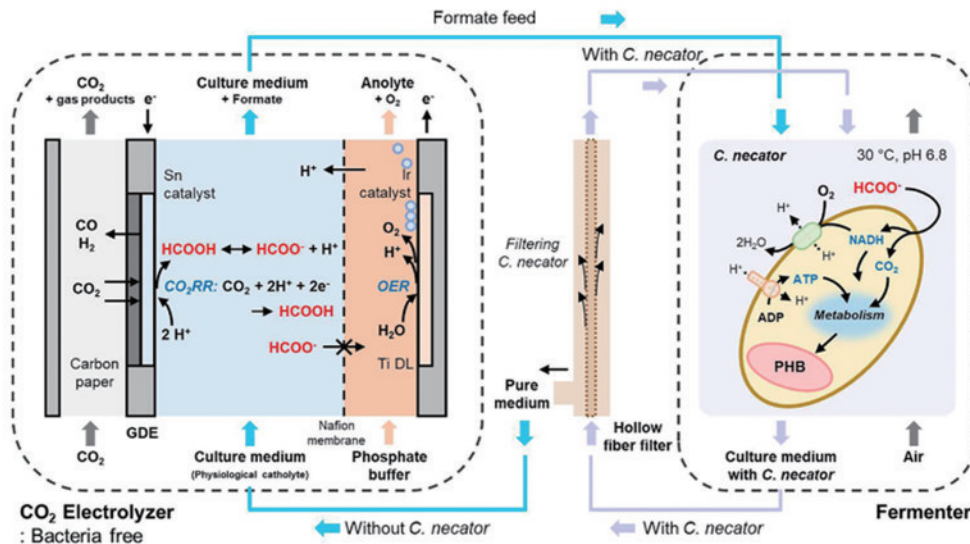
的代谢速率。在 *E. coli* 为代表的微生物中，rTHF-rgcv 途径的关键酶 GCS 更倾向于甲酸的裂解而非合成。为了促进 GCS 合成甘氨酸，通过过表达 *E. coli* 中的内源 GCS，同时敲除抑制甘氨酸合成的 *gcvR* 基因，得到的工程菌株 *E. coli* RG1 能够更好地转化甲酸与 CO₂ 生成甘氨酸^[89]。进一步，在 *E. coli* 中构建敲除 *serA* 基因的 rTHF-rgcv 途径，以促进 5,10-亚甲基四氢叶酸的合成，使得 rTHF-rgcv 途径的丙酮酸合成通量达到了总通量的 12.9%，与未改造菌株相比提高了 7.3%^[89]。除了针对 *E. coli* 进行的合成生物学改造，近年来针对 *C. ljungdahlii* 和 *R. eutropha* 甲酸代谢途径的研究逐渐涌现，这两种微生物都是 MES 中的典型电活性微生物。

R. eutropha 能够以甲酸盐为唯一的碳源和能量来进行生长，*R. eutropha* 以 Mo 为活性中心，依赖 NAD⁺ 的甲酸脱氢酶，其可以催化甲酸氧化为 CO₂，

将 NAD⁺ 还原为 NADH^[90]。*R. eutropha* 甲酸脱氢酶主要由 *fdsGBACD* 操作子编码，其由七个铁/S 簇、FMN 和一个钼中心组成^[91]。为了提高 *R. eutropha* 在甲酸盐上生长的适应性，Calvey 等^[92] 删除存在于染色体外巨质粒 pHG1 上的大基因组区域，构造了一个合理的工程 Δ*phcA* 和巨质粒缺陷菌株，其在甲酸上的最大生长速度提高了 24%，甲酸盐的消耗速率为 5.11 g/h±0.37 g/h，相比于野生型增加了 32%。也有研究者通过异源表达以扩大 *R. eutropha* 利用甲酸盐生产的产物谱。Collas 等^[93] 将异源巴豆酸盐途径导入 *R. eutropha* 中，使甲酸转化为巴豆酸，巴豆酸的产量达到了 148.0 mg/L，是对照的 2 倍。Li 等^[90] 利用电化学催化将 CO₂ 和水转化为甲酸，工程化的 *R. eutropha* H16 可以很好地利用甲酸，来产生生物燃料（0.846 g/L 异丁醇和 0.57 g/L 3-甲基-1-丁醇）[图4(a)]。有研究者从辅



(a) 甲酸介导的 *R. eutropha* 产生生物燃料^[90]
 (a) Formate mediated *R. eutropha* produces fuel^[90]



(b) 气体扩散电极产甲酸用于 PHB 合成^[97]
 (b) The gas diffusion electrode generates formate for PHB synthesis^[97]

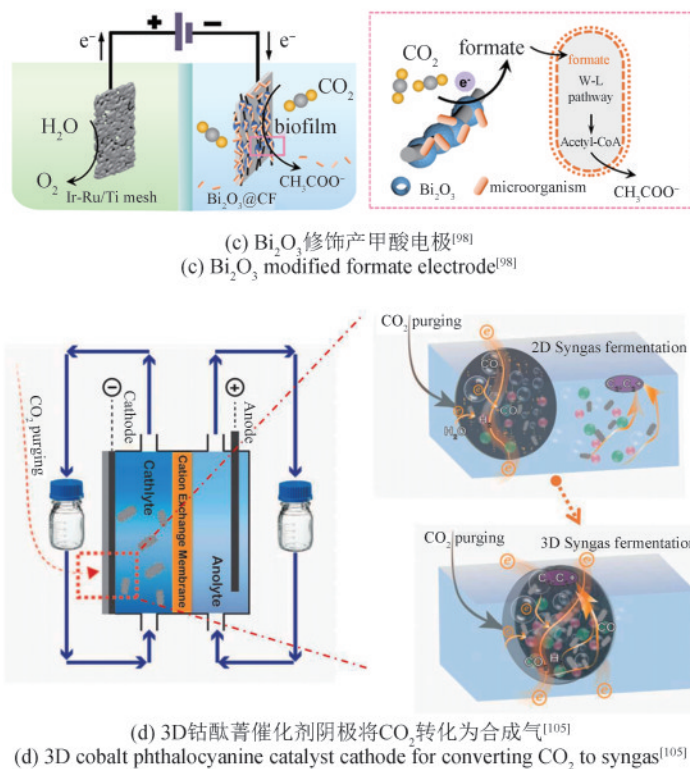


图4 甲酸和CO介导的间接电子传递

Fig. 4 Formate and CO-mediated indirect electron transfer

酶A的途径出发对 *R. eutropha* 进行改造, Black 等^[94] 在含有四个异源基因 *phaJ*、*ter*、*bldh* 和 *yqhD* 的多拷贝质粒上构建了一个合成操纵子, 重组了 *R. eutropha* 中的新型辅酶A依赖性途径, 使得 *R. eutropha* 利用甲酸可生产 30 mg/L 正丁醇。

以 *C. ljungdahlii* 为代表的乙酸菌可以通过 WLP 途径利用甲酸, 在 WLP 途径中, 甲酸脱氢酶可将 CO_2 还原成甲酸, 随后通过合成酶合成四氢叶酸 (THF), 生成甲酰 THF 以进入 WLP 途径的甲基分支, 在多酶的作用下合成乙酰辅酶A^[29, 32]。针对乙酸菌利用甲酸的合成生物学改造主要集中在 WLP 途径的甲基分支中, Straub 等^[95] 从 *C. ljungdahlii* 中提取处理甲酸的4种依赖四氢呋喃的酶以及磷酸反式乙酰化酶和乙酸激酶的基因片段, 并异源过表达在 *Acetobacterium woodii* 中, 结果显示转基因菌株的乙酸盐产量得到了提高, 在 H_2 和 CO_2 的气氛下进行微生物发酵, 得到了 9.61 g/L 的乙酸盐产率, 这要高于对照组的 8.16 g/L。

利用甲酸催化剂通过电催化将 CO_2 转化为甲酸, 生成的甲酸作为电子供体来促进微生物产生

更多的还原性物质, 在 MES 中也有相关报道。Qiu 等^[96] 采用 Sn 作为甲酸催化剂, 通过电沉积制备 Sn 改性阴极, 结果表明 Sn 修饰后的电极, 其甲酸选择性可以达到 20%, 要高于未修饰组的。Lim 等^[97] 在气体扩散电极上沉积了 Sn 催化剂, 然后通过电化学将 CO_2 转化为甲酸盐, 并利用循环泵将甲酸盐传递给 *R. eutropha*, 使其发酵来产 PHB。当气体扩散电极的电极面积为 4 cm^2 时, 120 h 可生产 1.38 g PHB, 生产率达到了 $0.28 \text{ g}/(\text{L}\cdot\text{d})$ [图4(b)]。Liu 等^[98] 通过水热合成制备了具有大比表面积、高分散度、良好界面结合性能的 Bi_2O_3 葫芦状电极, 该电极具有高的甲酸选择性 (92.4%) 以及良好的生物相容性, 最终使得 MES 中乙酸盐产量达到 $0.27 \text{ g}/(\text{L}\cdot\text{d})$ [图4(c)]。

1.4 CO 作为电子供体的间接电子传递

CO 在 WLP 途径中既可以充当电子供体又可以作为碳源被利用, 以 *C. ljungdahlii* 为代表的乙酸菌可以通过 CO 脱氢酶 (CODH) 将 CO 转变为 CO_2 提供额外的还原当量, 这些还原当量被用来合成更

多的还原产物，例如乙醇、2,3-丁二醇等^[99]。

WLP途径由两个线性分支组成，将CO和CO₂结合到生物分子中，通过双功能酶CODH/乙酰辅酶A合酶（ACS）产生乙酰辅酶A^[30]。当仅有CO₂作为碳源时，WLP途径通过CODH与ACS组成的复合酶将CO₂还原为CO并与甲基缩合形成乙酰-CoA。当存在CO时，CODH可以将CO氧化为CO₂以提供额外的还原当量，同时CO也可以直接被利用与甲基缩合为乙酰-CoA间接提供还原当量。这一过程中NAD⁺/NADH的循环再生依托于Nfn和Rnf两种复合物的配合^[76]。所以对于利用WLP途径固定CO₂的乙酸菌，CO是良好的电子供体。为了探究WLP途径中CO作为电子供体时相关的关键基因，Fast等^[100]将*C. ljungdahlii*中WLP途径的11个核心基因异源表达于*Clostridium acetobutylicum*，通过¹³C标记跟踪甲酸生成5,10-亚甲基四氢叶酸以及CO₂生成CO的情况，结果表明与CODH组合的ACS呈现低水平表达，从而影响了乙酰-CoA的生成。这表明CO作为电子供体时，ACS也是限制其电子传递的关键酶之一。此外Zhu等^[73]也对H₂/CO₂和CO下培养的*C. ljungdahlii*进行关键酶活性测定、代谢通量分析和转录组学分析，结果表明在CO发酵中乙醛：铁氧还蛋白氧化还原酶主要促进了乙酸酯到乙醛的反应。

CO作为电子供体的利用也受到CODH表达水平的影响，在合成生物学改造中，对CODH进行过表达可以增强CO利用。有研究表明共过表达CODH、辅酶CooC2和ACS的突变菌株（ELM031）显示出3.1倍的特定CO氧化速率以及1.4倍的特定乙酸生成速率^[101]。ELM031通过上调铁氧还蛋白和与能量转化直接相关的代谢而增强了还原潜力^[97]。CODH在MES中也被证明可以提高CO的利用率，Song等^[102]将酵母提取物加入MES体系的阴极，以考察CO作为MES底物的性能，结果显示酵母提取物可提高CODH活性，CODH活性较高时，乙酸酯和挥发性脂肪酸（VFA）的含量分别达到0.173 g/(L·d)和0.39 g/(L·d)。CODH活性较高时，使用CO进行电合成的最大库仑效率是使用CO₂电合成的2倍，进一步表明CODH的活性能够影响MES转化CO的性能。

目前MES中关于CO的相关研究较少，将CO

引入MES体系仍需攻克一些问题，比如CO对电极的毒化作用会导致反应器启动周期较长。Chu等^[103]评估了不同比例的CO/CO₂混合气对MES性能的影响，结果表明在CO/CO₂的浓度比为50%:50%时，C₄和C₆羧酸盐的生产性能最佳，其中乙酸盐的电子回收率为43.11%±1.31%、丁酸盐为34.11%±0.11%、己酸盐为15.41%±1.48%，这说明CO的加入有利于碳链延伸。此外，有研究人员将CO催化剂引入MES体系中^[104]，通过将CO₂转化为CO，然后再被微生物利用。这样使得反应过程具有较高的CO法拉第效率（92%），并可调节CO/H₂比例来促进MES反应。更进一步，Zhu等^[105]在多孔3D阴极中引入了高选择性的钴酞菁催化剂，将CO₂转化为合成气（H₂、CO、CO₂），实验结果表明3D多孔电极允许更稳定的CO和H₂的产生，配合阴极液的循环，最终乙酸盐的产率为1.4 g/(L·d)，乙醇的产率为0.87 g/(L·d) [图4(d)]。

1.5 有机/人工电子供体介导的电子传递

在MES中，除了H₂、甲酸和CO介导的间接电子传递，还有一些其他的电子供体介导的电子传递方式。MES中目前的产物，多以短链的乙酸为主，生成高附加值的长链羧酸盐仍然是一个巨大的挑战，而外加有机电子供体的方式会有利于碳链的延伸。Jiang等^[106]通过外加乙醇作为有机电子供体，来促进微生物转化底物向己酸盐的生产，在7天的反应中，获得了2.41 g/(L·d)的己酸盐产率，己酸的选择率达到了91.47%。Zhang等^[107]使用乙醇和乳酸作为杂交电子供体为MES提供额外的还原当量，杂交电子不仅提供了足够的还原力，而且通过乳酸原位释放的CO₂提高了气体传质速率，最终在7天分别获得了0.90 g/(L·d)的丁酸产率以及0.23 g/(L·d)的己酸产率，电子回收率达到了94.51%。通过宏基因组发现反β氧化途径和脂肪酸生物合成途径是MES产生中长链脂肪酸的主要途径。同时也证明了不同的接种源会影响产物谱的种类，从沉积物中而来的*Caproiciproducens*、*Clostridium*和*Rummeliibacillus*是生产丁酸和己酸的关键微生物。Wang等^[108]提出了有机/无机共培养的策略，即在反应过程中加入少量葡萄糖作为

电子供体, 来刺激微生物对 CO_2 的利用, 并获得碳链的延伸。通过宏基因组学分析发现, 混合培养降低了 WLP 途径和反 β 氧化途径, 脂肪酸生物合成途径的丰度逐渐提高, 证明了链延伸主要通过反 β 氧化途径进行。同时证明了 H_2 驯化的微生物菌群更有利于 $\text{C}_4 \sim \text{C}_6$ 产品的生产, 最终获得了 $0.036 \text{ g}/(\text{L}\cdot\text{d})$ 的丁酸盐产率 [图 5(a)]。Izadi 等^[88] 在以 CO_2 为原料的反应器中分别提供甲酸盐和乙醇反应 45 天, 在添加甲酸后, 丁酸和丁醇的产量显著提高, 而乙醇的添加则增加了产物的多样性, 丁酸盐的最终浓度达到了 $0.06 \text{ g}/(\text{L}\cdot\text{d})$ 。Li 等^[109] 研究了在 MES 反应器中不同的碳链延伸方法。通过在三室反应器中进行原位碳链延伸, 最终获得了 $0.33 \text{ g}/(\text{L}\cdot\text{d})$ 的己酸盐。由于原位反应器中部分乙醇被用于生产丁酸等其他产物, 因此非原位 ($78.7\% \pm 1.5\%$) 表现出高于原位 ($56.4\% \pm 0.5\%$) 的己酸产率。同时, 通过同位素示踪技术证实了 CO_2 和乙醇同时被微生物利用, 并参与碳链延伸。

Song 等^[110] 添加不同的人工电子介体以考察其对 MES 体系的影响。结果发现, 中性红 (NR) 和 2-羟基-1,4-萘醌 (HNQ) 的加入显著提高了乙酸合成效率, 表明这些介质提高了悬浮细胞与电极之间的电子传递能力, 添加 NR 或 HNQ 的 MES 乙酸产量更高。此外, Im 等^[111] 还针对 MES 转化 CO 进行相关人工电子介体的探究, 结果显示 HNQ 介导的 MES 体系可以将 CO 转化为更多的乙酸盐, 乙酸盐的产率达到了 $0.10 \text{ g}/(\text{L}\cdot\text{d})$ 。除了在电解液中添加人工电子介体, 在电极上负载人工电子媒介体也可以促进电子传递效率。Tian 等^[112] 利用人工

电子介体普鲁士蓝来修饰阴极, 利用二价铁和三价铁在细胞的电子传递, 以显著提高阴极的电化学性能, 这种修饰方式也增强了生物催化的活性, 并且修饰后的电极兼有亲水性和正电荷, 提高阴极的生物相容性, 加快了微生物电合成产乙酸盐的速率 [图 5(b)]。

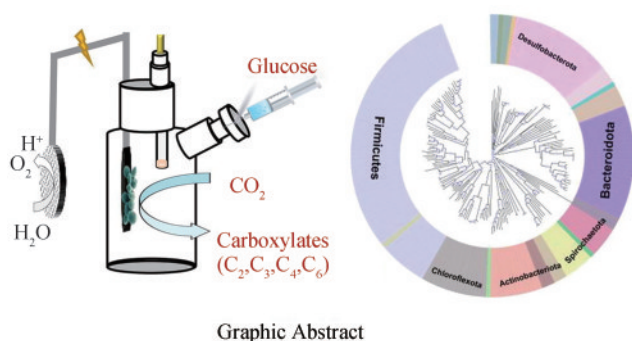
表 2 总结了微生物电合成的阴极强化情况。

2 其他强化 MES 转化 CO_2 到化学品的策略

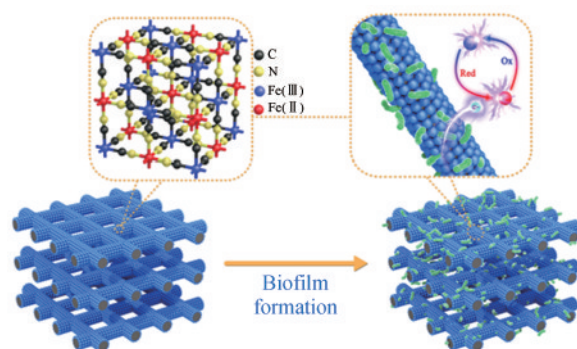
典型的 MES 结构, 是质子交换膜将反应器分隔成阳极室和阴极室, CO_2 在阴极被微生物还原成化学品。现行的研究, 多是通过强化阴极的电子传递速率来达到增强 MES 效率的目的。但是在 MES 反应的过程中, 其他因素也会影响生物催化 CO_2 转化成化学品的速率。如反应器结构会影响到气体的传质和产物的生成分离等, 阳极催化的半反应速率会影响到施加的电位和电子传递速率, 微生物尤其是混菌的驯化或调控也会影响到微生物转化 CO_2 到化学品的种类和速率 (图 6)。因此, 以下对反应器结构、阳极修饰和微生物活性调控方面的强化策略进行展开综述。

2.1 反应器优化增强 MES 性能

从微生物电子传递速率及微生物生长代谢角度度出发, MES 反应器要具备良好的气液传质性能,



(a) 葡萄糖增强MES底物碳链延伸^[108]
(a) Glucose enhancement for MES substrate carbon chain extension^[108]



(b) 人工电子介体普鲁士蓝来修饰阴极^[112]
(b) artificial electron mediator Prussian blue to modify the cathode^[112]

图 5 有机电子供体和人工电子介体介导的间接电子传递

Fig. 5 Indirect electron transfer mediated by organic electron donors and artificial electron mediators

表2 微生物电合成的阴极强化

Table 2 Cathodic enhancement of microbial electrosynthesis

Electron donor	Inoculum	Cathode	Potentiostatic control (Ag/AgCl)	Average production rate	Reference
electrodes	mixed culture	rGO-Biofilm	-1.05 V	Acetate:0.17 g/(L·d)	[51]
electrodes	mixed culture	3D graphere-nickel foam	-1.05 V	Acetate:0.186 g/(L·d)	[52]
electrodes	mixed culture	CNT-MXene@Sponge	-0.8 V	Butyrate: 0.156 g/(L·d)	[53]
electrodes	mixed culture	Graphite particle	-0.79 V	Acetate:0.525 g/(L·d)	[54]
electrodes	mixed culture	EPD-3D	10 mA/m ²	Acetate:0.685 g/(m ² ·d)	[55]
electrodes	<i>Sporomusa ovata</i>	nickel nanowires anchored to graphite	-0.6 V	Acetate: 17.04 g/(m ² ·d)	[56]
electrodes	<i>Sporomusa ovata</i>	Functionalization with chitosan	-0.6 V	Acetate: 13.74 g/(m ² ·d)	[57]
H ₂	<i>Sporomusa ovata</i>	PANI-modified GDEs	-1.0 V	Acetate: 0.554 g/(L·d) Butyrate: 0.0122 g/(L·d)	[76]
H ₂	mixed culture	Mo ₂ C	-1.05 V	Acetate: 0.19 g/(L·d)	[58]
H ₂	mixed culture	MoS ₂	-1.05 V	Acetate: 0.2 g/(L·d)	[77]
H ₂	mixed culture	Pr0.5BSCF-CF	-1.05 V	Acetate: 0.24 g/(L·d)	[78]
H ₂	<i>R. eutropha</i>	Co-P	2 V	PHB: 0.14 g/(L·d)	[79]
H ₂	<i>C. ljungdahlii</i>	Graphene oxide and <i>Shewanella oneidensis</i> MR-1	-1.05 V	Acetate: 0.18 g/(L·d) Butyrate: 0.07 g/(L·d)	[80]
H ₂	<i>Serratia marcescens</i> Q1	WO ₃ /MoO ₃ /g-C ₃ N ₄	-1.3 V	Acetate: 0.19 g/(L·d)	[81]
H ₂	<i>Serratia marcescens</i> Q1	Ag ₃ PO ₄ /g-C ₃ N ₄	-1.3 V	Acetate: 0.32 g/(L·d)	[82]
H ₂	<i>Serratia marcescens</i> Q1	MnFe ₂ O ₄ /g-C ₃ N ₄	-1.3 V	Acetate: 0.51 g/(L·d)	[83]
H ₂	mixed culture	CuO/g-C ₃ N ₄	-1.05 V	Acetate: 0.16 g/(L·d)	[85]
H ₂	mixed culture	CuO/g-C ₃ N ₄ /rGO	-0.9 V	Acetate: 0.27 g/(L·d)	[86]
H ₂	mixed culture	α -Fe ₂ O ₃ /g-C ₃ N ₄	-0.9 V	Acetate: 0.33 g/(L·d)	[87]
formate	mixed culture	Sn	-1.3 V	Acetate: 0.32 g/(L·d)	[96]
formate	<i>R. eutropha</i>	Sn-GDE	-1.75 V	PHB: 0.276 g/(L·d)	[97]
formate	mixed culture	Bi ₂ O ₃	-1.23 V	Acetate: 0.269 g/(L·d)	[98]
CO	<i>C. ljungdahlii</i>	cobalt phthalocyanine	-1.2 V	Acetate: 1.4 g/(L·d) Ethanol: 0.87 g/(L·d)	[105]
ethanol	mixed culture	CF	10 mA/m ²	Butyrate: 0.17 g/(L·d) Caproate: 2.41 g/(L·d)	[106]
ethanol / lactate	mixed culture	CF	-1.05 V	Butyrate: 0.92 g/(L·d) Caproate: 0.23 g/(L·d)	[107]
glucose	mixed culture	CF	-1.0 V	Acetate: 0.1 g/(L·d) Butyrate: 0.036 g/(L·d) Caproate: 0.012 g/(L·d)	[108]
formate / ethanol	mixed culture	CF	-1.0 V	Butyrate: 0.06 g/(L·d) Caproate: 0.06 g/(L·d)	[88]
ethanol	mixed culture	CF	5 A/m ²	Caproate: 0.33 g/(L·d)	[109]
NR	mixed culture	CF	-1.1 V	Acetate: 0.1 g/L/day Butyrate: 0.036 g/(L·d)	[111]
Prussian blue	mixed culture	PB-CF	-1.05 V	Acetate: 0.2 g/(L·d)	[112]

要为微生物提供优良的附着条件，要确保有足够大的电极表面积为微生物与电极的物理接触提供条件。但对这些条件优化的同时，也要考虑到其对电化学性能的影响。为了获取优良的电化学性

能，MES反应器还要确保低的电阻，并需要考虑浓差极化以及电极过电位等因素。而传统的H型反应器^[79, 113-114]由于结构问题，其内阻较大，且气液传质能力较差，并不利于MES体系的放大，为

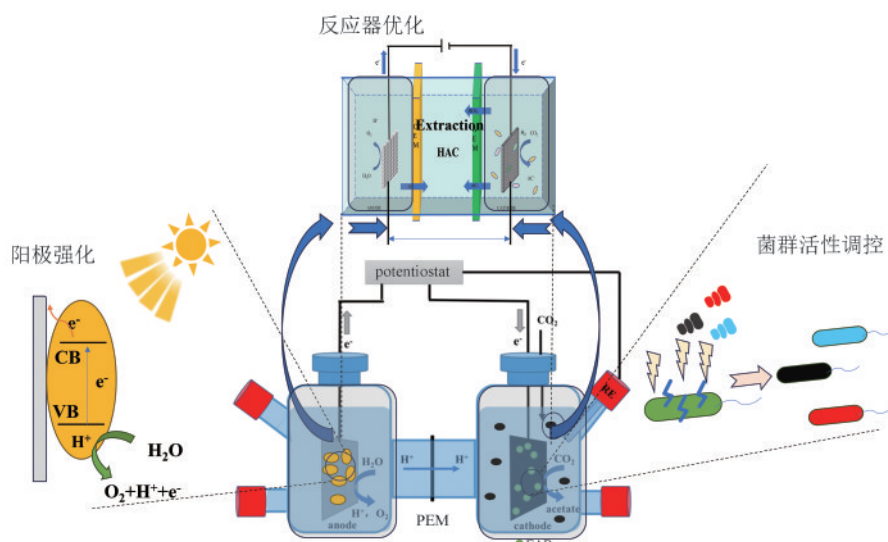


图6 MES转化CO₂到化学品的其他强化策略

Fig.6 Other intensification strategies for MES conversion of CO₂ to chemicals

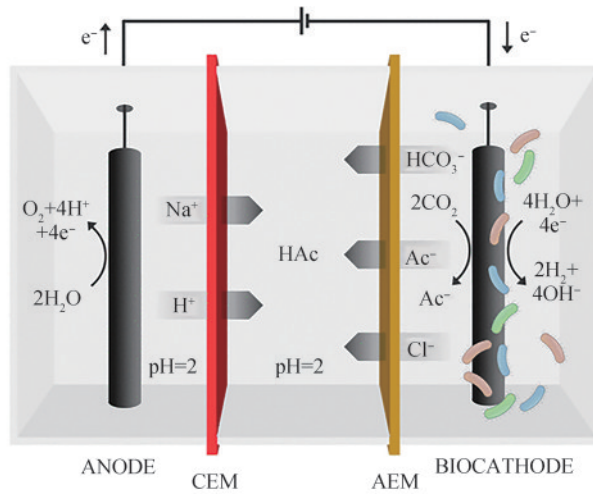
此研究人员基于MES体系的特点开发了不同类型的反应器。

为了减小反应器内阻同时增大电极面积，研究人员设计出了一种板框堆叠式反应器，这大幅缩短了阴极和阳极之间的距离，减小了内阻^[115]。与H型反应器相比，板框堆叠式反应器具有更加灵活的可扩展性，可以实现多个腔室的组合，有利于MES体系的进一步放大^[116]。Gildemyn等^[117]设计了一种三室板框式反应器，通过阳离子和阴离子交换膜，使得阳极室和阴极室之间形成萃取室，最终获得了13.5 g/L的乙酸产量，这一设计不仅提高了乙酸盐的产率，同时可将产物直接分离到中间萃取室中，减小产物对阴极微生物的毒害作用[图7(a)]。同样板框式堆叠反应器也可利用三个模块在一起^[118-119]，让阴极液循环穿过阴极，通过外部循环，在大面积的电极上形成了厚实又坚固的生物膜，并通过提高传质来促进MES的性能。

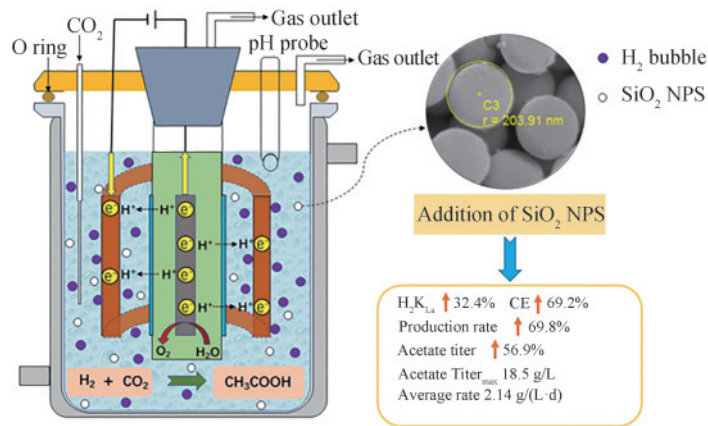
此外，将MES反应器和传统生物发酵反应器相结合也是一种优化思路^[120]。气液传质效率低是影响MES性能的重要因素，而传统的生物气体发酵反应器可通过高压、搅拌和填料等提高气液传质效率，可将其借鉴用于MES的反应器的优化。Hintermayer等^[121]将1.8 L高压灭菌搅拌罐生物反应器进行了改装，使反应器作为MES运行，这样将原有的双室变成了更利于发酵的单室反应器，

并将生物反应器与电化学技术良好地结合在一起。研究人员还根据搅拌釜提高传质，建立了连续搅拌釜式MES反应器^[122]，装置不仅极大地缩小了阴极与阳极之间的距离，并有效提高了传质速率，最终得到了2.14 g/(L·d)的乙酸盐产率[图7(b)]。除了通过搅拌改变传质效率，通过外部压力改变气液传质效率^[123]也是有效的方法。Giddings等^[124]使用具有垂直分离的阳极和阴极的单室设计，构建了鼓泡塔式MES反应器，可以利用介质压力提高气体底物以及间接电子供体H₂的气液传质效率。基于这一研究，Enzmann等^[125]设计了一种双室鼓泡塔反应器，将其运用于MES转化CO₂产甲烷研究中，48 h后甲烷产率为0.59 g/d，并减小了阴极与阳极之间的距离，有效提高了传质速率。

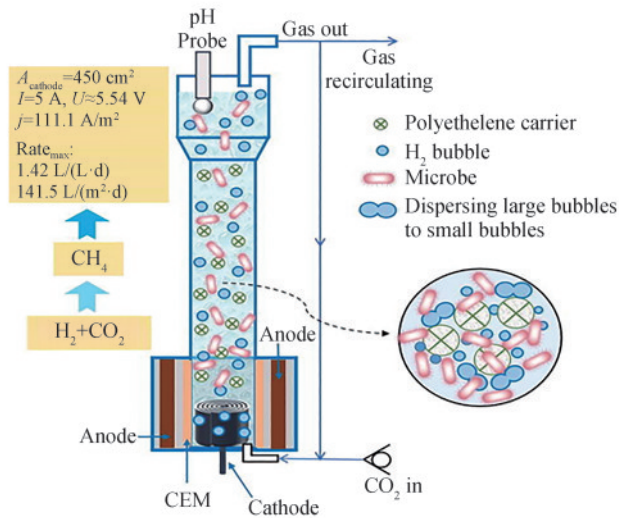
此外，还可在反应器加入填料，催化颗粒等提高反应器中的传质效率。Dong等^[126]在MES中加入活性炭颗粒，作为流动电极，提高了微生物和气体的传质速率，实现了乙酸盐产率的2.8倍增长。Zhou等^[127]通过将聚乙烯填料引入到MES反应器中，通过填料的阻隔和剪切作用延长气体的停留时间，最终得到了0.18 g/(L·d)的乙酸盐产率，是对照组的1.6倍。Cai等^[128]将流化床引入到鼓泡塔反应器中，改进出了一款电解H₂移动床生物膜反应器，获得了1.42 g/(L·d)的甲烷生产速率[图7(c)]。Pan等^[122]向反应器中添加二氧化硅纳米颗粒来增强氢的传质。投加量为0.3%的时候，



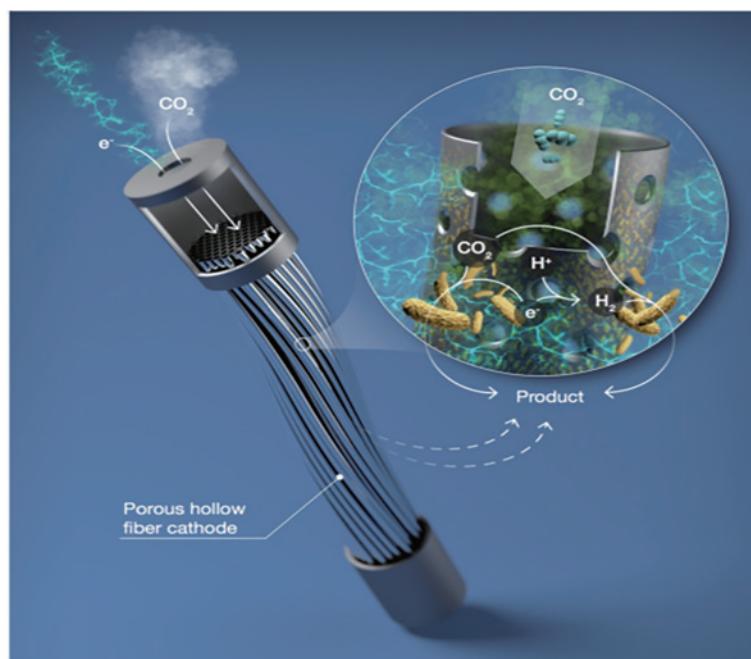
(a) 带有萃取室的三室反应器^[117]
 (a) Three-compartment reactor with extraction chamber^[117]



(b) 连续搅拌釜式MES反应器^[122]
 (b) Continuously stirred kettle MES reactor^[122]



(c) 电解H₂移动床生物膜反应器^[128]
 (c) Electrolytic hydrogen moving bed biofilm reactor^[128]



(d) 中空纤维电极^[130]
(d) Hollow fiber electrode^[130]

图7 反应器元件改造

Fig. 7 Reactor element modifications

使反应器内 H_2 的体积传质系数提高了32.4%，使乙酸产率和库仑效率分别提高了69.8%和69.2%。

此外，还可通过优化反应器中的电极结构来提升反应过程中的气体传质速率。Fu等^[129]开发了一种多孔中空不锈钢/石墨烯泡沫（GF）电极，该电极具有大的比表面积和较高的气体传质性能，提高了电极的生物负载量，甲烷的产量可达到 $13.57\text{ g}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$ ，是对照的3.6倍，甲烷的法拉第效率高达84.2%。Alqahtani等^[130]制备了中空纤维电极，这种新型电极由多孔镍中空纤维组成，它既可作为析氢催化剂，又可作为气体转移膜，通过中空纤维的孔将 CO_2 直接传递到阴极附着的生物催化剂，其甲烷的法拉第效率高达77% [图7(d)]。Rodrigues等^[131]制备了全氟碳纳米乳剂，加入溶液中，解决了 H_2 在溶液中溶解度低的问题。最终获得了 $1.6\text{ g}/(\text{L}\cdot\text{d})$ 的乙酸，法拉第效率接近100%。

2.2 阳极优化提高MES性能

一直以来MES的研究侧重点都集中在阴极修饰，但是阳极发生电解产氧（OER）的反应，也会影响到MES的性能，其可通过光催化的方式来

增强OER的反应。最早报道的光阳极协助MES，是在FTO上负载 TiO_2 ^[132]，通过光催化剂反应来降低OER的过电位，从而提高MES反应的速率。可是 TiO_2 只响应紫外线，其只占太阳光中的5%，限制了光阳极的使用范围。 $BiVO_4$ 作为一种在可见光激发下的光催化剂，其具有相对较窄的带隙，并且其VB边缘位置比析氧电势（ 1.23 V vs. RHE ）更正，因此 $BiVO_4$ 作为光阳极进一步被研究。Bian等^[133]在FTO上负载了 $BiVO_4/Mo$ 作为光阳极，其导致了25%的电流密度增加和46倍的乙酸产率提高，太阳能转化乙酸效率达到 $0.97\%\pm 0.19\%$ 。Li等^[134]将 $BiVO_4$ 负载到MES中常用 RuO_2-IrO_2/Ti 电极上，以提高光阳极的抗腐蚀性和电子传导性。 $BiVO_4$ 与 RuO_2-IrO_2/Ti 的耦合提高了光生电子和空穴分离速率，提高OER反应速率，并进一步在ZIF-67/g- C_3N_4 光阴极的协同作用下，在 -0.9 V （vs $Ag/AgCl$ ）下，乙酸盐产率达到了 $0.46\text{ g}/(\text{L}\cdot\text{d})$ ，太阳能的转化乙酸效率达到1.52%。并且在 -0.6 V （vs $Ag/AgCl$ ）下，依然能获得 $0.09\text{ g}/(\text{L}\cdot\text{d})$ 的乙酸产率 [图8(a)]。此外，Gupta等^[135]在活性炭纤维毡上负载g- $C_3N_4-NiCoWO_4$ ，通过Z型异质结来

抑制光生电子空穴的复合,改进OER的反应速率,得到了0.58 g/(L·d)的甲酸产率,太阳能到甲酸的效率达到1.48%。

除了利用光阳极强化OER反应之外,也可通过其他阳极半反应来降低过电位,提高MES的反应速率。Gong等^[136]评估了硫化物作为阳极半反应的作用,并且在阳极引入*Desulfobulbus propionicus*菌株以增强阳极氧化底物的速率。首先硫化物在阳极电催化的作用下氧化生成两个电子,随后硫被*D. propionicus*进一步氧化成硫酸盐再次生成6个电子,这样阳极反应可以产生8个电子。结合阴极的*S. ovata*进行CO₂还原反应,得到了2.99 g/(m²·d)的乙酸盐产率[图8(b)]。Kambara等^[137]利用阳极将HS⁻氧化到SO₄²⁻,来代替电势高的OER反应,用于MES阴极微生物将CO₂转化到甲烷,并且整个外电路只需要施加0.2 V的电压,即可启动反应。因此,MES阴极在利用CO₂转化甲烷的同时,阳极也可用于H₂S臭味气体的去除。Xiang等^[138]利用产电微生物在阳极氧化水中的有机物产生电子,来增强MES转化CO₂到乙酸的效率,最终发现利用双极膜,在外加1.4 V的电压下,相对于对照组,MES中乙酸的产率提升了238%,阳极底物的去除提升了45%。

2.3 调控微生物活性增强MES性能

电活性微生物作为MES中CO₂还原的催化剂,其活性将直接影响MES的效能。近年来通过调控微生物的活性来增强MES的性能也逐渐增多。Modestra等^[139]将接种物热处理,随后在H₂和CO₂的条件下不断富集。结果显示热处理后富集的菌群更有利于CO₂的还原,且主要产物为乙酸盐,而未处理的菌群主要产物为甲烷。对两种样本进行系统发育分析,结果表明热处理菌群中以梭菌为主,而未经处理菌群中则出现产甲烷菌。Mohanakrishna等^[140]开发了一种高盐浓度菌群富集方法,该菌群能够在高浓度碳酸氢盐条件下发挥作用,通过在血清瓶中添加高浓度碳酸氢盐(15 g/L)来进行初步的富集,在MES系统中驯化4个周期后,得到了耐高盐浓度的适用于MES系统的菌群,在-0.8 V (vs Ag/AgCl)的电位下,获得了24.53 mg/(L·d)的

乙酸盐产率,库仑效率达到6.82%。Patil等^[141]在H₂:CO₂条件下,通过多次培养转移富集,得到了可以高效利用H₂这一电子供体转化CO₂的混合物。这种混合物作为接种,可在MES中产生浓度为0.05 g/(L·d)的乙酸盐。此外,参与MES反应的电活性菌株一般对氧分子都很敏感,这意味着反应器必须严格保持在厌氧条件下,这对MES的放大提出了挑战,而通过菌群活性调控使这些微生物能够适应氧气是可行的手段。Shi等^[142]采用逐步适应性实验室进化策略(ALE)来开发*S. ovata*对氧气的耐受性。获得了两株严重突变的*S. ovata*菌株,它们在0.5%~5%的氧气条件下自养生长良好。与野生型相比,适应型菌株在MES系统中将电能CO₂转化为醋酸的速度快1.5倍,并且可以抵御阳极电解水产氧对微生物的影响。

除了适应性的调控外,通过外部条件的干预以及创造特异性的生长环境也能增强微生物菌群的活性。Luo等^[143]利用非离子表面活性剂吐温80作用于阴极生物膜,这使得阴极生物膜分泌更多的胞外聚合物(EPS),有利于阴极的电子传递速率提高。最终添加80 mg/L的吐温80后,乙酸盐产率是对照的1.42倍,库仑效率达到了76.33%。溶菌酶^[144]也可作用于阴极生物膜,降低阴极膜上不导电肽聚糖的含量,提高生物膜的通透性。溶菌酶处理还刺激阴极生物膜释放EPS,以提高电子传递速率。溶菌酶用量为2 g/L时,胞外多糖中相应的外源蛋白含量最高,并产生了最高的乙酸盐产量,是对照的2倍[图8(c)]。

近年来研究人员发现,通过群感效应使微生物向目标方向转化也是菌群活性调控的有效手段。Li等^[145]将酰基高丝氨酸内酯(AHL)群体感应信号加入混菌中。转录组学分析显示,C8-HSL显著提高了CoA-转移酶活性,加速了生物膜的形成。此外,C8-HSL增强了脂肪酸生物合成途径(FAB),这有利于碳链的延伸[图8(d)]。进一步研究不同浓度的自诱导剂在MES中链延伸的作用^[146],发现添加10 μmol/L的4,5-二羟基-2,3-戊二酮会增强阴极电活性生物膜的氧化还原活性,同时有利于反β氧化途径和脂肪酸生物合成途径,最终乙酸盐浓度提高了66.88%。

3 MES的应用展望

本文综述了MES转化CO₂的研究进展, 主要涉及阴极电子供体方式, 包含电极直接作为电子供体, H₂、甲酸、CO介导的间接电子传递, 以及其有机/人工电子供体方式。为提高MES转化CO₂产化学品的效率, 采取的多种策略, 包括电自养微生物改造、电极修饰、阳极反应增强、反应器结构优化、改进气体传质、提高产物分离、微生物活性定向驯化调控等。在未来研究中, 这些策略的进一步组合集成, 会开发出性能更优的MES系统。

目前MES转化CO₂的核心是生物催化剂, 深入理解纯菌转化CO₂的电子传递机制, 对于通过合成生物学来改造电自养微生物, 提高CO₂转化效率具有重要意义。一方面, 针对已知的电子传递途径, 合成生物学方法的改造能够改善既有的电子传递途径。纳米导线和细胞色素蛋白的针对性改造可以增强电活性微生物直接从电极获取电子的能力。而针对可以作为电子穿梭体的H₂、甲酸和CO, 未来可通过增强相关酶活、构建异源代谢途径和拓宽产物谱等方法, 在强化电子穿梭体传递效率的同时, 也将电子流路导向了高附加值产物。另一方面, 对于MES中混菌转化CO₂机制仍需进一步的研究, 通过借助宏基因组、宏转录组、代谢组学对混合菌群中各功能微生物的协同作用机制分析, 以探明MES中混合菌群的电子传递机制^[147], 从而通过合成生物群落的方式强化MES的性能。

从电极修饰角度, 构建更高效的生物-非生物界面、提高电子传递效率、兼顾底物的传质性能、良好的生物相容性是主要的研究方向。开发针对不同电子传递的阴极强化方式, 如通过3D打印等技术^[148]将微生物和电极组装到一起, 在提高微生物负载量的同时, 可以提高微生物和电极的电子传递, 并且3D的电极结构也有利于底物的传质。利用光催化剂进一步提升光生电子空穴, 提高光的吸收强度, 增强微生物获得光生电子的能力^[149]。针对阳极修饰, 未来可进一步开发高性能的OER催化剂, 并进一步将OER产生的氧气利用起来, 用于废弃物的氧化, 或者寻找可替代的半

反应降低阳极反应过电位的反应。

从反应装置角度, 将反应器放大以进一步评估MES的应用是关键。而在反应器放大的过程中, 以H₂为代表的电子供体受溶解度的限制, 会影响到微生物得到电子的传递效率, 从而导致低的CO₂转化效率。因此, 在大反应器中, 会施加大的电流, 以获得高的CO₂转化效率。但过程中, 大量的氢气会析出, 造成低的库仑效率和能量的浪费。因此, 未来反应器的放大中可参考传统生物反应器对气体发酵的改善方法^[150-152], 如加入搅拌和添加填料的方式, 提高气体的停留时间。此外, 微生物电合成作为气体电发酵的一种形式, 可采用中空纤维膜电极的结构来适配反应装置的放大, 利用中空纤维膜优良的气液固反应界面, 在提高底物传质的同时, 提升直接电子传递的效率。未来的反应器放大, 可通过多种方式的结合来提升电子传递和气体传质, 并将产物的分离也融合在一起。

MES技术在环境治理、可再生能源生产、绿色生物制造等领域具有巨大的应用前景, 未来有望应用于人工光合作用用于太空制备食品等^[153]。因此还需进一步加强MES体系的研究, 加大高附加值产物的生成^[154], 提高CO₂的转化效率, 推动该技术的进一步发展, 为“双碳”目标的实现提供新思路。

参 考 文 献

- [1] 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.
CAI T, LIU Y W, ZHU L L, et al. Artificial bioconversion of carbon dioxide[J]. Chinese Journal of Biotechnology, 2022, 38(11): 4101-4114.
- [2] MARTENS J A, BOGAERTS A, DE KIMPE N, et al. The chemical route to a carbon dioxide neutral world[J]. ChemSusChem, 2017, 10(6): 1039-1055.
- [3] GEORGE A, SHEN B X, CRAVEN M, et al. A review of non-thermal plasma technology: a novel solution for CO₂ conversion and utilization[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2021, 135: 109702.
- [4] JEFFRY L, ONG M Y, NOMANBHAY S, et al. Greenhouse gases utilization: a review[J]. Fuel, 2021, 301: 121017.
- [5] MUSTAFA A, LOUGOU B G, SHUAI Y, et al. Current technology development for CO₂ utilization into solar fuels and

- chemicals: a review[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2020, 49: 96-123.
- [6] IDERIS F, SHAMSUDDIN A H, NOMANBHAY S, et al. Optimization of ultrasound-assisted oil extraction from *Canarium odontophyllum* kernel as a novel biodiesel feedstock [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 288: 125563.
- [7] MEI D H, ZHU X B, WU C F, et al. Plasma-photocatalytic conversion of CO₂ at low temperatures: understanding the synergistic effect of plasma-catalysis[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 182: 525-532.
- [8] ANTOLINI D, AIL S S, PATUZZI F, et al. Experimental investigations of air-CO₂ biomass gasification in reversed downdraft gasifier[J]. *Fuel*, 2019, 253: 1473-1481.
- [9] HASHEMZEHI M, PIROUZFAR V, NAYEBZADEH H, et al. Effect of synthesizing conditions on the activity of zinc-copper aluminate nanocatalyst prepared by microwave combustion method used in the esterification reaction[J]. *Fuel*, 2020, 263: 116422.
- [10] QIN Y, NIU G H, WANG X, et al. Status of CO₂ conversion using microwave plasma[J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2018, 28: 283-291.
- [11] MA Z L, LIU W, YANG W, et al. Temperature effects on redox potentials and implications to semiconductor photocatalysis[J]. *Fuel*, 2021, 286: 119490.
- [12] STRIUGAS N, TAMOŠIŪNAS A, MARCINAUSKAS L, et al. A sustainable approach for plasma reforming of tail biogas for onsite syngas production during lean combustion operation[J]. *Energy Conversion and Management*, 2020, 209: 112617.
- [13] 许红艳, 杨慧娇, 孙功建. 基于大概念及多角度探讨的跨学科项目式教学: 实现“碳达峰、碳中和”的途径研究[J]. *化学教育*, 2023, 44(23): 49-58.
- XU H Y, YANG H J, SUN G J. Interdisciplinary project-based teaching based on big ideas and multi-angle discussions: ways of achieving “carbon peak and carbon neutralization” [J]. *Chinese Journal of Chemical Education*, 2023, 44(23): 49-58.
- [14] 余碧莹, 赵光普, 安润颖, 等. 碳中和目标下中国碳排放路径研究[J]. *北京理工大学学报(社会科学版)*, 2021, 23(2): 17-24.
- YU B Y, ZHAO G P, AN R Y, et al. Research on China's CO₂ emission pathway under carbon neutral target[J]. *Journal of Beijing Institute of Technology (Social Sciences Edition)*, 2021, 23(2): 17-24.
- [15] 张贤, 郭偲悦, 孔慧, 等. 碳中和愿景的科技需求与技术路径[J]. *中国环境管理*, 2021, 13(1): 65-70.
- ZHANG X, GUO S Y, KONG H, et al. Technology demands and approach of carbon neutrality vision[J]. *Chinese Journal of Environmental Management*, 2021, 13(1): 65-70.
- [16] 胡鞍钢. 中国实现2030年前碳达峰目标及主要途径[J]. *北京工业大学学报(社会科学版)*, 2021, 21(3): 1-15.
- HU A G. China's goal of achieving carbon peak by 2030 and its main approaches[J]. *Journal of Beijing University of Technology (Social Sciences Edition)*, 2021, 21(3): 1-15.
- [17] ALBERTZ M, STEWART S A, GOTETI R. Perspectives on geologic carbon storage[J]. *Frontiers in Energy Research*, 2023, 10: 1071735.
- [18] AJAYI T, GOMES J S, BERA A. A review of CO₂ storage in geological formations emphasizing modeling, monitoring and capacity estimation approaches[J]. *Petroleum Science*, 2019, 16(5): 1028-1063.
- [19] RAFIEE A, RAJAB KHALILPOUR K, MILANI D, et al. Trends in CO₂ conversion and utilization: a review from process systems perspective[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2018, 6(5): 5771-5794.
- [20] BELMABKHOUT Y, GUILLERM V, EDDAOUDI M. Low concentration CO₂ capture using physical adsorbents: are metal-organic frameworks becoming the new benchmark materials? [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 296: 386-397.
- [21] 史硕博, 王禹博, 乔玮博, 等. 第三代生物炼制的挑战与机遇[J]. *科学通报*, 2023, 68(19): 2489-2503.
- SHI S B, WANG Y B, QIAO W B, et al. Challenges and opportunities in the third-generation biorefinery[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2023, 68(19): 2489-2503.
- [22] 王凯, 刘子鹤, 陈必强, 等. 微生物利用二氧化碳合成燃料及化学品: 第三代生物炼制[J]. *合成生物学*, 2020, 1(1): 60-70.
- WANG K, LIU Z H, CHEN B Q, et al. Microbial utilization of carbon dioxide to synthesize fuels and chemicals — third-generation biorefineries[J]. *Synthetic Biology Journal*, 2020, 1(1): 60-70.
- [23] WANG H M, REN Z J. A comprehensive review of microbial electrochemical systems as a platform technology[J]. *Biotechnology Advances*, 2013, 31(8): 1796-1807.
- [24] JIANG Y, MAY H D, LU L, et al. Carbon dioxide and organic waste valorization by microbial electrosynthesis and electro-fermentation[J]. *Water Research*, 2019, 149: 42-55.
- [25] BIAN B, BAJRACHARYA S, XU J J, et al. Microbial electrosynthesis from CO₂: challenges, opportunities and perspectives in the context of circular bioeconomy[J]. *Bioresource Technology*, 2020, 302: 122863.
- [26] DESSÌ P, ROVIRA-ALSINA L, SÁNCHEZ C, et al. Microbial electrosynthesis: towards sustainable biorefineries for production of green chemicals from CO₂ emissions[J]. *Biotechnology Advances*, 2021, 46: 107675.
- [27] PRÉVOTEAU A, CARVAJAL-ARROYO J M, GANIGUÉ R, et al. Microbial electrosynthesis from CO₂: forever a promise? [J]. *Current Opinion in Biotechnology*, 2020, 62: 48-57.
- [28] ESPARZA M, JEDLICKI E, DOPSON M, et al. Expression

- and activity of the Calvin-Benson-Bassham cycle transcriptional regulator CbbR from *Acidithiobacillus ferrooxidans* in *Ralstonia eutropha*[J]. FEMS Microbiology Letters, 2015, 362(15): fnv108.
- [29] ZHANG L, ZHAO R, JIA D C, et al. Engineering *Clostridium ljungdahlii* as the gas-fermenting cell factory for the production of biofuels and biochemicals[J]. Current Opinion in Chemical Biology, 2020, 59: 54-61.
- [30] RICHTER H, MOLITOR B, WEI H, et al. Ethanol production in syngas-fermenting *Clostridium ljungdahlii* is controlled by thermodynamics rather than by enzyme expression[J]. Energy & Environmental Science, 2016, 9(7): 2392-2399.
- [31] SHIN H J, JUNG K A, NAM C W, et al. A genetic approach for microbial electrosynthesis system as biocommodities production platform[J]. Bioresource Technology, 2017, 245(Pt B): 1421-1429.
- [32] KÖPKE M, HELD C, HUJER S, et al. *Clostridium ljungdahlii* represents a microbial production platform based on syngas[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2010, 107(29): 13087-13092.
- [33] JOURDIN L, BURDYNY T. Microbial electrosynthesis: where do we go from here?[J]. Trends in Biotechnology, 2021, 39(4): 359-369.
- [34] BAJRACHARYA S, KRIGE A, MATSAKAS L, et al. Advances in cathode designs and reactor configurations of microbial electrosynthesis systems to facilitate gas electro-fermentation[J]. Bioresource Technology, 2022, 354: 127178.
- [35] LEE S Y, OH Y K, LEE S M, et al. Recent developments and key barriers to microbial CO₂ electrobiorefinery[J]. Bioresource Technology, 2021, 320(Pt A): 124350.
- [36] CHEN H, DONG F Y, MINTER S D. The progress and outlook of bioelectrocatalysis for the production of chemicals, fuels and materials[J]. Nature Catalysis, 2020, 3: 225-244.
- [37] KRACKE F, VASSILEV I, KRÖMER J O. Microbial electron transport and energy conservation — the foundation for optimizing bioelectrochemical systems[J]. Frontiers in Microbiology, 2015, 6: 575.
- [38] RICHTER H, NEVIN K P, JIA H F, et al. Cyclic voltammetry of biofilms of wild type and mutant *Geobacter sulfurreducens* on fuel cell anodes indicates possible roles of OmcB, OmcZ, type IV pili, and protons in extracellular electron transfer[J]. Energy & Environmental Science, 2009, 2(5): 506-516.
- [39] BREUER M, ROSSO K M, BLUMBERGER J, et al. Multi-haem cytochromes in *Shewanella oneidensis* MR-1: structures, functions and opportunities[J]. Journal of the Royal Society, Interface, 2015, 12(102): 20141117.
- [40] TERAVEST M A, AJO-FRANKLIN C M. Transforming exoelectrogens for biotechnology using synthetic biology[J]. Biotechnology and Bioengineering, 2016, 113(4): 687-697.
- [41] REGUERA G, MCCARTHY K D, MEHTA T, et al. Extracellular electron transfer via microbial nanowires[J]. Nature, 2005, 435(7045): 1098-1101.
- [42] WALKER D J F, ADHIKARI R Y, HOLMES D E, et al. Electrically conductive pili from pilin genes of phylogenetically diverse microorganisms[J]. The ISME Journal, 2018, 12(1): 48-58.
- [43] SUN W N, LIN Z F, YU Q Z, et al. Promoting extracellular electron transfer of *Shewanella oneidensis* MR-1 by optimizing the periplasmic cytochrome *c* network[J]. Frontiers in Microbiology, 2021, 12: 727709.
- [44] DELGADO V P, PAQUETE C M, STURM G, et al. Improvement of the electron transfer rate in *Shewanella oneidensis* MR-1 using a tailored periplasmic protein composition[J]. Bioelectrochemistry, 2019, 129: 18-25.
- [45] LOVLEY D R, YAO J. Intrinsically conductive microbial nanowires for 'green' electronics with novel functions[J]. Trends in Biotechnology, 2021, 39(9): 940-952.
- [46] WANG F B, GU Y Q, O'BRIEN J P, et al. Structure of microbial nanowires reveals stacked hemes that transport electrons over micrometers[J]. Cell, 2019, 177(2): 361-369. e10.
- [47] LIU X, ZHAN J, JING X Y, et al. A pilin chaperone required for the expression of electrically conductive *Geobacter sulfurreducens* pili[J]. Environmental Microbiology, 2019, 21(7): 2511-2522.
- [48] LEANG C, UEKI T, NEVIN K P, et al. A genetic system for *Clostridium ljungdahlii*: a chassis for autotrophic production of biocommodities and a model homoacetogen[J]. Applied and Environmental Microbiology, 2013, 79(4): 1102-1109.
- [49] SHAPIRO D M, MANDAVA G, YALCIN S E, et al. Protein nanowires with tunable functionality and programmable self-assembly using sequence-controlled synthesis[J]. Nature Communications, 2022, 13(1): 829.
- [50] UEKI T, WALKER D J F, TREMBLAY P L, et al. Decorating the outer surface of microbially produced protein nanowires with peptides[J]. ACS Synthetic Biology, 2019, 8(8): 1809-1817.
- [51] SONG T S, ZHANG H K, LIU H X, et al. High efficiency microbial electrosynthesis of acetate from carbon dioxide by a self-assembled electroactive biofilm[J]. Bioresource Technology, 2017, 243: 573-582.
- [52] SONG T S, FEI K Q, ZHANG H K, et al. High efficiency microbial electrosynthesis of acetate from carbon dioxide using a novel grapheme-nickel foam as cathode[J]. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2018, 93(2): 457-466.
- [53] TAHIR K, MAILE N, GHANI A A, et al. Development of a

- three-dimensional macroporous sponge biocathode coated with carbon nanotube-MXene composite for high-performance microbial electrosynthesis systems[J]. *Bioelectrochemistry*, 2022, 146: 108140.
- [54] MARSHALL C W, ROSS D E, FICHOT E B, et al. Long-term operation of microbial electrosynthesis systems improves acetate production by autotrophic microbiomes[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(11): 6023-6029.
- [55] JOURDIN L, GRIEGER T, MONETTI J, et al. High acetic acid production rate obtained by microbial electrosynthesis from carbon dioxide[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(22): 13566-13574.
- [56] NIE H R, ZHANG T, CUI M M, et al. Improved cathode for high efficient microbial-catalyzed reduction in microbial electrosynthesis cells[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013, 15(34): 14290-14294.
- [57] ZHANG T, NIE H R, BAIN T S, et al. Improved cathode materials for microbial electrosynthesis[J]. *Energy & Environmental Science*, 2013, 6(1): 217-224.
- [58] TIAN S H, WANG H Q, DONG Z W, et al. Mo₂C-induced hydrogen production enhances microbial electrosynthesis of acetate from CO₂ reduction[J]. *Biotechnology for Biofuels*, 2019, 12: 71.
- [59] BIAN Y H, LEININGER A, MAY H D, et al. H₂ mediated mixed culture microbial electrosynthesis for high titer acetate production from CO₂[J]. *Environmental Science and Ecotechnology*, 2024, 19: 100324.
- [60] CUI K, XUE X Y, PAN Z Y, et al. Selective enrichment of homoacetogens and optimization of the operational conditions for effective acetate production in hydrogen-mediated microbial electrosynthesis reactors[J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2023, 198: 109035.
- [61] TREMBLAY P L, ANGENENT L T, ZHANG T. Extracellular electron uptake: among autotrophs and mediated by surfaces [J]. *Trends in Biotechnology*, 2017, 35(4): 360-371.
- [62] SCHUCHMANN K, MÜLLER V. Autotrophy at the thermodynamic limit of life: a model for energy conservation in acetogenic bacteria[J]. *Nature Reviews Microbiology*, 2014, 12(12): 809-821.
- [63] TREMBLAY P L, ZHANG T, DAR S A, et al. The Rnf complex of *Clostridium ljungdahlii* is a proton-translocating ferredoxin: NAD⁺ oxidoreductase essential for autotrophic growth[J]. *mBio*, 2013, 4(1): e00406-12.
- [64] CHAO Y, LI Z, ZHAO D D, et al. Engineering an efficient H₂ utilizing *Escherichia coli* platform by modulation of endogenous hydrogenases[J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2021, 166: 107851.
- [65] LI W M, CHENG C, CAO G L, et al. Comparative transcriptome analysis of *Clostridium tyrobutyricum* expressing a heterologous uptake hydrogenase[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 749: 142022.
- [66] LAUTERBACH L, LENZ O. How to make the reducing power of H₂ available for *in vivo* biosyntheses and biotransformations[J]. *Current Opinion in Chemical Biology*, 2019, 49: 91-96.
- [67] LUDWIG M, CRACKNELL J A, VINCENT K A, et al. Oxygen-tolerant H₂ oxidation by membrane-bound [NiFe] hydrogenases of *Ralstonia* species. Coping with low level H₂ in air[J]. *Journal of Biological Chemistry*, 2009, 284(1): 465-477.
- [68] KLEIHUES L, LENZ O, BERNHARD M, et al. The H₂ sensor of *Ralstonia eutropha* is a member of the subclass of regulatory [NiFe] hydrogenases[J]. *Journal of Bacteriology*, 2000, 182(10): 2716-2724.
- [69] YANG Y G, WANG Z G, GAN C F, et al. Long-distance electron transfer in a filamentous Gram-positive bacterium[J]. *Nature Communications*, 2021, 12(1): 1709.
- [70] KORTLÜKE C, HORSTMANN K, SCHWARTZ E, et al. A gene complex coding for the membrane-bound hydrogenase of *Alcaligenes eutrophus* H16[J]. *Journal of Bacteriology*, 1992, 174(19): 6277-6289.
- [71] WU H L, PAN H J, LI Z J, et al. Efficient production of lycopene from CO₂ via microbial electrosynthesis[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 430: 132943.
- [72] LI Z K, XIN X Q, XIONG B, et al. Engineering the Calvin-Benson-Bassham cycle and hydrogen utilization pathway of *Ralstonia eutropha* for improved autotrophic growth and polyhydroxybutyrate production[J]. *Microbial Cell Factories*, 2020, 19(1): 228.
- [73] ZHU H F, LIU Z Y, ZHOU X, et al. Energy conservation and carbon flux distribution during fermentation of CO or H₂/CO₂ by *Clostridium ljungdahlii*[J]. *Frontiers in Microbiology*, 2020, 11: 416.
- [74] HERMANN M, TELEKI A, WEITZ S, et al. Electron availability in CO₂, CO and H₂ mixtures constrains flux distribution, energy management and product formation in *Clostridium ljungdahlii*[J]. *Microbial Biotechnology*, 2020, 13(6): 1831-1846.
- [75] BLANCHET E, DUQUENNE F, RAFRAFI Y, et al. Importance of the hydrogen route in up-scaling electrosynthesis for microbial CO₂ reduction[J]. *Energy & Environmental Science*, 2015, 8(12): 3731-3744.
- [76] FONTMORIN J M, IZADI P, LI D, et al. Gas diffusion electrodes modified with binary doped polyaniline for enhanced CO₂ conversion during microbial electrosynthesis[J]. *Electrochimica Acta*, 2021, 372: 137853.

- [77] SONG T S, FU L, WAN N K, et al. Hydrothermal synthesis of MoS₂ nanoflowers for an efficient microbial electrosynthesis of acetate from CO₂[J]. Journal of CO₂ Utilization, 2020, 41: 101231.
- [78] TIAN S H, HE J, HUANG H F, et al. Perovskite-based multifunctional cathode with simultaneous supplementation of substrates and electrons for enhanced microbial electrosynthesis of organics[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(27): 30449-30456.
- [79] LIU C, COLÓN B C, ZIESACK M, et al. Water splitting-biosynthetic system with CO₂ reduction efficiencies exceeding photosynthesis[J]. Science, 2016, 352(6290): 1210-1213.
- [80] LUO D, DING H, GUO T, et al. Self-assembly of graphene oxide and *Shewanella oneidensis* MR-1 formed a conductive bio-abiotic composite for enhancing microbial electrosynthesis performance[J]. Renewable Energy, 2023, 215: 119018.
- [81] CAI Z H, HUANG L P, QUAN X, et al. Acetate production from inorganic carbon (HCO₃⁻) in photo-assisted biocathode microbial electrosynthesis systems using WO₃/MoO₃/g-C₃N₄ heterojunctions and *Serratia marcescens* species[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2020, 267: 118611.
- [82] KONG W F, HUANG L P, QUAN X, et al. Efficient production of acetate from inorganic carbon (HCO₃⁻) in microbial electrosynthesis systems incorporating Ag₃PO₄/g-C₃N₄ anaerobic photo-assisted biocathodes[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2021, 284: 119696.
- [83] KONG W F, HUANG L P, QUAN X, et al. Synergistic induced charge transfer switch by oxygen vacancy and pyrrolic nitrogen in MnFe₂O₄/g-C₃N₄ heterojunctions for efficient transformation of bicarbonate to acetate in photo-assisted MES [J]. Applied Catalysis B: Environment and Energy, 2022, 307: 121214.
- [84] KONG W F, HUANG L P, QUAN X, et al. A light-management film layer induces dramatically enhanced acetate production in photo-assisted microbial electrosynthesis systems [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2023, 324: 122247.
- [85] SONG T S, LI T, TAO R, et al. CuO/g-C₃N₄ heterojunction photocathode enhances the microbial electrosynthesis of acetate through CO₂ reduction[J]. Science of the Total Environment, 2022, 818: 151820.
- [86] LI T, ZHANG K, LUO D, et al. CuO/g-C₃N₄/rGO multifunctional photocathode with simultaneous enhancement of electron transfer and substrate mass transfer facilitates microbial electrosynthesis of acetate[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2022, 47(82): 34875-34886.
- [87] LI T, ZHANG K, SONG T S, et al. α-Fe₂O₃/g-C₃N₄ Z-scheme heterojunction photocathode to enhance microbial electrosynthesis of acetate from CO₂[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2022, 10(51): 17308-17317.
- [88] IZADI P, FONTMORIN J M, VIRDIS B, et al. The effect of the polarised cathode, formate and ethanol on chain elongation of acetate in microbial electrosynthesis[J]. Applied Energy, 2021, 283: 116310.
- [89] BANG J H, LEE S Y. Assimilation of formic acid and CO₂ by engineered *Escherichia coli* equipped with reconstructed one-carbon assimilation pathways[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2018, 115(40): E9271-E9279.
- [90] LI H, OPGENORTH P H, WERNICK D G, et al. Integrated electromicrobial conversion of CO₂ to higher alcohols[J]. Science, 2012, 335(6076): 1596.
- [91] NIKS D, DUVVURU J, ESCALONA M, et al. Spectroscopic and kinetic properties of the molybdenum-containing, NAD⁺-dependent formate dehydrogenase from *Ralstonia eutropha*[J]. Journal of Biological Chemistry, 2016, 291(3): 1162-1174.
- [92] CALVEY C H, SÁNCHEZ V S I, WHITE A M, et al. Improving growth of *Cupriavidus necator* H16 on formate using adaptive laboratory evolution-informed engineering[J]. Metabolic Engineering, 2023, 75: 78-90.
- [93] COLLAS F, DRONSELLA B B, KUBIS A, et al. Engineering the biological conversion of formate into crotonate in *Cupriavidus necator*[J]. Metabolic Engineering, 2023, 79: 49-65.
- [94] BLACK W B, ZHANG L Y, KAMOKU C, et al. Rearrangement of coenzyme A-acylated carbon chain enables synthesis of isobutanol via a novel pathway in *Ralstonia eutropha*[J]. ACS Synthetic Biology, 2018, 7(3): 794-800.
- [95] STRAUB M, DEMLER M, WEUSTER-BOTZ D, et al. Selective enhancement of autotrophic acetate production with genetically modified *Acetobacterium woodii*[J]. Journal of Biotechnology, 2014, 178: 67-72.
- [96] QIU Z Y, 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.
- [97] LIM J K, CHOI S Y, LEE J W, et al. Biohybrid CO₂ electrolysis for the direct synthesis of polyesters from CO₂[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2023, 120(14): e2221438120.
- [98] LIU X J, ZHANG K, SUN Y D, et al. Upgrading CO₂ into acetate on Bi₂O₃@carbon felt integrated electrode via coupling electrocatalysis with microbial synthesis[J]. SusMat, 2023, 3(2): 235-247.
- [99] JACK J, LO J, MANESS P C, et al. Directing *Clostridium ljungdahlii* fermentation products via hydrogen to carbon monoxide ratio in syngas[J]. Biomass and Bioenergy, 2019,

- 124: 95-101.
- [100] FAST A G, PAPOUTSAKIS E T. Functional expression of the *Clostridium ljungdahlii* acetyl-coenzyme a synthase in *Clostridium acetobutylicum* as demonstrated by a novel *in vivo* CO exchange activity en route to heterologous installation of a functional Wood-Ljungdahl pathway[J]. Applied and Environmental Microbiology, 2018, 84(7): e02307-17.
- [101] KANG H, PARK B, OH S, et al. Metabolism perturbation caused by the overexpression of carbon monoxide dehydrogenase/acetyl-CoA synthase gene complex accelerated gas to acetate conversion rate of *Eubacterium limosum* KIST612[J]. Bioresource Technology, 2021, 341: 125879.
- [102] SONG Y E, KIM C M, BAEK J Y, et al. Increased CODH activity in a bioelectrochemical system improves microbial electrosynthesis with CO[J]. Sustainable Energy & Fuels, 2020, 4(12): 5952-5957.
- [103] CHU N, LIANG Q J, ZHANG W, et al. Waste C₁ gases as alternatives to pure CO₂ improved the microbial electrosynthesis of C₄ and C₆ carboxylates[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2020, 8(23): 8773-8782.
- [104] ZHU X B, JACK J, BIAN Y H, et al. Electrocatalytic membranes for tunable syngas production and high-efficiency delivery to biocompatible electrolytes[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2021, 9(17): 6012-6022.
- [105] ZHU X B, JACK J, LEININGER A, et al. Syngas mediated microbial electrosynthesis for CO₂ to acetate conversion using *Clostridium ljungdahlii*[J]. Resources, Conservation and Recycling, 2022, 184: 106395.
- [106] JIANG Y, CHU N, QIAN D K, et al. Microbial electrochemical stimulation of caproate production from ethanol and carbon dioxide[J]. Bioresource Technology, 2020, 295: 122266.
- [107] ZHANG K, QIU Z Y, LUO D, et al. Hybrid electron donors of ethanol and lactate stimulation chain elongation in microbial electrosynthesis with different inoculants[J]. Renewable Energy, 2023, 202: 942-951.
- [108] WANG D L, LIANG Q J, CHU N, et al. Deciphering mixotrophic microbial electrosynthesis with shifting product spectrum by genome-centric metagenomics[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 451: 139010.
- [109] LI Z G, CAI J Y, GAO Y, et al. Efficient production of medium chain fatty acids in microbial electrosynthesis with simultaneous bio-utilization of carbon dioxide and ethanol[J]. Bioresource Technology, 2022, 352: 127101.
- [110] SONG Y E, MOHAMED A, KIM C M, et al. Biofilm matrix and artificial mediator for efficient electron transport in CO₂ microbial electrosynthesis[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 427: 131885.
- [111] IM C H, KIM C M, SONG Y E, et al. Electrochemically enhanced microbial CO conversion to volatile fatty acids using neutral red as an electron mediator[J]. Chemosphere, 2018, 191: 166-173.
- [112] TIAN S H, YAO X Y, SONG T S, et al. Artificial electron mediator with nanocubic architecture highly promotes microbial electrosynthesis from carbon dioxide[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2020, 8(17): 6777-6785.
- [113] 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.
- [114] 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): e00103-10.
- [115] KRIEG T, MADJAROV J, ROSA L F M, et al. Reactors for microbial electrobiotechnology[M/OL]. HARNISCH F, HOLTSMANN D. Advances in biochemical engineering/biotechnology: bioelectrosynthesis, 2019, 167: 231-271[2023-12-01]. https://link.springer.com/chapter/10.1007/10_2017_40.
- [116] 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(13): 2296-2304.
- [117] GILDEMYN S, VERBEECK K, SLABBINCK R, et al. Integrated production, extraction, and concentration of acetic acid from CO₂ through microbial electrosynthesis[J]. Environmental Science & Technology Letters, 2015, 2(11): 325-328.
- [118] BAJRACHARYA S, VANBROEKHOVEN K, BUISMAN C J N, et al. Bioelectrochemical conversion of CO₂ to chemicals: CO₂ as a next generation feedstock for electricity-driven bioproduction in batch and continuous modes[J]. Faraday Discussions, 2017, 202: 433-449.
- [119] JOURDIN L, RAES S M T, BUISMAN C J N, et al. Critical biofilm growth throughout unmodified carbon felts allows continuous bioelectrochemical chain elongation from CO₂ up to caproate at high current density[J]. Frontiers in Energy Research, 2018, 6: 7.
- [120] ALFARO N, FDZ-POLANCO M, FDZ-POLANCO F, et al. Evaluation of process performance, energy consumption and microbiota characterization in a ceramic membrane bioreactor for *ex-situ* biomethanation of H₂ and CO₂[J]. Bioresource Technology, 2018, 258: 142-150.
- [121] HINTERMAYER S, YU S Q, KRÖMER J O, et al. Anodic respiration of *Pseudomonas putida* KT2440 in a stirred-tank

- bioreactor[J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2016, 115: 1-13.
- [122] PAN Z Y, LIU Z Z, HU X N, et al. Enhancement of acetate production in hydrogen-mediated microbial electrosynthesis reactors by addition of silica nanoparticles[J]. *Bioresources and Bioprocessing*, 2023, 10(1): 3.
- [123] ASIMAKOPOULOS K, GAVALA H N, SKIADAS I V. Reactor systems for syngas fermentation processes: a review [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 348: 732-744.
- [124] GIDDINGS C G S, NEVIN K P, WOODWARD T, et al. Simplifying microbial electrosynthesis reactor design[J]. *Frontiers in Microbiology*, 2015, 6: 468.
- [125] ENZMANN F, MAYER F, STÖCKL M, et al. Transferring bioelectrochemical processes from H-cells to a scalable bubble column reactor[J]. *Chemical Engineering Science*, 2019, 193: 133-143.
- [126] DONG Z W, WANG H Q, TIAN S H, et al. Fluidized granular activated carbon electrode for efficient microbial electrosynthesis of acetate from carbon dioxide[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 269: 203-209.
- [127] ZHOU Y H, HUANG H F, WANG H Q, et al. Efficient microbial electrosynthesis through the barrier and shearing effect of fillers[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46(73): 36103-36112.
- [128] CAI W F, CUI K, LIU Z Z, et al. An electrolytic-hydrogen-fed moving bed biofilm reactor for efficient microbial electrosynthesis of methane from CO₂[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 428: 132093.
- [129] FU Q, HE Y T, LI Z, et al. Direct CO₂ delivery with hollow stainless steel/graphene foam electrode for enhanced methane production in microbial electrosynthesis[J]. *Energy Conversion and Management*, 2022, 268: 116018.
- [130] ALQAHTANI M F, KATURI K P, BAJRACHARYA S, et al. Porous hollow fiber nickel electrodes for effective supply and reduction of carbon dioxide to methane through microbial electrosynthesis[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28 (43): 1804860.
- [131] RODRIGUES R M, GUAN X, IÑIGUEZ J A, et al. Perfluorocarbon nanoemulsion promotes the delivery of reducing equivalents for electricity-driven microbial CO₂ reduction[J]. *Nature Catalysis*, 2019, 2(5): 407-414.
- [132] LIU C, GALLAGHER J J, SAKIMOTO K K, et al. Nanowire-bacteria hybrids for unassisted solar carbon dioxide fixation to value-added chemicals[J]. *Nano Letters*, 2015, 15(5): 3634-3639.
- [133] BIAN B, SHI L, KATURI K P, et al. Efficient solar-to-acetate conversion from CO₂ through microbial electrosynthesis coupled with stable photoanode[J]. *Applied Energy*, 2020, 278: 115684.
- [134] LI T, CHEN Y, ZHANG K, et al. Visible light-driven dual photoelectrode microbial electrosynthesis using BiVO₄-RuO₂-IrO₂ on Ti mesh photoanode and ZIF-67/g-C₃N₄ on carbon felt photocathode for the efficient reduction of CO₂ into acetate[J]. *Applied Energy*, 2023, 348: 121609.
- [135] 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.
- [136] GONG Y M, EBRAHIM A, FEIST A M, et al. Sulfide-driven microbial electrosynthesis[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(1): 568-573.
- [137] KAMBARA H, DINH H T T, MATSUSHITA S, et al. New microbial electrosynthesis system for methane production from carbon dioxide coupled with oxidation of sulfide to sulfate[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2023, 125: 786-797.
- [138] XIANG Y B, LIU G L, ZHANG R D, et al. High-efficient acetate production from carbon dioxide using a bioanode microbial electrosynthesis system with bipolar membrane[J]. *Bioresource Technology*, 2017, 233: 227-235.
- [139] MODESTRA J A, MOHAN S V. Microbial electrosynthesis of carboxylic acids through CO₂ reduction with selectively enriched biocatalyst: microbial dynamics[J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2017, 20: 190-199.
- [140] MOHANAKRISHNA G, ABU REESH I M, VANBROEKHOVEN K, et al. Microbial electrosynthesis feasibility evaluation at high bicarbonate concentrations with enriched homoacetogenic biocathode[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 715: 137003.
- [141] PATIL S A, ARENDS J B A, VANWONTERGHEM I, et al. Selective enrichment establishes a stable performing community for microbial electrosynthesis of acetate from CO₂ [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(14): 8833-8843.
- [142] SHI X C, TREMBLAY P L, WAN L L, et al. Improved robustness of microbial electrosynthesis by adaptation of a strict anaerobic microbial catalyst to molecular oxygen[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 754: 142440.
- [143] LUO D, ZHANG K, SONG T S, et al. Enhancing microbial electrosynthesis by releasing extracellular polymeric substances: novel strategy through extracellular electron transfer improvement[J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2022, 184: 108496.
- [144] LUO D, ZHANG K, SONG T S, et al. Improving cell permeability and stimulating biofilm to release extracellular polymeric substances with lysozyme for enhanced acetate production in microbial electrosynthesis[J]. *Journal of CO₂*

- Utilization, 2022, 64: 102204.
- [145] LI J, LIU H, WU P, et al. Quorum sensing signals stimulate biofilm formation and its electroactivity for chain elongation: system performance and underlying mechanisms[J]. *Science of the Total Environment*, 2023, 859(Pt 1): 160192.
- [146] LI J, LIU H, ZHAO C, et al. Autoinducer-2 quorum sensing regulates biofilm formation and chain elongation metabolic pathways to enhance caproate synthesis in microbial electrochemical system[J]. *Chemosphere*, 2023, 344: 140384.
- [147] MILLS S, DESSÌ P, PANT D, et al. A meta-analysis of acetogenic and methanogenic microbiomes in microbial electrosynthesis[J]. *NPJ Biofilms and Microbiomes*, 2022, 8(1): 73.
- [148] KRACKE F, DEUTZMANN J S, JAYATHILAKE B S, et al. Efficient hydrogen delivery for microbial electrosynthesis via 3D-printed cathodes[J]. *Frontiers in Microbiology*, 2021, 12: 696473.
- [149] SAHOO P C, PANT D, KUMAR M, et al. Material-microbe interfaces for solar-driven CO₂ bioelectrosynthesis[J]. *Trends in Biotechnology*, 2020, 38(11): 1245-1261.
- [150] AYOL A, PEIXOTO L, KESKIN T, et al. Reactor designs and configurations for biological and bioelectrochemical C₁ gas conversion: a review[J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2021, 18(21): 11683.
- [151] WAINAINA S, HORVÁTH I S, TAHERZADEH M J. Biochemicals from food waste and recalcitrant biomass via syngas fermentation: a review[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 248: 113-121.
- [152] YASIN M, JEONG Y, PARK S, et al. Microbial synthesis gas utilization and ways to resolve kinetic and mass-transfer limitations[J]. *Bioresource Technology*, 2015, 177: 361-374.
- [153] HANN E C, OVERA S, HARLAND-DUNAWAY M, et al. A hybrid inorganic-biological artificial photosynthesis system for energy-efficient food production[J]. *Nature Food*, 2022, 3(6): 461-471.
- [154] JIANG Y, ZENG R J. Expanding the product spectrum of value added chemicals in microbial electrosynthesis through integrated process design—a review[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 269: 503-512.



通讯作者: 谢婧婧(1981—),女,教授,博士生导师。研究方向为高效生物催化剂在化学品的绿色制造中的应用。
E-mail: xiej@njtech.edu.cn



通讯作者: 宋天顺(1981—),男,学科教授,硕士生导师。研究方向为微生物技术在废弃物资源化方面的应用。
E-mail: tshsong@njtech.edu.cn



第一作者: 陈雨(1999—),男,硕士研究生。研究方向为微生物电合成还原CO₂。
E-mail: 925157378@qq.com