

特约评述

DOI: 10.12211/2096-8280.2025-070

电-微生物协同系统用于CO₂高值转化的研究进展韩林¹, 郭禹曼², 李燕², 曹珩珩², 李嘉婧², 杨明浩², 汪萌萌², 李晋萍¹, 吕永琴^{1,2}

(¹ 有机无机复合材料全国重点实验室, 北京软物质科学与工程高精尖创新中心, 北京化工大学, 北京 100029; ² 国家能源生物炼制研发中心, 教育部生物能源国际合作联合实验室, 绿色化学品生物制造北京市重点实验室, 生命科学与技术学院, 北京化工大学, 北京 100029)

摘要: 随着全球气候变化问题的日益加剧, 开发高效、可持续的CO₂转化技术已成为国际研究的前沿课题。特别是将CO₂升级转化为具有高附加值的长链碳氢化合物(C₃及以上)不仅有助于缓解温室效应, 还为实现碳中和和构建循环经济体系提供了新路径。在众多技术路线中, 电催化与生物催化因其温和的反应条件、良好的可控性和可模块化集成特性, 展现出广阔的发展前景。然而, 两者在独立应用中分别存在产物选择性差、固碳效率低或系统稳定性不足等瓶颈问题。近年来, 电催化与微生物催化的协同耦合策略逐渐成为研究热点。该策略利用电能为微生物固碳过程提供能量和还原力, 或通过电催化将CO₂还原为C₁/C₂中间产物(如CO、甲酸、乙酸等), 进一步作为碳源被特定微生物利用, 通过代谢途径高选择性合成丁醇、己酸、烯烃等多碳产物, 实现对CO₂的深度转化和资源化利用。根据电化学系统与生物系统在时间、空间及能量耦合方式的不同, 该类系统可划分为电-菌原位耦合系统与电-菌异位耦合系统两大类。本文系统梳理了当前电-微生物细胞协同固碳转化合成化学品领域的研究进展, 重点分析了不同耦合模式在产物分布调控、电子传递机制、界面构建策略及系统稳定性等方面的技术关键与科学挑战。进一步结合合成生物学、材料科学与反应工程的交叉融合趋势, 提出了未来该领域在精准调控、高通量筛选与系统集成等方向的发展前景。本综述为推动电-微生物协同固碳转化技术的深入研究与实际应用提供了重要参考与理论支撑。

关键词: 电催化; 微生物; 耦合系统; CO₂固定

中图分类号: Q819; O646 **文献标志码:** A

收稿日期: 2025-07-01 修回日期: 2025-10-01

基金项目: 国家重点研发计划(2024YFB4206300); 国家自然科学基金(U22A20426, 22408017, 22122801); 北京市自然科学基金(2244075)

引用本文: 韩林, 郭禹曼, 李燕, 曹珩珩, 李嘉婧, 杨明浩, 汪萌萌, 李晋萍, 吕永琴. 电-微生物协同系统用于CO₂高值转化的研究进展[J]. 合成生物学, 2025, 6. DOI: 10.12211/2096-8280.2025-070

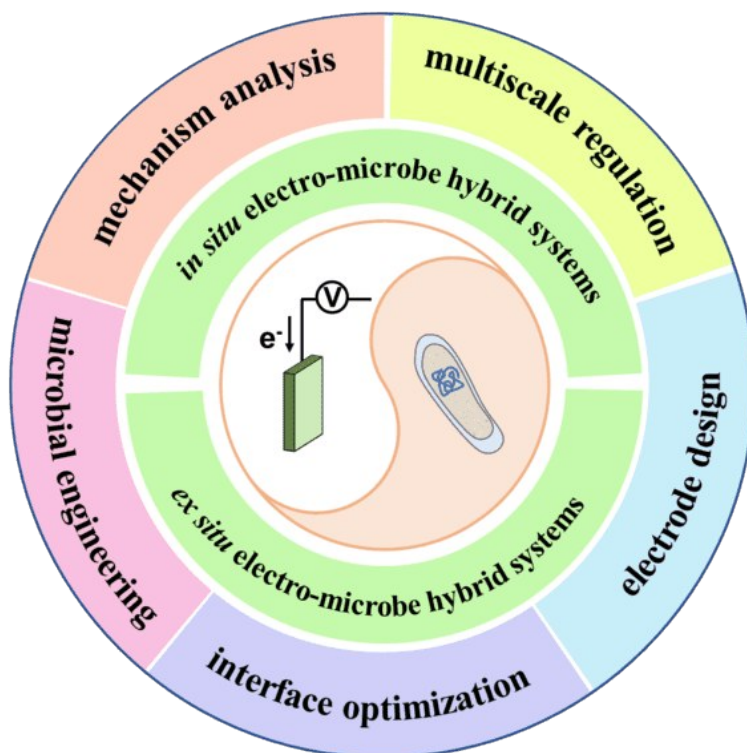
Citation: HAN Lin, GUO Yuman, LI Yan, CAO Hengheng, LI Jiajing, YANG Minghao, WANG Mengmeng, LI Jinping, LV Yongqin. Advances in electro-microbial synergistic systems for value-added conversion of carbon dioxide[J]. Synthetic Biology Journal, 2025, 6. DOI: 10.12211/2096-8280.2025-070

Advances in electro-microbial synergistic systems for value-added conversion of carbon dioxide

HAN Lin¹, GUO Yuman², LI Yan², CAO Hengheng², LI Jiajing², YANG Minghao², WANG Mengmeng²,
LI Jinping¹, LV Yongqin^{1, 2}

(¹State Key Laboratory of Organic-Inorganic Composites, Beijing Advanced Innovation Center for Soft Matter Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing, 100029, China; ²National Energy R&D Center for Biorefinery, Beijing Key Laboratory of Green Chemicals Biomanufacturing, Beijing Synthetic Bio-manufacturing Technology Innovation Center, College of Life Science and Technology, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: With the escalating challenge of global climate change, the development of efficient and sustainable carbon dioxide (CO₂) conversion technologies has become a forefront priority in energy and environmental research. Among the diverse strategies, the upgrading of CO₂ into high-value, long-chain hydrocarbons (C₃₊) not only alleviates the greenhouse effect but also provides a transformative pathway toward carbon neutrality and a circular carbon economy. Electrocatalysis and biocatalysis have each demonstrated unique advantages, including mild operating conditions, tunable selectivity, and modular integration capacity. Nevertheless, when deployed independently, both approaches suffer from intrinsic bottlenecks, such as limited carbon fixation efficiency, suboptimal product selectivity, and long-term instability. In recent years, electro-microbial hybrid systems have emerged as a promising solution by synergistically coupling electrochemical reduction with microbial metabolism. In such systems, electrical energy can directly fuel microbial CO₂ fixation, or electrocatalysts can reduce CO₂ into C₁/C₂ intermediates (e.g., CO, formate, acetate) that subsequently serve as versatile carbon feedstocks for microbial pathways. Through rationally engineered metabolic networks, these intermediates are further upgraded into multicarbon products, such as butanol, hexanoic acid, and olefins, thereby bridging the gap between simple reduction chemistry and complex biochemical synthesis. Depending on the degree of spatial, temporal, and energetic coupling, these systems can be broadly classified into in situ electro-microbe interfaces and ex situ cascade configurations, each offering distinct advantages and challenges. This review provides a comprehensive overview of recent advances in electro-microbial CO₂ conversion, with



emphasis on key scientific and technological frontiers: (i) control of product selectivity through pathway engineering and catalyst design, (ii) elucidation of direct versus mediated electron transfer mechanisms, (iii) strategies for designing robust and conductive bio-electrode interfaces, and (iv) approaches to enhance system durability and scalability. Finally, by highlighting the convergence of synthetic biology, materials science, and systems engineering, we outline future research opportunities, including precision genetic regulation, high-throughput catalyst-microbe screening, and integrated device architectures. This review aims to deliver mechanistic insights and design principles that will guide the next generation of electro-microbial technologies for carbon-neutral chemical manufacturing.

Keywords: electrocatalysis; microorganism; hybrid system; CO₂ fixation

随着社会的快速发展与工业化进程的加快，全球能源紧张与生态环境恶化问题日益突出，气候治理已进入前所未有的关键阶段。以温室效应为主导的全球变暖，其根源在于对化石能源的高度依赖，进而导致二氧化碳（CO₂）等温室气体的大量排放。最新数据显示，大气中CO₂浓度已突破400 ppm的警戒阈值^[1]，其中化石燃料燃烧所贡献的CO₂排放量超过75%，并常伴随NO_x、CH₄等污染物排放。这一严峻现实促使《巴黎协定》、“双碳”战略等全球性应对机制密集出台，标志着碳减排已上升为人类可持续发展的核心议题。

作为碳中和路径中的关键环节，CO₂的资源化利用不仅有助于构建闭环碳循环系统，实现温室气体减排目标，同时也为可再生能源存储、高附加值燃料与化学品的合成提供了重要技术支撑^[2]。在当前技术体系中，CO₂催化转化主要分为化学催化与生物催化两大类^[3]。化学催化依赖金属或有机催化剂，并借助外部能量（如光、热、电）驱动CO₂发生还原、羰基化或功能化等反应^[4-5]，其中电催化还原技术尤其受到关注。该技术具备常温常压反应、易与可再生能源耦合、装置可模块化等优势，目前在C₁-C₂产物（如CO、甲酸、乙烯）合成方面已实现较高电流密度下的高效转化^[6]。然而，向C₃及以上高值化学品的定向合成仍受限于产物分布选择性差与反应动力学调控复杂等关键问题^[2]。相比之下，生物催化系统借助微生物代谢网络或酶催化过程，在温和条件下实现CO₂的高选择性转化，具备环境友好、产物多样性高等优点^[7]。典型路径包括依托天然光合作用、厌氧微生物代谢或人工合成生物学构建的新型代

谢通路等。然而，受限于CO₂分子的热力学稳定性（C=O键能高达750 kJ/mol）、水相中低溶解度以及天然酶系催化效率低、碳流分配复杂等因素^[8]，单一生物体系在转化效率与可控性方面仍存在显著瓶颈。

为此，近年来研究者提出将电催化与微生物催化深度集成的电-微生物耦合转化体系^[9]，以突破单一技术路径的局限性。该策略以电子作为桥梁，实现电化学系统与生物系统的能量和物质协同，构建出具备高效率、选择性强和系统灵活性的固碳新平台。根据两者在空间与能量供给方式上的集成模式，该体系主要分为两类：①原位耦合系统，利用导电电极与生物膜直接电子转移，实现CO₂的持续还原生成多碳脂肪酸、醇类等产物^[9]，原位耦合系统的特征是电化学提供的还原力被微生物利用，而CO₂固定过程由微生物内源代谢途径实现；②异位耦合系统，通过电化学系统合成C₁/C₂中间体（如CO、甲酸、乙酸），再由工程化微生物进一步代谢转化为更复杂的C₃-C₁₂长链有机化合物，异位耦合系统的特征是CO₂的初始固定由具有催化功能的人工电极材料完成，微生物则负责将电化学固碳产物进一步转化为高附加值化合物，展现出优越的分工协同与产物合成灵活性^[10]。

尽管电-微生物耦合体系在固碳效率、碳链延伸能力及平台灵活性方面显示出巨大潜力，但仍面临如电-生物界面设计、电子传递机制优化、产物选择性控制及系统长期稳定性等方面的重大挑战。因此，深入理解该系统的协同机制、反应路径与集成策略，是推动其向工业规模迈进的关键。

本文旨在系统综述当前电-微生物耦合 CO₂ 转化体系的研究进展，分别从原位与异位耦合路径的构建方法、关键材料与菌株、电子传递机制、反应器设计等角度出发，全面梳理其优势与面临的挑战。同时，结合合成生物学、催化材料与反应工程的交叉发展趋势，提出未来该领域的研究方向与技术突破点，以期为下一代绿色碳转化技术的发展提供理论基础与技术参考。

1 电催化-微生物原位耦合体系构建

随着全球碳中和目标的不断推进，将 CO₂ 高效转化为高附加值化学品已成为绿色化学和可持续能源领域的研究热点。微生物电合成 (microbial electrosynthesis, MES) 是一种新兴的 CO₂ 转化技术，利用电活性微生物在电极表面捕获电子，将 CO₂ 还原为 CO、甲烷、乙酸、甲酸等多种有机产物。该体系结合了电催化能量驱动与微生物高选择性生物转化的优势，为发展下一代固碳技术提供了新路径。

近年来，围绕提升 MES 系统性能，研究者提出了一系列优化策略，包括微生物代谢通路的合成生物学调控、导电材料与电极结构的纳米工程优化、反应条件（如 pH、温度、电位）的动态调控，以及与电催化还原过程的多尺度协同设计等。其中，构建电催化-微生物原位耦合体系被视为提升 CO₂ 还原效率和多碳产物生成能力的关键路径之一，其核心在于实现电极-微生物界面的高效集成与电子流的定向耦合。该体系通过将电催化产生的电子或还原性中间体直接输送至固碳微生物，从而驱动其完成多步酶催化反应与碳链延伸过程。根据微生物组成模式不同，电催化-微生物原位耦合体系可分为单菌系统和混菌系统两种类型。其中，单菌系统通常选用电子传递机制明确、代谢途径清晰的纯培养菌株，在体系设计时目标导向明确^[11]。其优势主要体现在：（1）菌种代谢途径已知，为电极-微生物界面相互作用机制研究提供了理想模型；（2）避免了种间竞争，通过优化能最大化地提高固碳过程的法拉第效率；（3）产物谱单一，利于后续分离纯化。然而，长期电催化过程的动态特性（如电极表面重构、代谢产物累

积及副反应发生）易导致阴极室环境脱离最佳条件，由于单一菌种的抗干扰能力较差，在这种情况下，微生物生长与代谢容易失稳，难以承担长期生产任务。因此，单菌系统更适用于实验室规模的基础研究。以提高细菌与阴极环境间的适配性为目标，单菌的工程化改造与电极-生物界面微环境调控是未来的研究重点。借助基因工程工具，在未来单菌系统将在产物谱拓展上发挥更大潜力。与单菌系统相比，混菌系统通常取自活性污泥、沼液以及土壤等环境，其微生物群落经过了长期选择与驯化，已形成稳定的种间互作关系。当暴露于电化学环境时，这类群落展现出卓越的适应能力，表现出更强的环境韧性与系统稳定性^[12]。混菌系统的主要优势体现在：（1）种间分工合作，不同菌种可分别负责电子传递和碳固定等关键过程，形成功能互补的协同代谢网络；（2）代谢过程多样性，显著拓展了电催化-微生物耦合体系的应用潜能；（3）长期运行稳定性。其缺点在于群落动态调控复杂，且产物多为混合物，增加了过程监控成本和下游处理难度。并且由于种间互作机制不明确，难以定量研究微生物与电极间、不同菌种间的互作关系。在未来，针对混菌系统的研究应着重于群落互作机制研究和空间结构优化，以及开发可控的人工合成菌群体系，以实现混菌系统的定向调控和应用优化。

根据电极与微生物之间电子传递路径的不同，原位 MES 体系可分为两种机制^[13]：（1）直接电子转移 (direct electron transfer, DET)：电子由电极直接传递给贴附其上的电活性微生物；（2）间接电子转移 (indirect electron transfer, IET)：电子通过中间载体（如 H₂、甲基紫精等）传递给微生物。随着电催化-微生物原位耦合体系的深入研究，新型电极材料和高效固碳微生物的开发取得了显著进展，体系性能持续优化。然而，该技术仍面临两个关键瓶颈问题：首先，微生物细胞膜固有的低电导率导致电子转移速率受限，进而造成系统产能低下、能量效率衰减，严重制约了其规模化应用的经济可行性；其次，依赖天然固碳途径的 MES 体系主要生成甲酸、乙酸、乙醇等 C₁、C₂ 化合物，其产能效率较同样生产 C₁、C₂ 化合物的人工电催化 CO₂ 还原系统存在明显差距，使之在规

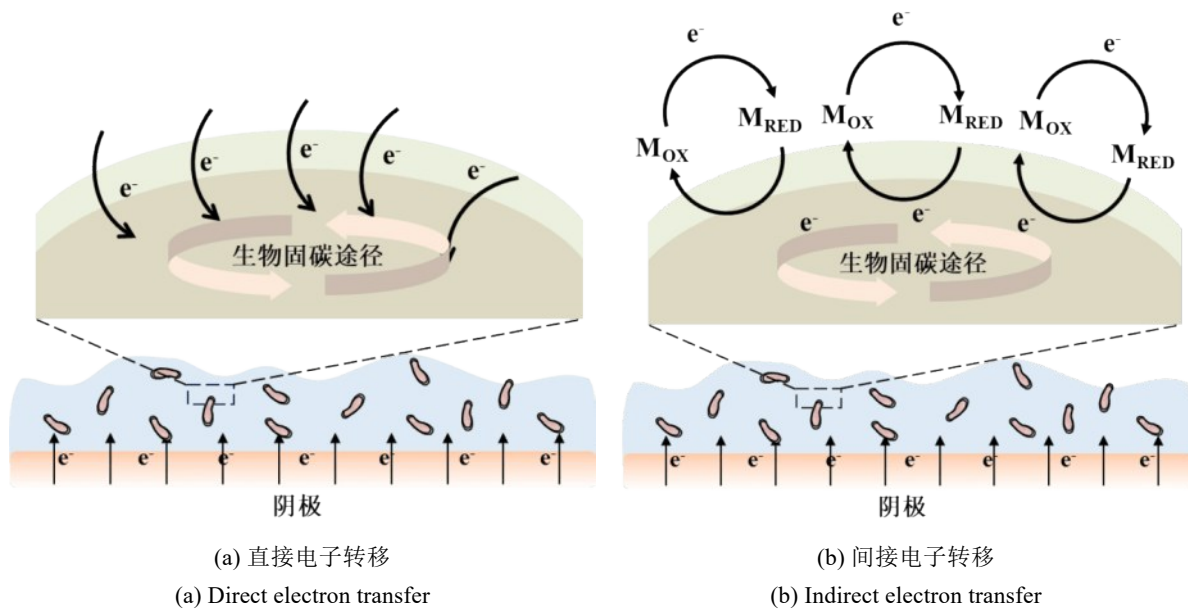


图1 电催化-微生物原位耦合体系分类

Fig.1 Classifications of electrocatalytic-microbial *in situ* coupling systems

模化应用上缺乏竞争力。为了突破电子传递效率和规模化应用瓶颈，应着力优化生物-非生物电荷转移界面，降低跨膜电子传递能垒，同时充分利用合成生物学技术重构微生物代谢网络，拓展产物谱系至高附加值化合物。

1.1 DET 机制与系统构建

在 DET 机制中，电活性微生物（如 *Geobacter*, *Shewanella*, *Methanobacterium* 等）依附于电极表面，通过胞外导电结构（如纳米导线、细胞色素）实现电子捕获并参与 CO_2 还原反应 [图1(a)] [14], [15]。该机制具有能耗低、反应路径短、转化效率高等优势 [16]。然而，由于电极-生物膜界面接触面积有限、微生物分布不均等问题，电子传递效率仍存在较大提升空间 [17]。因此，亟需从以下三方面入手优化 DET 型 MES 体系：

1.1.1 电极材料设计与界面优化

在 MES 系统中，电极不仅承担电子供体的角色，更是决定微生物附着、电子转移路径及 CO_2 转化效率的核心界面。因此，构建具有优良导电性、生物相容性和界面调控能力的高性能电极材料，是实现高效 CO_2 生物转化的关键基础。

(1) 金属基电极的精准构筑与原子级调控金

属基电极材料因其出色的导电性和可调控表面特性，在 MES 系统中具有广泛应用潜力 [18-20]。尤其是通过原子尺度设计，实现对电极活性位点的精确调控，不仅有助于增强电子-微生物界面耦合效率，也为揭示微生物电子摄取机制提供了理想平台。

Xia 等人提出了一种原子-纳米颗粒协同桥接策略，构建了 Co 单原子与 Co 纳米颗粒复合的桥接体系 (Co-SA@Co-NP) [21]。该结构显著增强了电极表面的电负性和局部电场分布，促进了电活性甲烷菌 (*Methanobacterium*、*Methanoculleus*) 的选择性富集和电子摄取。在 -1.1 V (vs Ag/AgCl) 电压下，系统实现了高达 $2512\text{ mmol}/(\text{m}^2\cdot\text{day})$ 的甲烷生成速率，法拉第效率高达 94.1%，较传统 Co-SA 系统提升 70 倍，验证了界面结构优化对电子传输效率的深远影响。

后续研究中，Xia 团队进一步将 Co 单原子嵌入 N 配位环境 (Co-N₄) 并与 MOFs 衍生纳米片集成，形成具有多级电子通道的 Co-N₄@Co-NP 桥接体系 [图2(a)] [22]。该设计通过增强电极-微生物的电子耦合能力，使得甲烷生成速率提升至 $1014\text{ mmol}/(\text{m}^2\cdot\text{day})$ ，法拉第效率达 90.1%。纳米片结构提供了丰富的电子转移位点，展现出优异

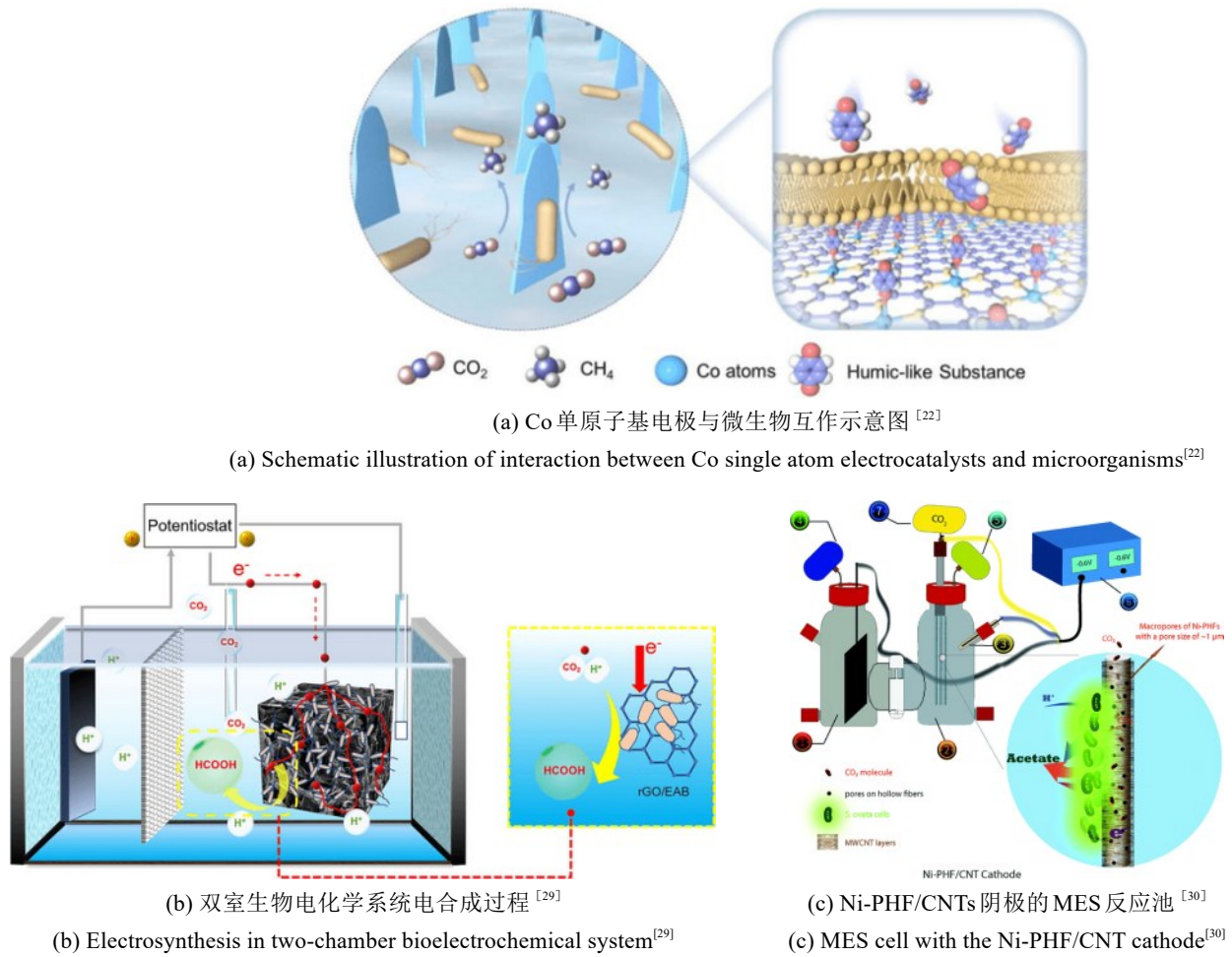


图2 不同电极材料的设计与MES系统示意图

Fig.2 Design of different electrode materials and schematic diagram of the MES systems

的 CO_2 电还原能力。进一步结合甲烷菌 *Methanosarcina barkeri* 构建的生物杂化体系^[23]，在优化微生物附着与电子通量的双重驱动下，实现了 $3860 \text{ mmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 的甲烷生成，是传统系统的 13.5 倍。该系列研究充分证明了原子-纳米界面协同构筑策略在构建高效 MES 电极方面的应用潜力。

(2) 碳基材料的三维构型与功能增强相较于金属材料，碳基材料具有良好的生物相容性、导电性以及可调的多孔结构，特别适用于构建微生物附着与电子传递的理想界面^[24, 25]。

Jourdin 等人采用电泳沉积法 (EPD) 将多壁碳纳米管 (MWCNTs) 修饰至网状玻碳电极 (RVC) 表面，成功构建三维多孔 EPD-3D 结构^[26]。该电极在 -0.85 V (vs SHE) 条件下表现出高达

$102 \text{ A}/\text{m}^2$ 的电流密度及 $685 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 的乙酸产率，电子回收率与 CO_2 回收率分别高达 100% 与 94%。微生物群落分析进一步揭示，特定功能菌在该三维结构中高度富集，增强了电子与质量传递能力，推动 MES 系统向工业化应用迈进。

Yu 等人则创新性地将嗜热性细菌 *Moorella thermoautotrophica* 固定于碳纳米粒子修饰电极上，在 55°C 条件下展现出优异的 MES 性能^[27]。与常温系统相比，甲酸和乙酸产率分别提升了 23.2 倍和 2.8 倍；结合碳纳米颗粒后进一步提升至 58.2 和 $63.2 \text{ mmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$ ，显著优于未固定体系。该研究首次验证了嗜热微生物-碳纳米复合界面的可行性，为高温 MES 反应器设计提供新范式。

Zhang 等人从界面正电荷调控角度出发，采用壳聚糖、氰尿酸氯化物等正电性修饰剂对碳布电

极表面进行功能化处理, 成功提升了微生物与电极间的电子交换效率^[28]。功能化处理后的醋酸产率最高可达 181 mmol/(m²·day), 较未处理碳布提升 6 倍。进一步引入 Au、Pd、Ni 纳米颗粒修饰后, MES 效率得到显著增强, 表明表面电荷调控是优化电极-微生物界面传导性能的有效手段。

在新材料体系方面, Chen 等人设计了一种由电活性菌 *Shewanella loihica* PV-4 与生物还原氧化石墨烯 (rGO) 构成的导电水凝胶系统 [图 2(b)]^[29]。该结构通过自组装方式形成稳定的生物阴极, 有效提升了电子传导与 CO₂ 还原活性, 使甲酸产量提升 46 倍, 为构建柔性、高性能 MES 平台提供了全新材料解决方案。

(3) 异质结构电极的协同耦合设计通过将金属与非金属材料进行复合, 可进一步整合各自优势, 提升整体电极性能。Bian 等人开发的碳纳米管 (CNTs) 涂覆多孔镍中空纤维 (Ni-PHF) 电极^[30], 兼具良好的 CO₂ 吸附能力、电子传导性及结构稳定性 [图 2(c)]。其三维中空结构促进了 CO₂ 在电极表面的直接接触与转化, 同时 CNTs 提高了电子迁移速率。在 MES 体系中, 该电极将乙酸盐生成速率提升至 247 mmol/(m²·day) (比对照提升 1.7 倍), 产量提升 36%, 在工业尾气直接利用中展现出广阔前景。

1.1.2 外加条件的优化改良

在 MES 过程中, 微生物对其生存环境的变化极为敏感。温度、pH、电位、气液质量传递等参数的微小波动, 均可能影响微生物的生长状态、代谢路径乃至产物谱分布。因此, 构建稳定、可控的反应环境是提升 MES 体系 CO₂ 转化效率和产物选择性的基础保障。当前的研究主要聚焦于两大方向: 一是反应器结构优化, 强化气液传质与产物分离; 二是外加物理参数 (如电位、电场、气体组成) 精细调控, 提升电子利用率与代谢产物生成。

(1) 反应器结构优化: 集成化、模块化系统设计反应器工程在 MES 系统中发挥着关键作用。合理的反应器设计不仅有助于提高 CO₂ 的传质效率、减少副反应发生, 还可实现产物的原位分离, 降低能耗与系统复杂性。

Fu 等人构建了基于生物电化学系统的 CO₂ 原

位甲烷化平台, 利用可再生能源 (风能、太阳能) 驱动 CO₂ 转化, 协同整合 P2G 技术、厌氧消化技术及生物气体升级模块, 实现了可持续能源的闭环利用^[31]。尽管该系统在可再生能源存储与 CO₂ 再利用方面具有显著优势, 但其在放大应用过程中仍面临电极失活、微生物稳定性不足等技术挑战, 需进一步系统化解决。

在此基础上, Yang 等人提出了一种新型 MES-厌氧膜生物反应器耦合系统 (MES-AnMBR), 将 CO₂ 的电还原过程与膜分离技术有效融合 [图 3(a)]^[32]。系统采用 CNTs 增强的中空纤维膜作为生物阴极与分离单元, 实现了 C₂ 产物 (乙酸、乙醇) 的连续稳定生产。在 90 天连续运行中, 乙酸产量达 230 mg/L, 乙醇最高浓度达 7.05 mg/L, 同时保持优异的废水处理性能, 膜污染类型以可逆污染为主, 可通过水力冲洗恢复, 展现了良好的工程可行性。该研究代表了 MES 系统向集成化、多功能、连续运行的方向迈进。

(2) 外加电位调控: 精准诱导代谢产物方向除反应器结构外, 电位作为 MES 中的核心驱动参数, 直接决定电子传递的热力学窗口与微生物能量代谢路径。通过调节阴极电位, 可实现对目标产物种类与产率的“指令式”调控。

Amulya 与 Venkata Mohan 系统研究了外加电位对 *Citrobacter amalonaticus* 在生物电化学系统中合成琥珀酸 (SA) 的调控机制 [图 3(b)]^[33]。实验结果显示, 当电位由 -0.7 V 降至 -0.9 V (vs Ag/AgCl) 时, SA 产量显著提高, 最大可达 14.4 g/L, 较对照系统提升了 1.29 倍。进一步探究发现, CO₂ 的供应对 SA 产物的形成具有显著促进作用, 以碳酸盐形式提供 CO₂ 源时, SA 产量达 13.6 g/L。该研究首次揭示了电位梯度与碳源可用性对关键 C₄ 代谢产物合成的影响, 为 MES 系统实现多碳产物定向调控提供了重要理论依据。

外加条件的优化不仅限于单一参数的调整, 而应发展为多尺度、多维度耦合调控体系。结合反应器构型创新、电极/电位设计、气液传质过程强化等手段, 可系统性提升 MES 的稳定性、能效及转化选择性。此外, 借助自动化监测与智能反馈控制系统, 实现对温度、pH、电位、电流密度等关键运行参数的动态调节, 也将是下一代 MES

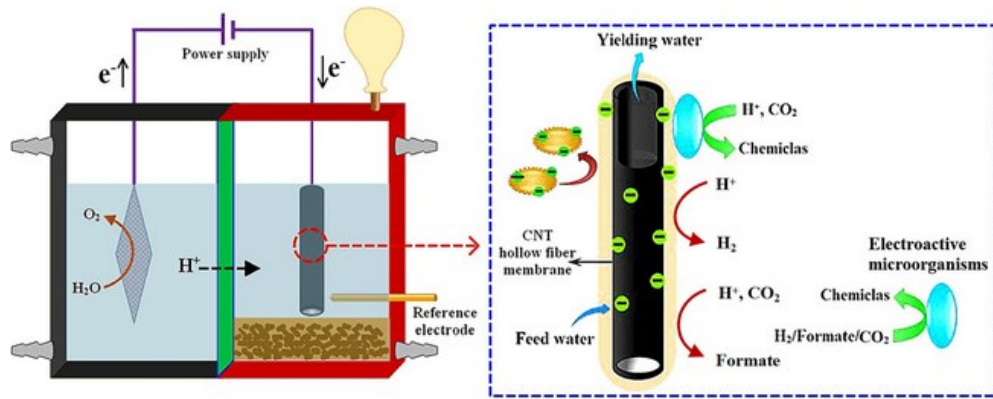
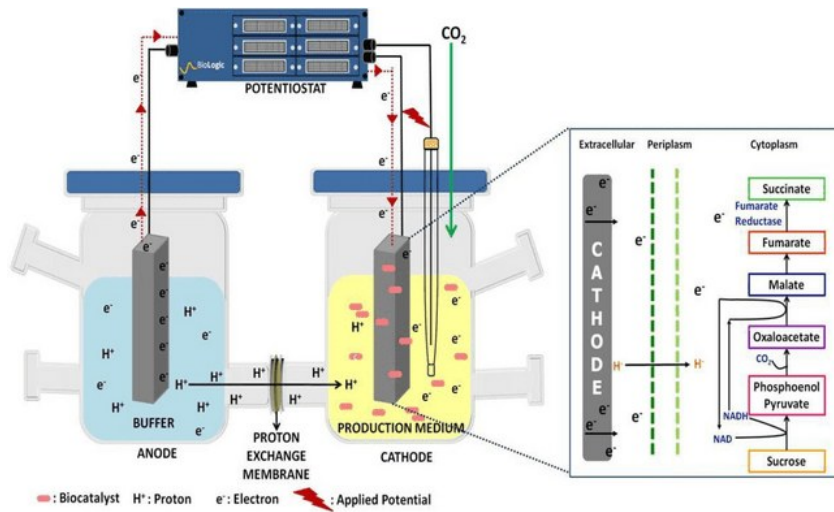
(a) MES-AnMBR装置及其运行机制示意图^[32](a) MES-AnMBR setup and the operation mechanism^[32](b) 双室MES示意图：展示SA形成过程中的电子传递机制^[33](b) Schematic representation of the double chambered MES: electron transfer mechanism for the formation of SA^[33]

图3 人工调控的MES系统设计

Fig.3 Design of artificially regulated MES systems

平台向规模化、智能化发展的关键支撑。

1.1.3 微生物调控与产品工程

微生物作为电-微生物协同系统 (MES) 中 CO_2 生物转化的核心催化单元, 其代谢能力、环境适应性及电子传递效率直接决定了系统的产物谱与能量转化效率。目前, MES 系统的微生物应用主要集中于产乙酸菌与产甲烷菌, 其在将 CO_2 转化为短链脂肪酸或甲烷等能源化学品方面展现出显著潜力。为提升 MES 系统的性能, 研究者从菌株筛选、混菌体系构建、代谢调控到产品谱拓展等多个维度展开了系统研究, 逐步迈向定向、高值产物的可控合成。

(1) 产乙酸系统：从单菌种优化到群体协同

调控早期 MES 研究多以 *Sporomusa ovata* 等纯培养菌种为主^[34], 虽然具有明确的催化路径, 但在环境适应性、代谢稳定性及电子传递效率方面存在局限。Aryal 等人对 *Sporomusa* 属 6 种菌株在 MES 体系中的性能进行系统比较^[35], 首次揭示了电活性与种间代谢能力之间的特异性差异, 明确仅 *S. ovata* 等特定菌株具备高效 MES 活性。该研究从细胞外电子传递 (EET) 能力、生物膜形成潜力及氢代谢能力等表型特征出发, 构建了 MES 功能菌株的筛选标准, 为后续微生物资源库构建提供了理论支持。

进一步研究开始聚焦于混菌体系的构建与优化, 以增强产乙酸系统的系统鲁棒性与转化效率。

LaBelle等人通过富集 *Acetobacterium* 等电活性菌群并结合碳基电极, 实现了 CO_2 向乙酸的高效转化, 产率达 $0.13 \text{ g}/(\text{L}\cdot\text{h})$, 展示了微生物群体协同催化在MES系统中的巨大潜力^[36]。Tharak等人则采用热震、酸震与化学处理策略对混菌群落进行选择富集, 结合电化学条件 (-0.6 V), 显著提升了醋酸产率 (1.02 g/L), 法拉第效率高达 52% ^[37]。其研究表明, 微生物群落结构调控与外加电位联用可有效提高MES系统的产物选择性与碳固定效率。

(2) 产甲烷系统: 高效电活性菌株的挖掘与机制阐释产甲烷系统作为 CO_2 资源化的另一主流路径, 其电子利用效率高、产物能量密度大, 具有广阔的能源应用前景。Mayer等人对5种产甲烷菌进行了系统筛选^[38], 发现 *Methanococcus maripaludis* 在 -700 mV 恒电位下表现出最高的甲烷产率 ($1.24 \text{ mmol}/(\text{L}\cdot\text{day})$) 和库仑效率 (85.3%), 显著优于其他菌株。通过代谢组与转录组分析, 发现其氢化酶基因簇 (*mvhAGD*) 和固碳关键酶 (如乙酸激酶、甲基转移酶) 表达上调, 阐明了其电子捕获与碳同化能力强的分子机制, 为MES菌株定向进化与代谢工程改造提供了靶点参考。

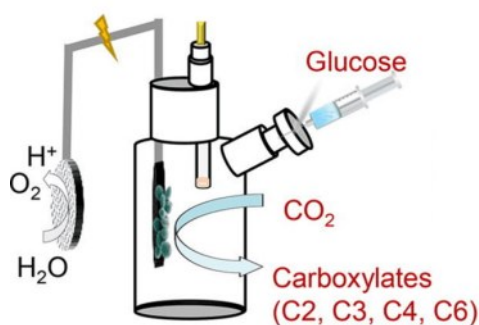
在工程化应用方面, Liu等人开发了低能耗的MES平台用于原位沼气升级^[39]。在 -0.5 V 阴极电位下, 系统实现了 $318.5 \text{ mol}/(\text{m}^2\cdot\text{day})$ 的 CO_2 转化, 甲烷含量提升至 97% , 表现出与传统物理脱碳工艺相媲美的性能。微生物群落分析显示, 产乙酸型产甲烷菌 *Methanotrix* 和具DET能力的 *Actinobacillus*

高度富集, 进一步证明了定向富集微生物与电极界面协同作用在 CO_2 高效甲烷化中的关键作用。

(3) 多碳产物合成: 从 C_1 到 C_6 的链长拓展随着MES研究从能源产品向高值化学品拓展, 多碳有机酸 (如丙酸、己酸) 等长链产物的定向合成成为新兴研究热点。Wang等人通过混合自养条件富集产乙酸菌, 实现了产物谱的“链长提升” [图4(a)]^[40]: 未富集时以 C_3 丙酸为主 (40.1% 选择性), 而预富集后显著增加 C_6 己酸的合成比例 (12.8%)。元基因组分析揭示该转变源于脂肪酸生物合成 (fatty acid biosynthesis, FAB) 通路中链延长功能菌的富集。该研究强调了微生物群体结构与代谢路径对MES产物定向控制的核心作用, 为有机废物与 CO_2 协同增值提供了新范式。

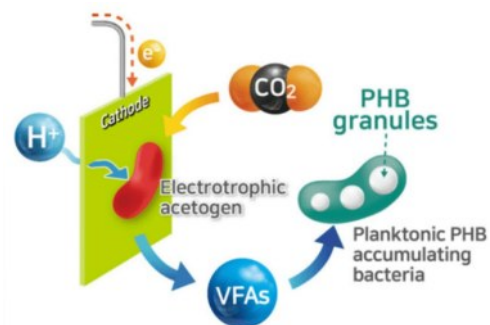
此外, Le等人构建了一个可在单一反应器内完成 $\text{CO}_2 \rightarrow$ 聚3-羟基丁酸酯 (PHB) 转化的一体化MES系统 [图4(b)]^[41]。该系统通过电活性产醋酸菌与PHB积累菌的共生共培养, 在 2.5 V 下PHB产量提升 7.14 倍。借助导电聚合物对电极改性, 系统中醋酸和PHB产率进一步提高。微生物组学分析表明, 该系统中 CO_2 还原菌与合成菌的协同演化机制得以长期稳定维持, 展示了MES系统在高值生物材料合成方面的前景。

尽管目前主流的产乙酸菌与产甲烷菌在MES系统中已显示出良好性能, 但其多为严格厌氧菌株, 对氧气 (O_2) 极度敏感, 限制了其在开放体系中的推广应用。尽管已有研究尝试通过实验室进化增强其耐氧能力^[42], 但仍需在菌种筛选、合



(a) MES 合成长链脂肪酸的示意图^[40]

(a) Schematic illustration of long-chain fatty acids production^[40]



(b) MES 中将 CO_2 共生转化为生物塑料示意图^[41]

(b) Schematic illustration of CO_2 -to-bioplastics conversion^[41]

图4 生产多碳产物的MES系统

Fig. 4 MES for C_{2+} product synthesis

成生物学改造及生物膜工程等方面持续突破。此外,面向未来MES系统的产品工程,应发展兼具功能分工与协同代谢能力的“合成菌群”,并结合CRISPR干预、代谢通路重构等策略,实现CO₂到目标化学品的精准、高效转化。

1.2 IET途径:突破DET限制的协同策略

尽管DET机制具有简洁、高效的理论优势,但在实际应用中面临一系列挑战,如微生物种类受限、对电极材料高度依赖以及电荷传递效率波动性大等问题。因此,研究者提出并逐步发展了IET机制,作为DET的有力补充与替代路径。

IET通常通过引入可再生的电子载体,如气态氢气(H₂)或可溶性氧化还原介体(如甲基紫精、中性红等),在电极与微生物之间搭建“电子中转桥”,以克服微生物直接从电极获取电子的结构障碍[图1(b)]^[43-44]。在该机制中,氧化还原介体在阴极表面首先发生还原反应,随后通过扩散或对流输运进入菌体微环境中,再在细胞膜上被微生物重新氧化,实现电子的“间接注入”,为微生物提供CO₂还原所需的还原力。

1.2.1 H₂介导的电子供体传递策略

在MES系统中,H₂作为一种廉价、易得且清洁的电子供体,在CO₂转化过程中展现出显著优势。其具备良好的连续性和较高的电子转移能力,为固碳微生物提供了稳定的还原力来源。相比于DET模式,H₂介导的间接供能方式可缓冲电子供体与微生物代谢速率之间的耦合不匹配问题,提高系统稳定性与柔性调控能力。

众多固碳菌株,如*Ralstonia eutropha*、*M. barkeri*和*Moorella thermoacetica*等,均携带高效的膜结合型氢酶^[45-47]。这些酶促体系可将氢气迅速转化为胞内的还原当量(如NADH或Fd_{red}),从而驱动CO₂向有机化合物的还原转化过程,实现碳固定向目标产物如乙酸、丁酸或多碳化合物的高效转化。

(1) 电极材料的优化策略在以H₂为电子中介的MES系统中,阴极析氢效率是影响系统整体能量转化效率和产物收率的关键因素。由于H₂的产生过程往往占据较大的能耗并影响库仑效率,因

此开发高效、廉价且稳定的析氢催化材料,对于降低系统能耗、提升反应速率和促进CO₂的高值转化具有重要意义^[48]。

Nocera团队率先开发了一种廉价钴基催化剂CoPi(钴磷氧化物),其在低过电位下表现出优异的电催化水分解性能^[49]。该催化剂集成于MES系统中,有效驱动固碳菌*Acetobacterium*、*Clostridium*将CO₂转化为生物质与异丙醇,实现了能量效率高达热力学上限3.2%的系统运行,异丙醇浓度达到216 mg/L。然而,该系统在低电位操作条件下阴极产生的活性氧物种对微生物生长构成抑制,限制了产物产量和微生物稳定性。为解决上述问题,后续研究中该团队通过优化电极构型^[50],采用了自修复CoPi阳极与低毒性的Co-P合金阴极组合,有效减少了副产物积累,该MES模式在纯CO₂和空气CO₂环境下均具备高能量转化效率。

除了Co基催化剂外,其他过渡金属材料也显示出优异的析氢性能。例如,Nichols等人利用Pt或α-NiS作为电催化材料,与固碳产甲烷菌*M. barkeri*耦合,构建了一个光/电驱动的MES平台,成功实现了太阳能驱动的水分解和高效率的CO₂转化为甲烷,库仑效率高达86%^[46]。此外,Jiang等人系统评估了In、Zn、Ti和Cu等四种金属阴极在混合培养MES系统中的表现^[51],发现Zn基阴极在乙酸生产方面优势明显,其乙酸产率和终产物浓度均显著高于其他电极材料,展现出良好的电-微生物协同效应[图5(a)]。

值得注意的是,电极材料不仅影响析氢反应动力学,还对微生物附着、生物膜形成及系统稳定性起关键作用^[52]。特别是在MES系统中,阴极表面生物膜的形成与产物生成效率高度相关。然而,某些金属材料易在电化学条件下释放有毒金属离子,或诱发活性氧物种的积累,进而对菌体产生毒性效应。为此,近年来研究聚焦于提高电极的生物相容性:包括对金属电极表面进行聚合物或碳基生物惰性涂层修饰^[53],或采用石墨烯、CNTs等非金属导电材料构建无毒电极结构^[54],以增强微生物附着与电极界面稳定性。

此外,大多数固碳产甲烷菌或乙酸菌属于严格厌氧微生物,传统MES反应器中的阳极氧析反应产生的氧气易导致菌体失活,限制了系统稳定

运行。针对该问题, Rohbohm 等人提出了一种结合碳氧化与牺牲阳极策略的无膜单室MES反应器, 采用多种碳基阳极材料配合铁离子, 有效抑制析氧反应的发生并显著降低系统氧含量, 从而支持了产甲烷菌在厌氧环境下的高效固碳转化, 实现了高达99.4%的库仑效率^[55]。尽管该策略大大简化了系统结构并提高了兼容性, 其长期运行仍面临碳腐蚀和硫化物积累等挑战, 亟需在电极稳定性和材料更新机制方面进一步优化。

构建高效、稳定且微生物友好的电极系统是MES实现CO₂高值转化的核心环节之一。未来研究可进一步结合人工智能驱动的电极结构优化、原位表征手段解析微生物界面相互作用, 以及多功能催化电极材料的开发, 以突破当前材料瓶颈, 推动MES系统向可持续化和工业化应用迈进。

(2) 外加条件的优化与系统性能提升MES系统中的CO₂还原过程常依赖于H₂作为电子中介, 其生成速率与微生物固碳效率高度相关。然而, 由于H₂在水相中的溶解度较低, 传质受限常导致能量利用效率下降, 成为制约系统性能提升的主要瓶颈。因此, 增强气液传质、优化反应器结构与操作参数, 已成为提升H₂利用效率和MES整体性能的重要研究方向。

优化反应器设计可以延长氢气在反应器内的停留时间并增强传质速率, 能有效提高系统性能。Cai等人开发了一种基于电解氢供给的新型移动床生物膜反应器(MBBR反应器)^[56], 有效提升了H₂传质效率并显著提高了甲烷生成速率(1.42 L/(L·d)), 为当时同类系统的两倍[图5(b)]。这一结果明确表明, 在高电流密度下, H₂利用率的提升可大幅提高MES的产物产量和能效。

类似地, Bajracharya等人提出双阴极配置联合顶空气体循环的新型系统, 通过引入钛网阴极促进析氢反应, 并结合气体回流强化气-液界面交换, 从而显著提高了*S. ovata*催化下CO₂向乙酸的转化效率^[57]。该策略不仅促进了H₂的生物利用, 还提升了电子传递与能量转化效率, 展示了构型优化对系统性能提升的潜力。

在强化H₂供给的同时, 提升电极界面的气液传质效率亦至关重要。Gao等人采用一种超疏气电极策略, 通过CoP纳米线修饰泡沫镍(CoP-NiF)

构建新型阴极材料, 显著减小氢气气泡尺寸(由300 μm降至100 μm), 使氢气传质系数提升129% [图5(c)]^[58]。在高达166.67 A/m²的电流密度下, 该系统的甲烷产率提高27%, 达到2.31 L/(L·d), 且库仑效率超过80%。该研究表明, 电极微结构工程在提升H₂传递效率及整体电子利用方面具有显著优势, 为后续材料设计提供了范式。

此外, Rodrigues等人创新性地引入全氟碳(PFC)纳米乳液作为温和载氢介质, 有效缓解了传统水相体系中H₂溶解度不足的问题^[59]。PFC纳米乳液通过非特异性吸附加速了H₂向微生物表面的传递, 使乙酸产率提升达190%, 最终实现近100%的法拉第效率, 乙酸浓度高达6.4 ± 1.1 g/L。该方法为提升MES系统中电子利用率与产物选择性提供了跨学科解决路径。

MES系统的长期运行常伴随着微生物群落结构及代谢活性的动态演化, 因此对运行条件进行精细调控成为保障系统稳定性的关键。Bajracharya等人采用混合菌群与*Clostridium ljungdahlii*联合培养, 在-1.1 V (vs Ag/AgCl) 电位下实现了乙酸最大生成速率1.3 mM/d, 同时伴随一定量甲烷生成^[60]。在为期160天的运行中, 系统早期乙酸产率最高达26%, 但后期逐渐被甲烷代谢所取代, 突显出维持反应选择性和微生物活性的挑战。

为此, 研究者从多维度开展操作参数优化: 生产模式(如批次与连续模式^[61])、施加电极电位^[62]、电解液成分^[63]、温度与pH值^[64, 65]均被系统评估。Blanchet等人采用-0.66 V的电位驱动水电解产生H₂, 并成功实现乙酸产量高达2904 mg/L; 而使用盐沼沉积物或污泥作为接种源, 证实氢气为CO₂还原的关键中介。进一步研究发现, pH值对乙酸合成速率具有强烈影响^[66]。Jourdin等人表明, pH=5.2时系统质子可用性最优, 可在不添加抑制剂的情况下有效抑制产甲烷路径, 乙酸产率显著提升^[67]。在电位低至-1.1 V (vs SHE) 时, 系统可在电流密度~200 A/m²下实现99%的电子转化为乙酸(最大达1330 g/(m²·d)), 充分展示了pH、电极电位与电极材料协同调控在推动CO₂定向转化中的核心作用。进一步结合合成沼气策略, 不仅拓宽了产品范围, 也加强了系统资源耦合与能源回收。

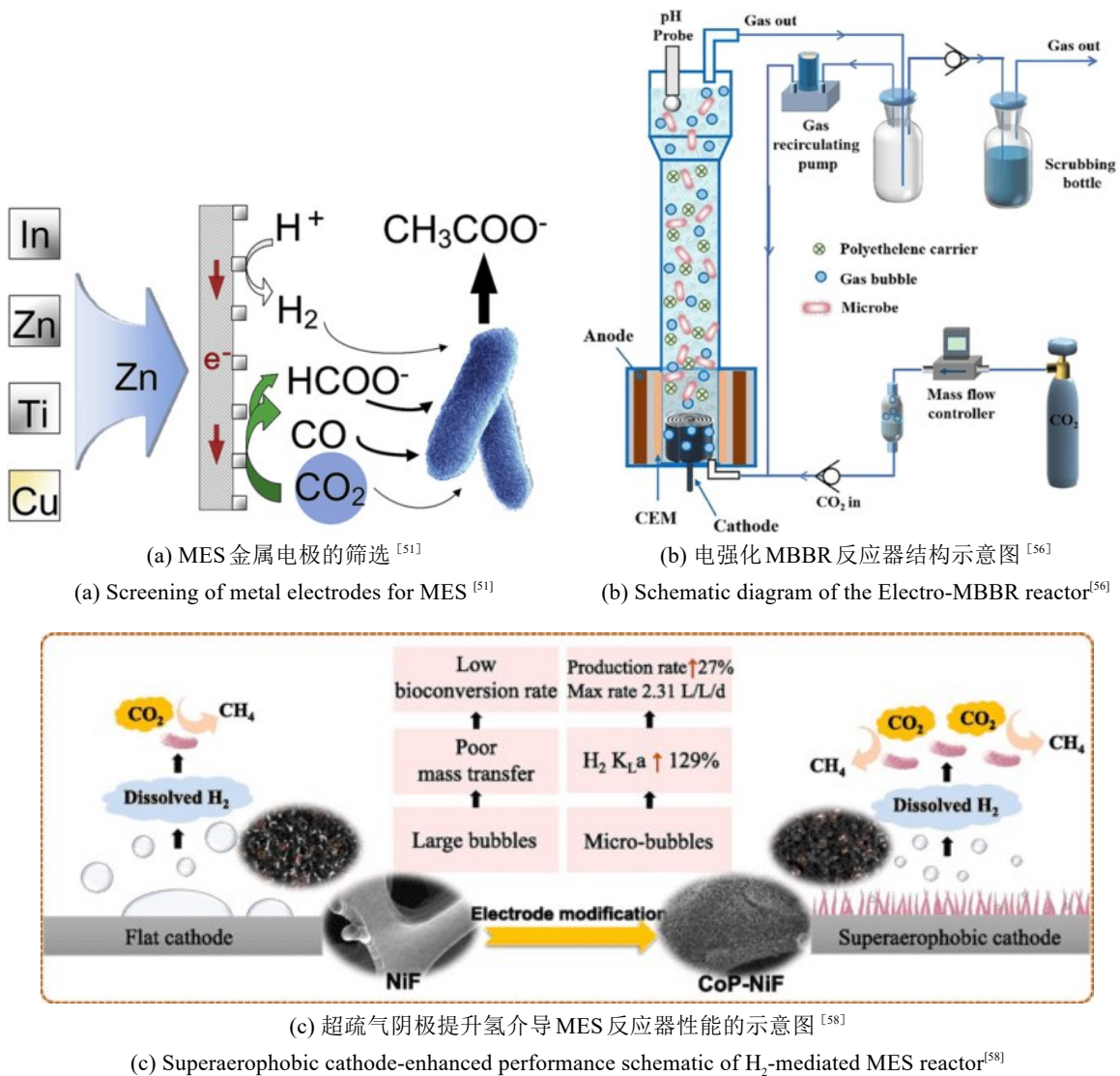


图5 氢气介导MES的强化策略-1

Fig. 5 H₂-mediated enhancement strategies for MES-1

当前主流的MES研究主要采用高纯度CO₂作为碳源，然而工业废气中的CO₂通常含有多种杂质组分，这些杂质不仅会毒害微生物，还会带来大量副产物，严重制约了MES技术的实际工程应用，因此有必要探索能耐受工业复杂废气的微生物固碳菌群。Roy等人首次探索使用未净化的工业CO₂（来源于啤酒厂废气）进行MES，发现由城市污水厂富集的以*Acetobacterium*、*Pseudomonas*、*Desulfovibrio*、*Sulfurospirillum*、*Proteiniphilum*和*Bacteroides*占主导的混合菌群表现出优于纯培养*C. ljungdahlii*的乙酸产量和电子回收率，体现出更强的CO₂利用能力及抗干扰性^[68]。该研究验证了混合菌群在复杂气

源下的稳健适应性，为MES系统在工业废气条件下的部署提供了关键实验依据。

(3) 微生物协同策略的构建与功能强化在MES系统中，微生物活性与固碳效率不仅受菌种本身的代谢能力制约，更受到电极材料、电解液组成、电场强度、气体溶解速率及产物积累等多种外部因素的协同影响。因此，构建微生物与电极间的协同策略，以实现电子供体利用效率最大化、产物选择性提升及菌群功能强化，成为当前MES研究的重要发展方向。

通过对培养基成分的调控，可在分子水平上激发微生物固碳代谢通路，从而提升目标产物的

生成速率。Ammam 等人通过在培养基中添加钨酸盐, 显著提高了 *S. ovata* 中含钨酶系的表达, 如氧化醛还原酶和甲酸脱氢酶, 从而增强了 Wood-Ljungdahl (WL) 固碳代谢通路的碳流强度^[69]。这种以金属离子刺激为基础的调控方式, 展示了通过元素营养调节微生物电子流方向的潜力。

此外, 在混菌体系中, 基于生态位调控与人工选择的策略亦显示出良好应用前景。如 Jiang 等人 2020 年的研究中, 采用粉末活性炭作为添加剂, 不仅改善了反应器中的电子传递路径, 还选择性抑制了甲烷生成菌的活性, 显著提升了乙酸产量^[54]。这类策略通过靶向菌群调控与电子竞争调节, 实现了对产物分布的控制, 为微生物系统的可编程调控提供了新手段。

除了外源性 H₂ 作为电子供体外, 越来越多研究发现, 某些微生物可通过胞内代谢产生 H₂, 或直接参与电子捕获以满足其还原当量需求。Yu 团队研究指出, 在 MES 阴极室中, 微生物不仅通过外部 H₂ 获取能量, 也可通过氢酶在胞内生成 H₂, 用于维持还原状态和生长繁殖^[52]。该机制说明了微生物对电子供体的多路径自适应调控能力, 为提升电子利用率提供了基础支撑。

更进一步, Villano 等人构建了一种基于氢营养型产甲烷菌的生物阴极系统, 高效还原 CO₂ 为甲烷^[70]。该系统在还原速率 (0.055 ± 0.002 mmol/(d·mgVSS)) 和电子捕获效率 (>80%) 方面表现优异。研究表明, 甲烷的生成路径既包括通过 H₂ 的间接转移, 也可通过微生物胞外 DET 实现。值得注意的是, 该研究发现 DET 是氢营养型产甲烷菌的固有功能, 并且两种电子转移机制的权重与阴极电位密切相关。这一发现拓展了微生物电催化转化的理论基础, 并为提升 MES 系统的电子利用率提供了新路径。

除了物理属性外, 电极材料在微生物代谢调控中的“生物功能”也受到关注。Xie 等人发现, 在氢气氧化醋酸菌 *S. ovata* 中, 电化学水分解过程引发了意料之外的代谢重编程, 赋予细胞更高的 ATP 生成效率与还原能力 [图 6(c)]^[71]。相较于传统 H₂ 供应方式, 该材料-微生物耦合体系下的 CO₂ 转化效率从 <80% 提升至 >95%, 显著优化了乙酸产率。这一研究首次揭示了电极材料在电化学过程

中对微生物代谢路径重构的诱导效应, 为材料-生物界面调控提供了重要理论依据。该发现进一步推动了对功能材料在调节微生物能量流与代谢网络中的作用机制的认识, 有助于构建可预测、自适应的 MES 系统, 为后续的人工生物系统设计和高效固碳平台开发奠定基础。

微生物协同策略的核心在于通过精准调控微生物与电极、材料、电解质等环境因子的相互作用, 实现代谢途径的定向增强与电子流的高效耦合。未来, 结合代谢工程、多组学分析与系统生物学, 进一步解析微生物响应电场与材料刺激的机制, 并构建可模块化调控的微生物电催化体系, 将推动 MES 技术向高性能、智能化与工业规模应用迈进。

(4) 多碳产品的合成: 从基础碳固定到高值化工合成传统 MES 系统多集中于醇类、挥发性脂肪酸和甲烷等低碳产物的合成, 但近年来, 随着合成生物学、电化学工程和材料科学的交叉融合, MES 系统已逐步拓展至复杂天然产物、生物基高分子等多碳化合物的可控合成, 展示出显著的应用潜力。

Bolognesi 等人提出了一种将 MES 与异养微藻培养耦合的两步工艺, 开创性地实现了从 CO₂ 到生物油脂的间接高值转化^[72]。该系统首先以产乙酸菌群为主, 在 MES 反应器中将 CO₂ 电还原为乙酸 (最高浓度可达 13 g/L), 再直接利用反应器出水作为营养基质, 供异养微藻生长和油脂积累。最终, 微藻细胞干重中的生物油含量达到 22%, 每捕获 1 kg CO₂ 可产出 0.03 kg 生物油。此策略打破了 CO₂ 直接向脂类产物合成的生物代谢障碍, 展现出跨界系统集成的优势, 为碳捕集与绿色燃料合成提供了新范式。

R. eutropha 作为模式固碳菌株, 因其独特的自养代谢能力与遗传背景, 已被广泛应用于多碳产物合成研究。Di Stadio 等人开发了一种循环气体控制系统, 精准调节 H₂、O₂ 和 CO₂ 三者比例, 用于自养培养 *R. eutropha* 合成聚羟基脂肪酸酯 (PHA)^[73]。该系统以电解水产生的低浓度 H₂ 为能量来源, 结合基因工程手段, 显著提升了 PHA 的细胞含量 (高达 69.2 wt%) 和产率 (1.71 g/L), 为构建 CO₂ 到可降解塑料的生物合成路径奠定了技术

基础。

Wu 等人则进一步利用 MES 平台和工程化 *R. eutropha*, 实现了从 CO₂ 和 H₂ 原料到高附加值天然色素番茄红素的生物合成 [图 6(b)]^[74]。该系统通过电极析氢为菌体持续提供还原力, 在无机催化与生物合成之间建立有效耦合路径。值得注意的是, 即使以燃煤电厂废气作为 CO₂ 来源, 系统仍能实现 1.73 mg/L 番茄红素的产量, 突破了传统 MES 对纯净气源的依赖, 为工业尾气高值利用提供了全新技术路径。

萜烯类化合物作为结构复杂、功能多样的天然产物, 广泛应用于香精香料、药物前体及生物燃料等多个领域。Krieg 等人基于 *R. eutropha* 的异养和自养条件, 构建了异源甲羟戊酸 (MVA) 通路并表达 α -石竹烯合酶, 合成目标萜烯产物 α -石竹烯^[75]。在异养条件下, 其产率达到约 10 mg/g CDW; 在自养条件下产率为 6.3 mg/L, 时空产率达 0.13 ± 0.01 mg/(L·h)。更具创新性的是, 研究团队进一步在自养条件中引入 MES 平台, 通过设置阴极提供持续 H₂ 供给, 同时以 CO₂ 为唯一碳源, 实现了对微生物能量与物质流的精细调控。在 7 天反应周期内, α -石竹烯浓度提高至 10.8 ± 2.5 mg/L, 产率提升至 17.0 ± 5.1 mg/g CDW, 时空产率为 0.08 ± 0.01 mg/(L·h), 较传统自养条件提升近一倍。此研究充分展现了 MES 系统在复杂天然产物

合成中的可行性与调控能力, 推动了电驱合成生物技术向精细化学品领域的扩展。

1.2.2 人工电子介体介导: 跨越气液传质瓶颈的策略

相较于 H₂ 介导路径在 MES 系统中面临的溶解度限制与气液传质障碍, 人工电子介体提供了一种无需气体传输即可在电极与微生物之间递送电子的替代机制。该类介体通常为可溶性氧化还原分子, 能在阴极还原后被微生物吸收利用, 从而驱动代谢过程中的还原反应。该路径不仅简化了电子转移流程, 也在一定程度上降低了能量损耗与设备复杂性, 正逐步成为构建高效 MES 系统的重要方向之一。

最早被应用的人工介体多为甲基紫精 (MV) 和中性红 (NR) 等小分子氧化还原染料。Steinbusch 等人开发了一种基于甲基紫精的 MES 系统, 将湿生物质废弃物转化为乙醇^[76]。通过添加 MV 介体, 乙醇产量提升了 6 倍, 浓度达到 13.5 ± 0.7 mM, 并显著抑制了副产物的生成。然而, 由于甲基紫精在电极表面的不可逆副反应, 其活性在 5 天后迅速衰减, 导致系统运行中断。这一局限性提示, 提升电子介体的可逆性与稳定性是实现持续运行的关键。

此外, Song 等人指出, 甲基紫精的电子供体作用可能会改变微生物代谢通路方向, 阻断 WL 固

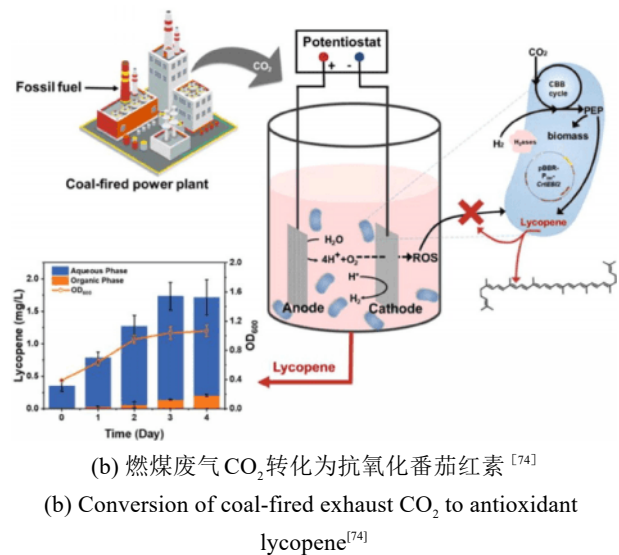
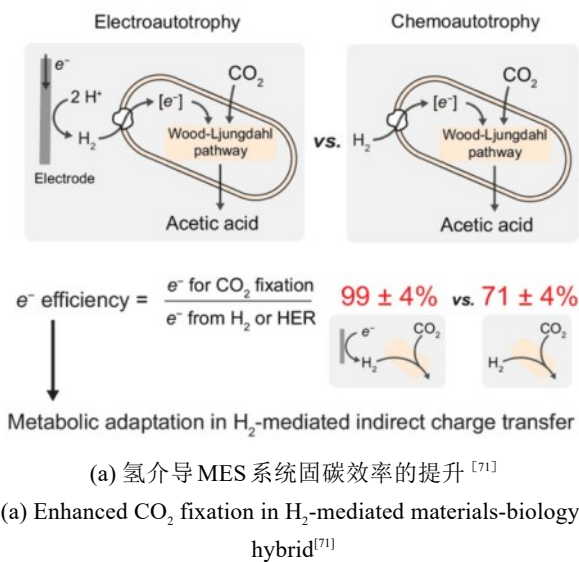


图 6 氢气介导 MES 的强化策略-2

Fig. 6 H₂-mediated enhancement strategies for MES-2

碳通路中乙酰辅酶A的合成, 转而促进甲酸生成, 提示在MES体系中中介体选择应考虑其对胞内代谢调控的影响^[77]。与此同时, 因MV存在对哺乳动物较高的毒性^[78], 其应用范围在逐渐缩小。

为提升电子介体的稳定性与电极-细胞界面的协同性, Seelajaroen等人比较了NR与聚中性红对*Methylobacterium extorquens*生产甲酸的影响^[78]。研究表明, 聚中性红因其更高的N/C比值, 能更有效促进微生物在电极表面的吸附与电子传输, 提高了甲酸产量。这一研究指出介体分子结构调控对电极-微生物相互作用的调节潜力。

近年来, 天然类醌结构介体如蒽醌-2,6-二磺酸(AQDS)受到广泛关注^[79]。Yang等人系统研究了NR和AQDS修饰阴极对甲烷生成的促进效果(图7)^[80]。结果显示, CH₄生成速率在NR和AQDS改性阴极下分别提升5.8倍和3.5倍, 库仑效率分别达到64.30% ± 4.83%和62.26% ± 2.87%, 能量转化效率也较对照组显著提升。这些性能提升归因于NR/AQDS介体促进了胞外电子传递、降低了内部电阻、并富集了氢营养型产甲烷菌群。

尽管可溶性介体在电子转移效率上表现良好, 但其回收困难、易扩散损失、干扰产物分离纯化等问题限制了其在工业化中的进一步应用^[81]。因此, 研究者逐步转向基于高导电性材料的电极界

面修饰策略, 以提升电子传递效率并稳定微生物附着。

Luo等人采用聚吡咯(PPy)涂覆技术对产乙酸混合菌群构建生物阴极^[82]。结果表明, PPy改性显著降低了电荷传递阻抗(降低33%-70%), 乙酸产率与法拉第效率提升36倍。长达960小时的运行实验表明, *Acetobacterium*, *Desulfovibrio*与*Acinetobacter*成为优势菌群, 显示出PPy在调控菌群结构和增强系统稳定性方面的积极作用。进一步的分子机制研究揭示, PPy涂覆激活了由醌环与NADH脱氢酶介导的泛醌电子转移路径, 而细胞色素c类在电子传递中的作用较小, 提出了新的电子转移机制理解框架。

人工电子介体介导路径为MES系统提供了绕开气液传质限制、提升电子利用率的新策略。从传统可溶性介体到聚合型、天然结构类介体的演化, 再到界面材料修饰与微生物电子代谢网络的协同设计, 相关研究不断推动MES系统的结构优化与功能提升。

1.2.3 界面工程优化策略

电-微生物协同系统中, 电子在电极与微生物之间的高效传递是CO₂还原反应成功的关键。界面工程作为调控电子流通路径与生物附着行为的核心手段, 涵盖电极材料设计、电子传输网络构建

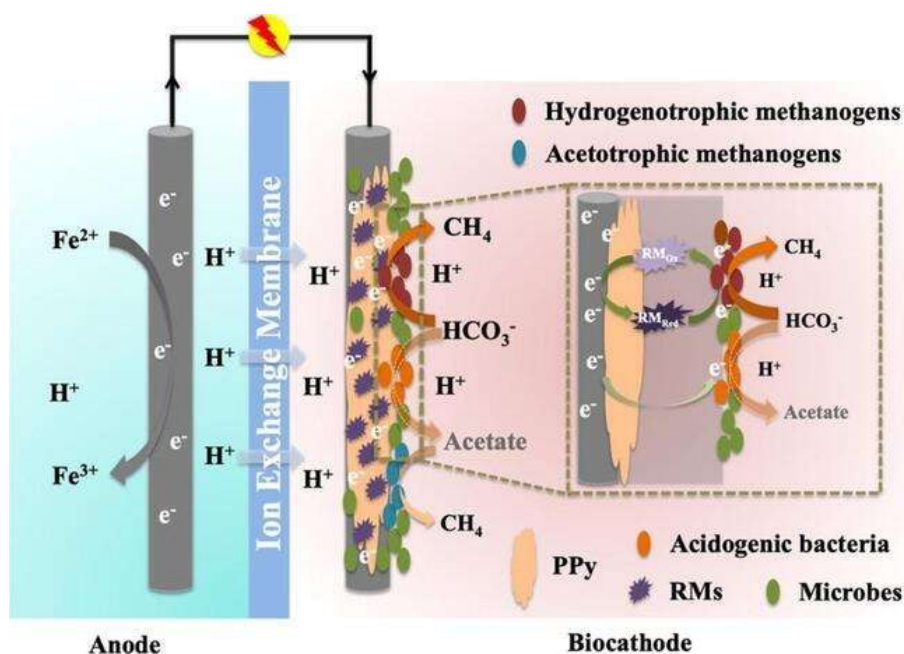


图7 氧化还原介质修饰阴极提升MES系统CO₂产甲烷能效示意图^[80]

Fig. 7 Schematic of enhanced CO₂-to-CH₄ energy efficiency via redox-mediated cathode functionalization in MES^[80]

以及电-生物相容性调控三个维度。通过合理设计三相界面（电极-电解液-微生物），不仅能增强电子传递速率，还可提高微生物负载密度和代谢通量，从而显著提升整个MES系统的CO₂转化效率。

(1) 电极材料与结构的理性设计在电-微生物协同系统中，电极不仅是电子传递的核心介质，更是支撑微生物附着、代谢和生长的关键界面。其材料组成与微结构设计直接决定了电子通量、生物负载能力以及传质效率。因此，发展具有高比表面积、高导电性和优异生物相容性的电极材料，是提升CO₂还原效率的基础策略之一。

构建具有微米-纳米多级孔结构的电极（如分层柱状阵列、仿生分形网络等）已被证明可显著提高电极的比表面积，从而为电活性微生物提供更多附着位点，增强细胞密度与生物膜稳定性。同时，这类结构优化了电解液的渗透路径与CO₂的扩散通道，有效缓解传质限制，提升三相界面间的反应速率。例如，Jourdin 等人在网状玻璃体碳表面原位生长柔性MWCNTs，构建了一种兼具纳米生物相容性与优异导电性的三维阴极材料^[83]。该电极独特的分层多孔结构显著增强了细菌附着与生物膜形成能力，在CO₂微生物还原体系中，其电流密度与乙酸产率较碳板电极分别提升了1.7倍和2.6倍，充分体现了结构优化对反应性能的提升作用。

在此基础上，Han 等人开发了三维石墨烯-CNTs 杂化材料，用于构建高效的MES生物阴极^[84]。该材料展示出三方面的显著优势：(1) 电子传导增强：三维杂化结构有效强化了生物膜与电极之间的接触界面，显著降低电子传递阻力，电流密度与乙酸产率分别提升了4.4倍和5倍；(2) 比表面积提升：材料比表面积高达344.17 m²/g，为微生物提供了丰富的附着空间，增强了生物负载密度；(3) 代谢途径调控：通过NAD⁺/NADH平衡模型揭示，该材料可诱导细胞代谢路径向CO₂固定与乙酸生成方向偏移，进一步提高系统碳转化效率。该研究为电极材料功能化设计与微生物代谢路径调控的优化提供了新范式。

另一方面，Zang 团队通过开发气溶胶喷射打印方法，利用氧化锡铟（ITO）纳米颗粒构建具有不同高度与亚微米结构特征的微柱阵列电极^[85]。

将该电极与蓝细菌聚囊藻耦合后，发现其微分支结构能显著提高电子通量输出，与传统多孔电极相比，电流密度几乎翻倍。当微柱高度提升至600 μm 时，电极可获得高达245 μA/cm²的光电流密度及29%的外部量子效率，接近理论上限。这一成果不仅推动了基于光合微生物的电-生物融合系统性能极限，也为构建多功能、高性能三维电极提供了技术路线与结构灵感。

(2) 界面电子传递的优化在电-微生物协同系统中，电子从电极到微生物的高效传递构成了驱动CO₂生物转化的关键环节，是影响反应速率、产物选择性及系统能效的核心因素。相比传统化学催化，微生物固碳过程受限于跨膜电子转移效率低、细胞附着弱、电极导电性不足等挑战。因此，如何在电极-微生物界面构建快速、稳定且可调控的电子通道，成为推动MES系统性能跃升的重要研究方向。

当前，提升界面电子传递效率的研究策略主要聚焦于两类技术路径：其一是开发具备优异导电性与生物相容性的电极材料，通过构建三维导电网络、引入功能化纳米材料等方式，增强微生物附着与电子跨膜能力；其二是设计种间电子转移界面，实现微生物群落间电子共享与协同代谢，从群体层面提高整体碳转化能力。

在电极材料优化方面，Song 等人利用石墨烯氧化物（GO）为前驱体，借助微生物原位还原策略构建了三维还原型石墨烯氧化物（rGO）/生物膜复合结构，显著提升了电子传递速率并降低系统内阻^[86]。得益于rGO的高导电性与生物膜的稳定结合，MES系统在运行40天后仍可稳定产乙酸，其浓度高达7.1 ± 0.3 g/L，库仑效率达77%，显著优于未修饰对照组。该研究表明，开发具备自修复性与协同导电能力的3D电活性生物膜，是未来实现高效电子传递和稳定运行的关键路径。

除了结构工程外，从微观电子转移机制出发对材料进行功能化修饰也展现出巨大潜力。Xia 等人提出利用吡啶氮作为非金属电子转移中心，通过热解沸石咪唑骨架构建出氮掺杂碳纳米片，该材料能够增强与微生物之间的电子交互^[87]。研究发现，吡啶氮位点不仅提高了界面电荷提取能力，还通过降低电子转移势垒，显著提升了甲烷的产

率 ($\approx 215.7 \text{ mmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$) 及法拉第效率 ($\approx 94.2\%$)。该成果揭示了碳材料电子结构调控在 MES 中的微观作用机制, 为构建界面定向电子通道提供了理论依据与设计思路。

进一步地, 种间电子转移机制作为一种拓展性强、协同性高的界面策略, 近年来也成为优化 MES 性能的新焦点。Liu 等人在黑暗厌氧条件下研究了 *Rhodospseudomonas palustris* 与产乙酸菌之间的互营代谢关系, 发现其可通过 H_2 或甲酸为中介, 实现 CO_2 高效还原为乙酸^[88]。更重要的是, *R. palustris* 可借助其细胞色素 c 和导电纳米线将电子直接传递至产甲烷菌, 进而耦合完成乙酸的氧化与甲烷生成, 实现碳还原和能量回收的协同。该互营系统中, CO_2 转化速率提升 44.6%-48.2%, 且产甲烷菌占比高达 85.1%, 展现出良好的生态稳定性与高效能转化特性。

在此基础上, Vu 等人进一步引入导电性磁铁矿纳米粒子作为人工电子介体, 有效促进了微生物间的直接种间电子转移^[89]。结果显示, 甲烷产量达到 $0.37 \pm 0.009 \text{ L CH}_4/\text{g COD}$, 较对照组提高 42%; 同时电流输出提升至 9.6 mA。循环伏安与电化学阻抗谱分析证实, 磁铁矿纳米粒子可有效降低溶液内阻与电荷转移电阻, 增强生物膜的催化活性。这一策略通过材料工程与微生态调控相结合, 为突破 MES 系统电子转移瓶颈提供了可行路径。

(3) 微生物与电极的适配性调控微生物与电极之间的适配性, 是实现电能高效转化、微生物精准响应和系统长期稳定运行的基础。随着电-微生物耦合系统在 CO_2 高值转化领域的持续深入发展, 如何打破微生物界面对电极响应的物种局限、提升界面协同效率, 成为推动 MES 从基础研究走向工程化应用的关键环节。通过调控微生物与电极的适配性, 不仅可提升电子摄取能力与代谢转化效率, 更有望构建具备鲁棒性和扩展性的微生物催化平台, 为可持续碳循环技术提供系统性解决方案。

阴极区的微环境参数是动态变化的, 微生物受到的电化学压力将体现为多方面的胁迫, 其中, 活性氧 (ROS) 的影响尤为突出。在实际工程应用中, 构建有效的 ROS 防护体系对维持微生物电化

学系统的长期稳定运行具有决定性作用。通常采取的策略包括引入物理屏蔽转化^[90]、添加 ROS 分解剂^[91]等, 而从长期来看, 采用微生物基因工程策略是更为直接有效的方法。例如 Wu 等人在 *C. necator* 中引入番茄红素合成途径, 大大提高了细菌对电解过程的耐受性, 实现了细菌抗活性氧与番茄红素生产的协同^[74]。而 Zhu 团队构建了超氧化物歧化酶表面展示的 *C. necator* 菌株以分解到达细胞表面的超氧阴离子自由基, 使产率比原始 *C. necator* 菌株提高了约 2.7 倍^[92]。这些系统性研究不仅显著提升了微生物在持续电解过程中的抗氧化能力, 也为应对多维度环境胁迫提供了创新性的解决方案。

在实际调控策略中, 电化学选择压力已被证实是一种高效的菌株适配优化方法。通过长期施加恒定电位, 可以筛选出对电极环境具有良好适应性与固碳能力的高性能微生物。Im 等人系统研究了酵母提取物浓度、初始 pH 值及阴极电位对乙酸生成的影响^[93]。结果表明, 低 pH 值可促进 CO_2 和 H_2 向乙酸的转化, 而在电化体系, -0.8 V 至 -1.0 V 的阴极电位区间表现出近乎 100% 的库仑效率, 在 -1.0 V 条件下实现了最高乙酸产率。该研究为探索电位调控下微生物代谢行为提供了实证基础。

基因调控策略则为 MES 系统赋予了更强的功能可塑性。Li 等人以模式电活性菌 *Shewanella oneidensis* MR-1 为研究对象, 构建了电子转运与碳代谢双通路增强型菌株^[94]。通过过表达外源电子摄取通路关键基因 (*mtrB*、*mtrC*、*omcA*), 以及胞内 CO_2 还原相关基因 (如 *nadE*、*fdhA1*、*nadD*), 实现了甲酸产量的显著提升, 最高为野生型的 5.59 倍 ($3.50 \text{ mmol}/(\text{L} \cdot \mu\text{g protein})$)。该研究不仅系统解析了电子传递链与代谢路径之间的耦合关系, 也为未来通过合成生物学手段构建高效 MES 菌株提供了范式。在此基础上, 光电合成系统的构建进一步扩展了微生物对电子供体的响应范围。Tu 等人通过将质子泵基因 *Gloeobacter rhodopsin* 与 *S. oneidensis* MR-1 的 MtrCAB 复合体共表达于 *R. eutropha*, 构建了兼具光驱动和电驱动能力的人工光合作用系统 (图 8)^[95]。该系统利用光激发驱动 ATP 合成, 同时通过电极提供还原当量, 协同促进

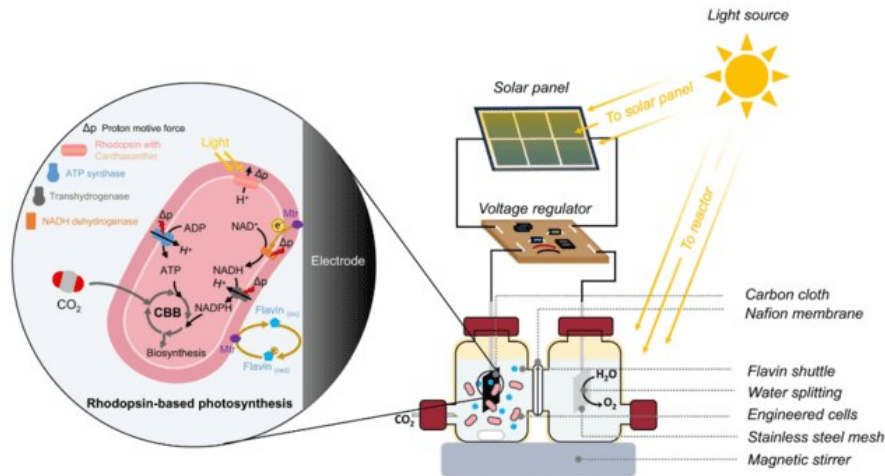


图8 人工光合体系构建：嵌合光电系统与表达视紫红质-外膜导电通道的工程化细胞^[95]

Fig. 8 Construction of an artificial photosynthesis system by integrating a photoelectrochemical system with genetically engineered cells expressing rhodopsin and an outer-membrane conduit MtrCAB^[95]

CO₂固定和生物质积累。进一步引入碳酸酐酶加速了CO₂的酶促水合过程，显著增强了碳捕集效率。该策略代表了“仿自然-超自然”路径融合的新型碳固定技术，展现出光-电-生物高度整合的系统创新潜力。

2 电催化-微生物异位耦合系统构建

随着CO₂资源化利用需求的不断增长，传统原位耦合体系在界面协调、反应兼容性以及系统稳定性方面逐渐暴露出诸多瓶颈。异位耦合系统通过“时空解耦”策略将电催化还原过程与微生物生物转化过程在空间或装置上进行分离，从根本上规避了界面干扰、反应条件不兼容等问题，为构建高效、稳定、可持续的电-微生物协同体系提供了新思路。

2.1 异位耦合技术原理与系统分类

异位耦合技术是一种通过时空解耦策略将电催化还原与微生物转化过程在物理空间和反应时间上实现有效分离的前沿手段，旨在克服传统原位耦合系统中电极-微生物界面不兼容、反应条件冲突以及产物分离复杂等问题。该策略打破了电催化与生物催化之间的操作耦合限制，为系统高效协同提供了新思路。其核心优势主要体现在以

下三个方面：（1）界面互作抑制的解除：避免了电极材料、电解液或极端电位对微生物活性的抑制，增强系统稳定性；（2）反应条件的精准调控：允许电催化与微生物过程在各自最优的pH、温度、电压等条件下独立运行，从而提升整体转化效率；（3）中间产物的过程集成与高效利用：简化了中间产物的收集、传递和纯化过程，有助于实现连续化操作与系统集成化设计^[9, 96]。

根据系统集成程度与反应模块分离程度的不同，异位耦合系统可分为三种基本类型（图9）：（1）原位一体化集成型 [图9(a)]：电催化反应与微生物转化过程在同一反应器内协同发生，通过中间产物的即时传输实现高效耦合，具有反应路径短、能耗低的优势；（2）半分离型 [图9(b)]：电催化与生物过程在空间上分隔，借助液体循环或气体传输介质连接两个单元，兼具模块独立性与系统紧凑性；（3）完全分离型 [图9(c)]：电催化与微生物单元分别在独立装置中运行，中间产物经过纯化、调节后输入至微生物模块，具有最佳的工艺灵活性和工业放大潜力。该技术路径的核心在于构建“电催化合成-生物组装”的级联体系，即首先通过电催化将CO₂转化为C₁-C₂平台化合物（如甲酸、乙酸、CO等），再利用工程微生物将其进一步合成为C₃₊高附加值化学品，实现碳链延伸和分子复杂化^[97, 98]。

其中，电催化CO₂还原在电解池阴极发生，反

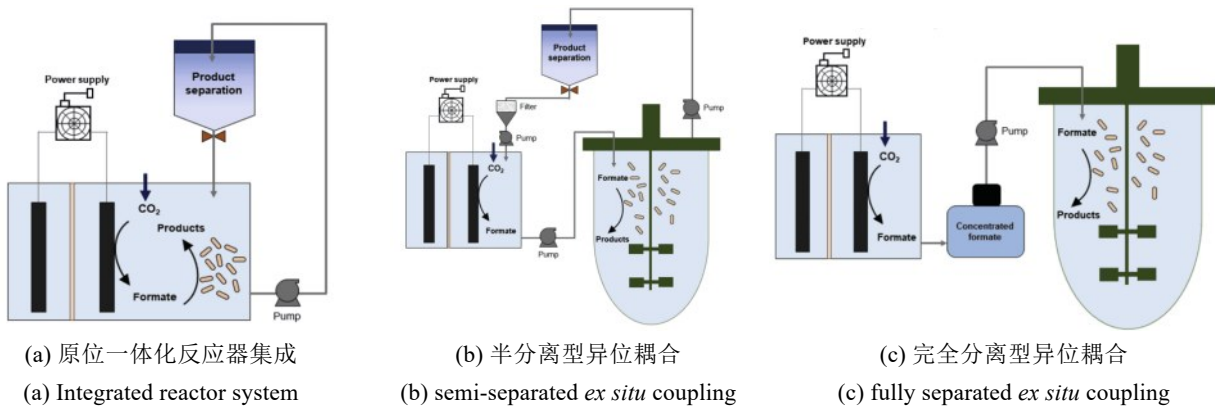


图9 电催化-微生物异位耦合CO₂转化系统的三种集成模式^[9]

Fig. 9 Three integrated modes of electrocatalytic-microbial *ex situ* coupling systems for CO₂ conversion^[9]

反应器结构的设计对于中间产物的分离与利用至关重要。传统的H型电解池在电解质分离与产物提取方面存在较大限制，近年来逐步发展出多种新型电催化反应器，如膜电极组件（MEA）、气体扩散电极（GDE）反应器、固态电解质反应器等，显著提升了CO₂还原的转化效率与产物选择性^[99, 100]。

此外，从系统集成角度看，在异位耦合策略发展之初，主要以原位一体化集成型反应为主，后续进一步演化为半分离型与完全分离型系统：前者在一个装置内集成两个物理上隔离但功能协同的单元；后者则通过独立操作单元彻底解耦两个反应过程，为大型化、模块化与远程运行提供了可能。

异位耦合体系在CO₂向高附加值产物转化中展现出高度灵活性与广阔的应用潜力。通过定向优化电催化剂、电解槽结构、微生物菌株以及界面耦合方式，有望构建更高效、稳定、可持续运行的“电-微生物级联平台”，为实现碳中和与绿色制造提供关键支撑。

2.2.1 原位一体化反应器集成

原位一体化反应器集成是最早提出并探索的电催化-微生物异位耦合系统模式，其核心在于在单一反应器中协同完成电催化CO₂还原与微生物转化过程，实现电化学与生物合成模块的空间重叠与功能整合。与传统的原位耦合系统相比，该路径虽然同样具备反应单元共享的特点，但其耦合机制依赖于电化学固碳中间产物（如甲酸、乙酸、CO等）的直接生成与即时利用，而非通过电极与

微生物间的电子交换，因而被归类为一种“异位耦合”的特殊形式。此类系统具有如下显著优势：（1）反应路径简洁，传质效率高：中间产物无需额外分离、纯化或转运，减少了能量与时间成本；（2）操作流程集成化：电催化与微生物反应可在相同条件下协同进行，便于系统简化与工艺集成；（3）系统构建灵活性较强：适用于构建模块化、低能耗的碳转化体系。

基于上述优势，研究者已构建出多种高效集成化反应器，用于CO₂向高附加值化合物的高效转化。Li等人率先设计并实现了一种典型的原位一体化反应器集成系统，其中将电催化模块与微生物催化模块集成于一个密闭反应器内（图10）^[90]。在该系统中，CO₂首先在电催化阴极上还原为甲酸，作为中间碳源供给后续的生物合成；同时，选用具有固碳与能量积累能力的*R. eutropha* H16作为工程宿主，通过代谢工程破坏其PHB合成路径，并增强其对甲酸的摄取与代谢能力，使其更专一地将甲酸转化为目标燃料。具体而言，经过定向改造的*R. eutropha* H16菌株在以CO₂和电能为唯一碳源与能源的条件下，实现了异丁醇与3-甲基-1-丁醇等高值生物燃料的合成，终产物浓度超过140 mg/L，验证了该系统在碳中和与绿色能源制备方面的潜力。

尽管具有反应路径短的优势，但原位一体化反应器集成的核心瓶颈在于电化学条件与微生物成产条件的不兼容。阴极工作电位与微生物生存的氧化还原环境存在冲突，而微生物也会对电化学固碳过程造成干扰，二者之间难以实现很好的

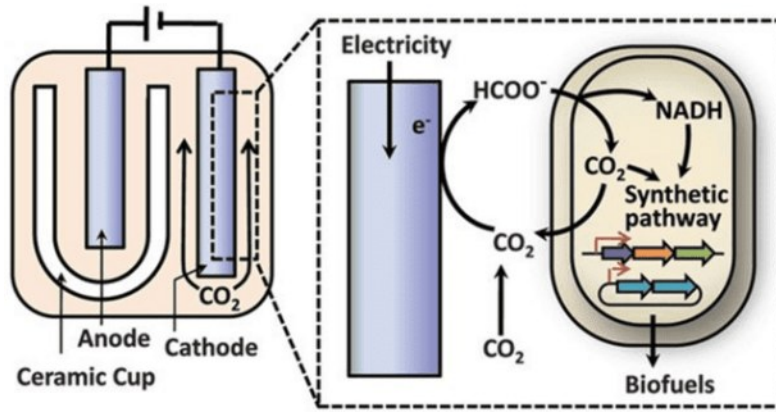


图10 一种集成化电-微生物过程实现CO₂向高级醇的转化^[90]

Fig. 10 An integrated electromicrobial process for converting CO₂ into higher alcohols^[90]

平衡。尽管如此，作为半分离系统和完全分离系统的前身，原位一体化反应器集成在领域内仍具有重大开创性意义。

2.2.2 半分离型异位耦合

作为异位耦合策略中的关键形式，半分离型异位耦合系统近年来在电-微生物协同CO₂转化研究中受到广泛关注，尤其在流动反应器等连续反应体系中表现出良好的可控性与工程适配性。如图9(b)所示，此类系统将电催化还原与微生物转化过程设置在两个空间上独立的反应单元中，二者通过液体循环介质实现中间产物的转运与衔接。相比于原位系统，该结构既避免了电极与微生物之间的相互干扰，又赋予了两个子系统在反应条件（如pH、温度、电位等）上的独立调控能力，有利于分别优化其反应性能。

更为重要的是，为实现系统协同高效运行，研究者通常设计使得电催化所使用的电解质体系

与微生物发酵所需的培养基具有较高的相容性，从而简化中间产物的转化与分离流程，减少能耗并提升整体碳转化效率。基于该策略，多个CO₂位转化平台已被构建，实现了从C₁中间体到高附加值多碳产物的多步级联合成。例如，Zhang等人提出了一种电化学-微生物异位协同转化策略，搭建了一个名为EMC₂（Electro-Microbial Conversion with C₂）的系统（图11）^[96]。在该系统中，流动电解槽结合气体扩散电极（GDEs）将CO₂电还原为C₂平台化合物（如乙酸），随后通过泵循环将中间产物引入微生物反应单元。研究团队对*Pseudomonas putida*菌株进行了代谢工程改造，提升其对C₂产物的耐受性和转化能力，成功实现了可生物降解的中链PHAs的合成。该研究不仅展示了电-微生物耦合在碳资源高效利用中的潜力，也拓宽了生物塑料绿色制造的新路径。

在设计半分离型电催化-生物合成集成系统时，

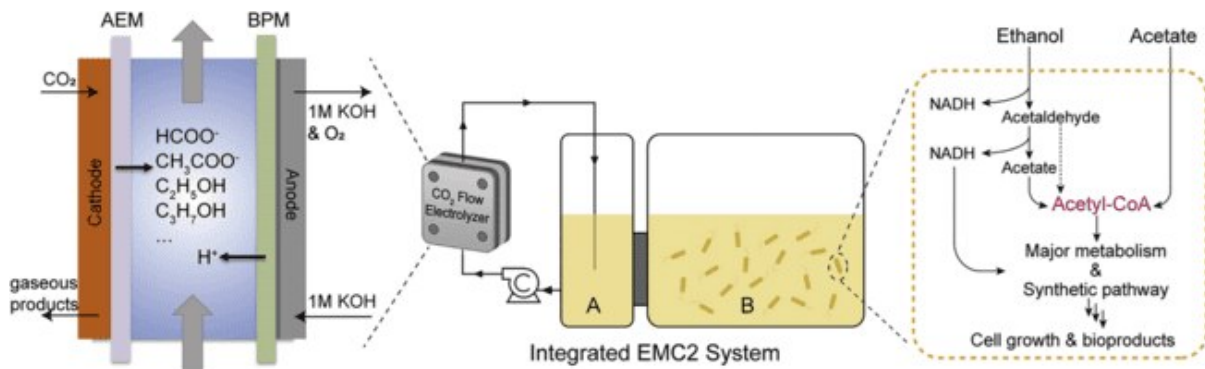


图11 集成式EMC2系统的示意图^[96]

Fig. 11 Schematic illustration of the integrated EMC2 system^[96]

需同时兼顾两个关键因素：电解液碱性环境对微生物活性的抑制作用，以及培养基成分对电催化性能的影响（特别是阴极可能发生的阳离子沉积问题）。面对这种问题，Cui等人提出了一种创新性的解决方案：优化细菌在电解液中适应性的同时，引入膜电极组件和双电极流通池系统^[101]。流通池中甲酸的了连续生产为*Paracoccus communis*提供了类似于分批补料的环境，该系统实现了0.114 OD h⁻¹的指数生长速率和2.6 g L⁻¹的细胞干重积累，其中单细胞蛋白含量达45%，电能至生物质的转化效率达9.2%。该工作通过系统优化解决了电催化与生物合成模块的兼容性问题，后续通过氮代谢的优化，有望进一步提高蛋白产量。

在另一项代表性工作中，Lim等人开发了一个半分离型异位耦合平台，用于实现从气态CO₂到PHB的高效转化（图12）^[102]。该系统首先采用沉积有Sn催化剂的气体扩散电极将CO₂电还原为甲酸，再通过循环系统将甲酸输送至微生物发酵单元，由*R. eutropha*细菌将其转化为PHB。在优化操作条件下，系统在120小时内获得了1.38 g的PHB，产率达到11.5 mg/h，展现出电催化产物高效生物利用与多碳聚合物积累的良好协同。

半分离型异位耦合系统通过空间上的适度分离打破了原位系统对生物膜构建的依赖限制，有

效规避了电化学环境对微生物活性的潜在抑制，同时实现了两个子系统之间的功能互补与强化协同，展现出优异的可调控性和可扩展性。其系统结构不仅具备较高的反应效率和较低的副产物生成率，也为多步级联反应、模块化设计与工业放大提供了现实基础。然而，这类系统仍面临系统构建复杂度提升、产物回收与反应同步性匹配等挑战，尤其在中试与产业化阶段，中间产物在传递与转化过程中可能出现的波动性及损耗问题仍需进一步优化。

2.2.3 完全分离型异位耦合

在半分离型耦合系统的基础上，为进一步实现反应过程的精确调控与系统性能的最优匹配，研究人员发展出一种新型的协同路径——完全分离型异位耦合系统。该系统将电催化CO₂还原与微生物转化过程在物理空间上彻底解耦，避免了反应条件不兼容所带来的交叉干扰，使得两个子系统能够在各自的最优环境中独立运行和精细调节。这种结构不仅提高了系统的稳定性和整体反应效率，也为未来模块化设计、工业级放大和产品精准控制提供了理论与工程基础。

基于该策略，Zheng等人构建了一个电-生物空间解耦系统（图13）^[103]，成功将CO₂电催化转化与酵母发酵过程串联起来，完成了从简单碳源

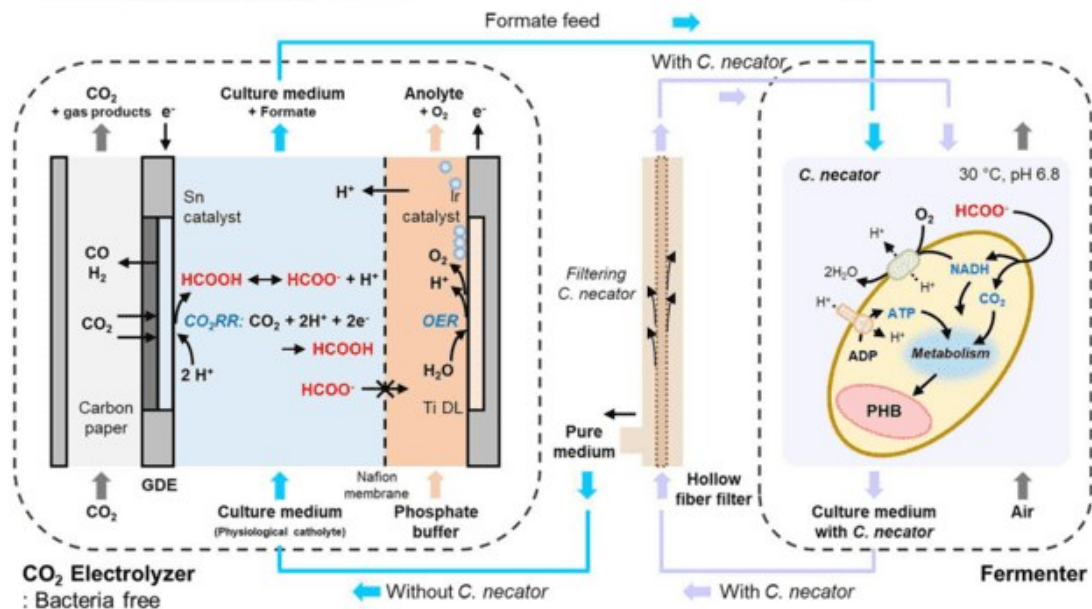


图12 连续流电-微生物耦合CO₂电解-发酵系统示意图^[102]

Fig. 12 Schematic of the continuous-flow biohybrid CO₂ electrolysis-fermentation system^[102]

向长链高附加值产物的全流程转化。他们首先采用镍-氮-碳单原子催化剂 (Ni-N-C) 将 CO_2 选择性还原为 CO ，继而在铜基催化剂作用下进一步还原为乙酸。随后，通过基因工程改造 *Saccharomyces cerevisiae*，赋予其利用乙酸合成葡萄糖及延伸至脂肪酸类物质的能力，验证了该系统在 CO_2 向多碳能源化合物转化中的实际可行性。

Bi 等人进一步拓展了该策略，将 CO_2 电催化产物甲酸和乙酸分别作为微生物的碳源和还原当量，

建立了一套电-微生物完全分离型耦合系统 (图 14)，并用于合成高附加值生物燃料—— β -法尼烯^[98]。具体而言，研究团队利用固态电解质反应器连续将 CO_2 还原生成甲酸与乙酸，并在适当预处理后作为发酵底物供给代谢工程改造的 *Yarrowia lipolytica*。最终实现了 $14.8 \pm 0.23 \text{ g/L}$ 的 β -法尼烯产量，充分体现了反应过程解耦对微生物合成路径调控的正向推动作用。

在另一项研究中，Zhang 等人开发了一种利用

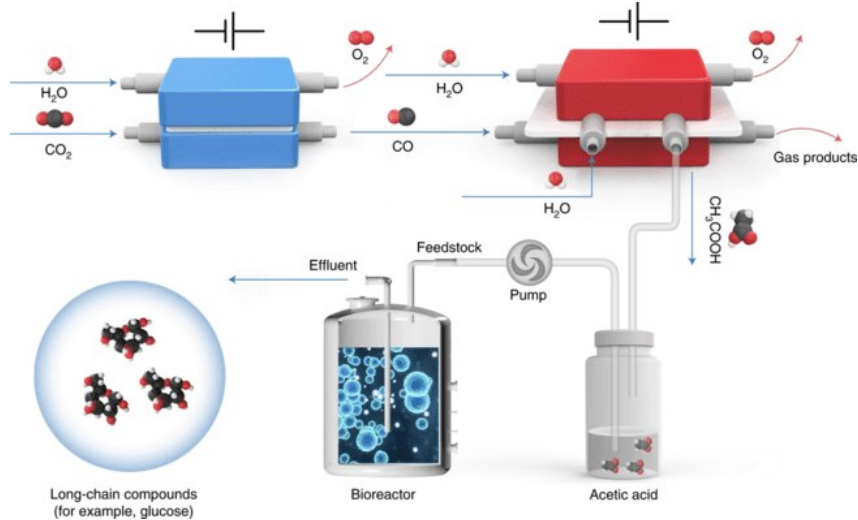


图 13 人工合成葡萄糖的电-微生物级联系统示意图^[103]

Fig. 13 Schematic illustration of the electromicrobial cascade system for artificial glucose synthesis^[103]

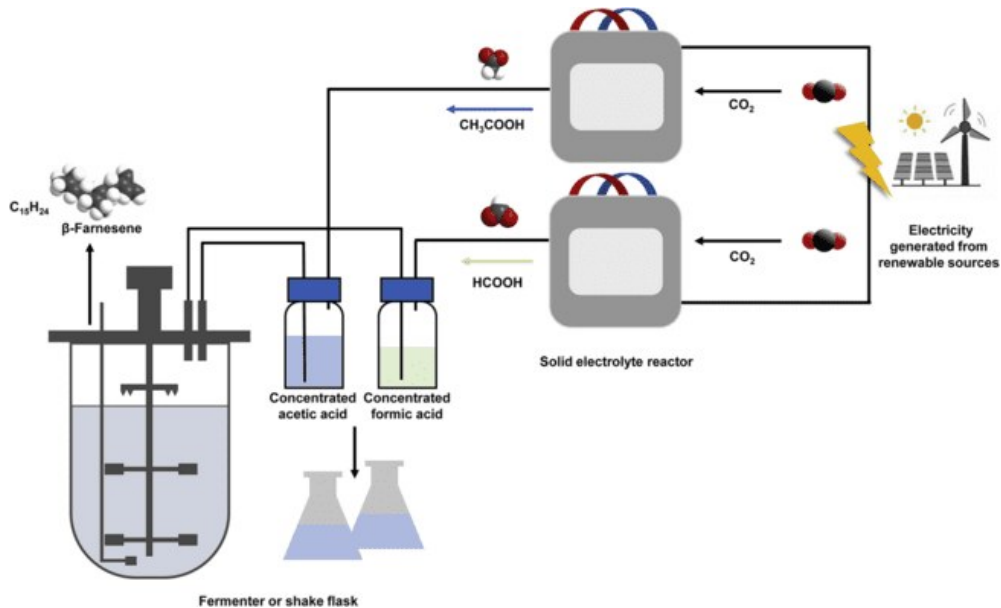


图 14 电化学 CO_2 还原反应 (CO_2RR) 与微生物发酵分离过程示意，用于实现 CO_2 向 β -法尼烯的高效合成^[98]

Fig. 14 Schematic of the spatially separated electrochemical CO_2 reduction reaction (CO_2RR) and microbial fermentation process for efficient β -farnesene synthesis from CO_2 ^[98]

等离子体激发与电化学耦合的全分离系统（图15），通过构筑富缺陷的 Bi_2O_3 纳米催化剂高效将 CO_2 转化为甲酸，法拉第效率超过80%^[104]。随后，将甲酸作为唯一碳源供给*R. eutropha*进行发酵，最终以99.6 mg/(L·d)的速率实现了PHB的持续积累。这一策略不仅突破了传统发酵对复杂碳源依赖的局限，也为“绿色塑料”制造提供了碳中和路径下的新范式。

Fan等人提出了一种电化学-微生物级联催化平台，实现了 CO_2 向天然产物L-酪氨酸的合成（图16）^[105]。该系统以CuAg双金属催化剂构建的固态电解质反应器将 CO_2 还原为乙醇与乙酸，通过遗传工程改造的大肠杆菌将乙醇代谢路径与酪氨酸合成途径耦合，成功实现了L-酪氨酸产量达

0.6 g/L的生物合成。这种策略有效扩展了电-微系统在复杂代谢产物合成中的适用边界。

本课题组^[106]构建了一套集成 CO_2 电催化还原与微生物发酵的空间解耦电-生物合成系统，将电催化转化系统和微生物发酵系统进行模块化设计，实现了从 CO_2 到多种高附加值工业产品的转化。该系统以氨基缺陷的共价有机聚合物为催化平台，通过原位还原和空间限域制备了银（Ag）和氧化亚铜（ Cu_2O ）纳米颗粒，以此作为电催化转化系统的级联催化位点。在电力驱动下，该电催化系统在 $5 \times 5 \text{ cm}^2$ 的膜电极（MEA）反应器中实现了乙醇的高选择性和高电流密度的运行。在 130 mA cm^{-2} 的电流密度下长期运行5.8 h，乙醇选择性维持在约25%，所产生的乙醇溶液纯度高达86.6%，最终浓

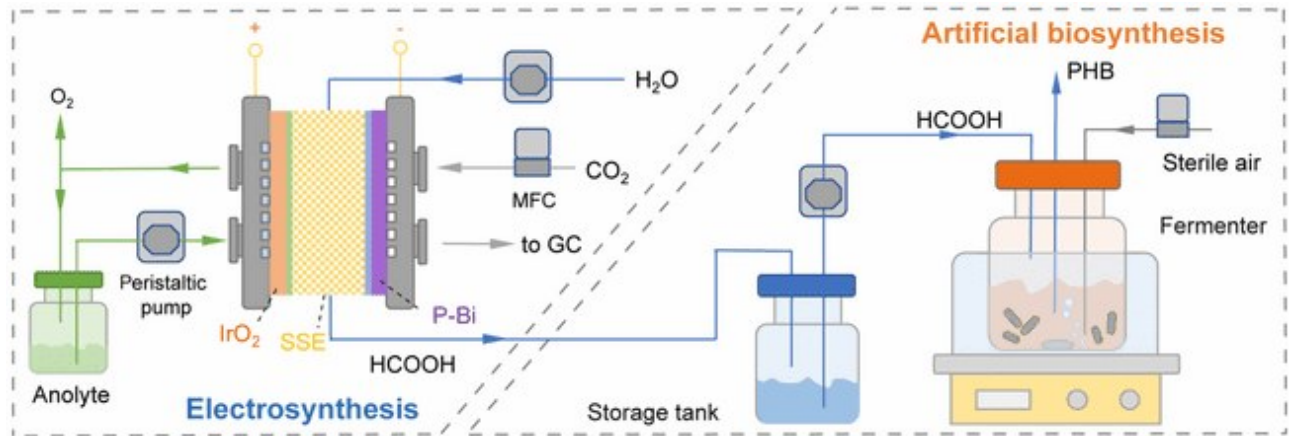


图15 CO_2 连续电解与微生物发酵级联系统示意，用于人工合成PHB^[104]

Fig. 15 Schematic of the sequential CO_2 electrolysis and microbial fermentation system for artificial synthesis of PHB^[104]

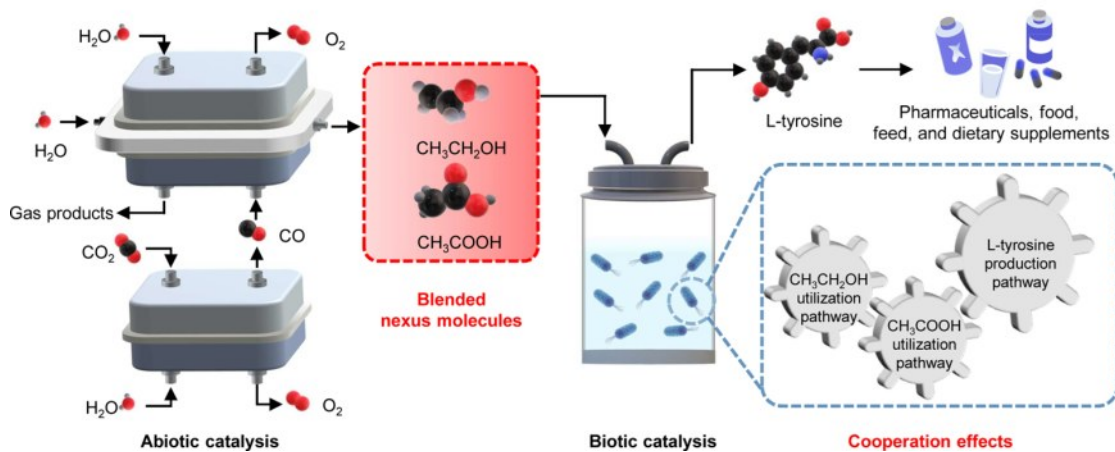


图16 基于非生物/生物级联催化系统的混合Nexus分子用于 CO_2 合成L-酪氨酸的示意图^[105]

Fig. 16 Schematic illustration of L-tyrosine synthesis from CO_2 using a blended nexus molecular system based on an abiotic/biotic cascade catalysis^[105]

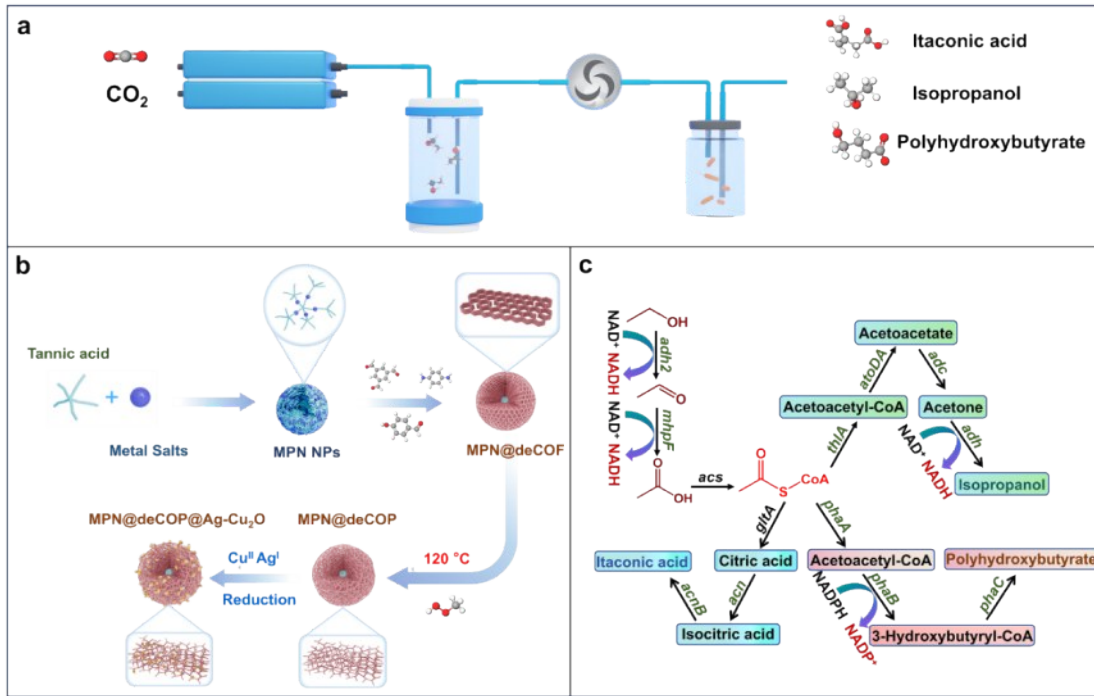


图 17 用于长链化合物合成 CO_2 电催化平台及微生物转化示意图。a, 用于从 CO_2 合成长链化合物的集成电催化/生物催化平台系统示意图。b, $\text{MPN@deCOP@Ag-Cu}_2\text{O}$ 电催化平台的制备流程示意图。c, 乙醇利用途径的构建示意图^[106]。

Fig. 17 Schematic diagram of the carbon dioxide electrocatalytic platform and microbial conversion for long-chain compound synthesis. a) Schematic illustration of the integrated electrocatalytic/biocatalytic platform system for the synthesis of long-chain compounds from CO_2 . b) Schematic depiction of the fabrication process of the $\text{MPN@deCOP@Ag-Cu}_2\text{O}$ electrocatalytic platform. c) Construction of the ethanol utilization pathway^[106].

度为 240 mM。产生的乙醇作为碳源供给工程化大肠杆菌 (*E. coli*) 菌株, 进而被转化为具有工业价值的产品, 分别获得 482.6 mg/L 衣康酸, 109.3 mg/L 异丙醇和 295.1 mg/L PHB。该体系验证了以 CO_2 来源的乙醇作为原料进行可持续微生物制造的可行性, 为绿色化学品合成提供了新策略。

完全分离型异位耦合系统通过彻底物理分离电催化与微生物过程, 实现了反应环境、路径和目标产物的多维优化, 突破了原位耦合与半分离系统在稳定性、产率和可控性方面的瓶颈^[107]。其高度模块化的特征赋予其优异的拓展潜力, 特别是在碳中和、绿色制造与高值化学品合成等领域, 展现出强大的工程应用前景与系统集成优势, 成为未来 CO_2 资源化关键路径之一。在未来, 完全分离型系统的发展的关键点在于中间产物传输链的优化, 实现电催化模块与生物模块的耦合适配, 以提升系统整体效率并减少碳损失。

3 结论与展望

电-微生物耦合系统作为一种新兴的 CO_2 高值转化路径, 融合了电催化的高效能量转化能力与微生物的复杂代谢网络, 在实现碳中和、发展绿色制造等方面展现出广阔的前景。原位耦合与异位耦合系统各有特点 (表 1, 表 2), 然而, 要实现这些体系从实验室研究向工程化、产业化转变, 仍面临诸多关键性挑战和技术瓶颈, 需在以下几个方面开展系统性研究与创新突破:

(1) 人工固碳微生物的构建与精准调控

当前广泛应用的菌种多为天然菌株, 其对电催化产物的转化能力有限, 缺乏系统化的遗传操作平台, 难以实现定向代谢路径设计与高效产物积累。未来研究应聚焦于构建适用于电-微系统的智能固碳底盘细胞, 结合合成生物学与基因回路工程, 开发可靶向表达电受体蛋白、耐电环境稳定表达外源酶的模块化工程微生物体系, 从而实

表1 原位耦合与异位耦合代表性工作总结

Table 1 Representative work: *in situ* vs *ex situ* coupling

产物种类	电极材料或者 催化剂种类	细菌种类	产量	生成速率	参考文献	
原位耦合体系	甲烷	Co-N ₄ @Co-NP	电活性产甲烷混菌	—	3860 mmol/(m ² ·day) [22]	
	C ₂₊	CNTs增强的中空纤维膜	活性污泥中的微生物种群 (<i>Macellibacteroides</i> 为)	乙酸产量达 230 mg/L, 乙醇最高浓度达 7.05 mg/L	— [32]	
	PHB	亲水导电聚合物络合物涂敷的碳毡	<i>Acetobacterium, Clostridium, Pseudomonas, Rhodobacter, Caulobacter</i>	—	43.518 ± 0.931 mg/L [41]	
	异丙醇	钴基催化剂	<i>R. eutropha</i>	216 ± 17 mg/L	43.2 ± 3.4 mg/(L·day) [49]	
	乙酸	大孔网状玻璃碳电极	<i>Acetoanaerobium, Hydrogenophaga, Methanobrevibacter, one New Reference_OTU</i>	—	1330 g/(m ² ·d) [67]	
	番茄红素	—	<i>C. necator</i>	1.73 mg/L	— [74]	
	α-石竹烯	—	<i>R. eutropha</i>	10.8 ± 2.5 mg/L	0.08 ± 0.01 mg/(L·h) [75]	
	甲酸	—	<i>S. oneidensis</i>	—	3.50 mmol/(L·μg protein) [94]	
	异位耦合体系	高级醇(异丁醇和3-甲基-1-丁醇)	Pt阴极	<i>R. eutropha</i>	846 mg/L 异丁醇和 570 mg/L 3-甲基-1-丁醇	— [90]
		PHA	Cu/PTFE	<i>P. putida</i>	556.2 mg/L	2.75 g/L DCW [96]
PHB		Sn	<i>Cupriavidus</i>	1.38 g	11.5 mg/h [102]	
β-法尼烯		Ni-N-C	<i>Y. lipolytica</i>	—	14.8±0.23 g/L [98]	
PHB		Bi ₂ O ₃ 纳米片	<i>R. eutropha</i>	—	99.6 mg/(L·d) [104]	

现 CO₂ 到多碳高值化学品的精准合成。

(2) 高性能电极材料原位构建与界面功能调控

电极作为电子传递与微生物附着的关键界面，其物理结构、化学组成与生物相容性直接决定系统能效与运行稳定性。未来应发展具有纳米结构、高电导率和表面官能化能力的电极材料，通过材料多尺度调控提升电子供体释放速率、界面反应活性及微生物亲和性，实现电-生物界面的协同耦合强化。

(3) 电极-微生物界面微环境的机制解析

电极与微生物之间的界面并非静态体系，其微环境（如 pH 梯度、电势分布、代谢中间产物积累等）对电子转移与微生物代谢具有深远影响。未来亟需引入原位监测与多物理场耦合模拟技术，动态解析界面微环境演化规律及其调控机制，为优化电极结构、提升生物膜稳定性提供理论支撑。

(4) 复杂代谢网络的多层级调控策略

微生物在接受电子驱动下的碳转化路径复杂，副产物易干扰目标产物合成。应构建基于系统生

物学的代谢流分析平台与调控工具箱，通过敲除旁路代谢、增强关键酶表达、引入异源代谢模块等策略，提升碳流分配的专一性和目标产物的收率，构建高通量、高选择性的合成通路。

(5) 反应器系统的集成优化与过程放大

反应器作为整合电极材料、微生物系统与物质能量流的核心平台，其结构设计直接影响 CO₂ 固定效率与产物积累速率。应发展具有分区优化、气液电三相界面高效协同能力的新型反应器结构，强化质量传递与能量耦合，并探索模块化、连续化和自动化运行方式，推动系统向工业级转化。

(6) CO₂ 与电能利用效率的协同提升

当前电-微系统仍存在能耗高、转化效率低等问题。通过优化电催化剂选择性、反应电位窗口、界面结构以及微生物适配性等关键参数，可显著提升 CO₂ 还原产物的选择性和电子传递效率。同时，合理调控电解操作策略（如间歇/脉冲供电、电极极性调节），有望降低系统能耗，提升整体碳-电能利用效率。

电-微生物协同固碳系统为构建绿色、可持续

表2 原位耦合与异位耦合的对比

Table 2 Comparative analysis of *in situ* and *ex situ* coupling systems

	原位耦合系统	异位耦合系统
固碳位点	微生物胞内	人工电极表面
生物-非生物偶联方式	直接/间接电子转移	通过含碳中间体转移
产物选择性	较高	较高
运行稳定性	较差	较好
放大可行性	较难	较易

的碳循环路径提供了重要技术支撑，在化石资源替代、高附加值化学品生产与全球碳减排战略中扮演着潜在核心角色。未来，随着材料科学、合成生物学、电化学工程与智能制造技术的深度交叉融合，该系统有望实现从实验室原型向工程化应用的关键跃迁。特别是在人工合成微生物底盘构建、界面调控机制解析、高通量催化-转化平台集成等方向的持续推进下，电-微生物耦合技术将在更大尺度上释放其碳转化潜能，加速实现“从CO₂到分子”的精准制造与零碳能源系统布局，迈向真正意义上的碳中和与资源闭环利用新时代。

参 考 文 献

- YAN T X, CHEN X Y, KUMARI L, et al. Multiscale CO₂ electrocatalysis to C₂₊ products: Reaction mechanisms, catalyst design, and device fabrication [J]. *Chemical Reviews*, 2023, 123(17): 10530-10583.
- NAGARAJAN P, AUGUSTINE I J, ROSS M B. Strategies for multi-step carbon dioxide upgrading and valorization [J]. *Cell Reports Physical Science*, 2023, 4(7): 101472.
- WANG Q, ZHANG J F, DAI Q L, et al. When green carbon plants meet synthetic biology [J]. *Modern Agriculture*, 2023, 1(2): 98-111.
- QIAO J L, LIU Y Y, HONG F, et al. A review of catalysts for the electroreduction of carbon dioxide to produce low-carbon fuels [J]. *Chemical Society Reviews*, 2014, 43(2): 631-675.
- NITOPI S, BERTHEUSSEN E, SCOTT B S, et al. Progress and perspectives of electrochemical CO₂ reduction on copper in aqueous electrolyte [J]. *Chemical Reviews*, 2019, 119(12): 7610-7672.
- SUN Y, LUO Z H, QIU J S. Breakthrough in CO₂ electroreduction to multi-carbon products at ampere-level enabled by active sites engineering [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2024, 136(38): e202406879.
- SHUBA E S, KIFLE D. Microalgae to biofuels: 'Promising' alternative and renewable energy, review [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2018, 81: 743-755.
- POUREBRAHIMI S, PIROOZ M, AHMADI S, et al. Nanoengineering of metal-based electrocatalysts for carbon dioxide (CO₂) reduction: A critical review [J]. *Materials Today Physics*, 2023, 38: 101250.
- IZADI P, HARNISCH F. Microbial | electrochemical CO₂ reduction: To integrate or not to integrate? [J]. *Joule*, 2022, 6(5): 935-940.
- TAN X Y, NIELSEN J. The integration of bio-catalysis and electrocatalysis to produce fuels and chemicals from carbon dioxide [J]. *Chemical Society Reviews*, 2022, 51(11): 4763-4785.
- ZHANG S X, JIANG J W, WANG H N, et al. A review of microbial electrosynthesis applied to carbon dioxide capture and conversion: The basic principles, electrode materials, and bioproducts [J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2021, 51: 101640.
- MOSCOVIZ R, TOLEDO-ALARCÓN J, TRABLY E, et al. Electro-fermentation: How to drive fermentation using electrochemical systems [J]. *Trends in Biotechnology*, 2016, 34(11): 856-865.
- LUAN L K, JI X L, GUO B X, et al. Bioelectrocatalysis for CO₂ reduction: recent advances and challenges to develop a sustainable system for CO₂ utilization [J]. *Biotechnology Advances*, 2023, 63: 108098.
- MAUREIRA D, ROMERO O, ILLANES A, et al. Industrial bioelectrochemistry for waste valorization: State of the art and challenges [J]. *Biotechnology Advances*, 2023, 64: 108123.
- YU Y Y, WANG Y Z, FANG Z, et al. Single cell electron collectors for highly efficient wiring-up electronic abiotic/biotic interfaces [J]. *Nature Communication*, 2020, 11(1): 4087.
- RABAEY K, ROZENDAL R A. Microbial electrosynthesis-revisiting the electrical route for microbial production [J]. *Nature Review Microbiology*, 2010, 8(10): 706-716.
- FLEXER V, JOURDIN L. Purposely designed hierarchical porous electrodes for high rate microbial electrosynthesis of acetate from carbon dioxide [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2020, 53(2): 311-321.
- 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.
- 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.
- CUI M M, NIE H R, ZHANG T, et al. Three-dimensional hierarchical metal oxide-carbon electrode materials for highly efficient microbial electrosynthesis [J]. *Sustainable Energy &*

- Fuels, 2017, 1(5): 1171-1176.
- [21] XIA R X, CHENG J, CHEN Z, et al. Tailoring interfacial microbiome and charge dynamics via a rationally designed atomic-nanoparticle bridge for bio-electrochemical CO₂-fixation [J]. Energy & Environmental Science, 2023, 16(3): 1176-1186.
- [22] XIA R X, FANG Y S, CHEN Z, et al. Manipulating electron extraction efficiency in microbial electrochemical carbon fixation via single-atom engineering [J]. Materials Today, 2023, 68: 51-61.
- [23] XIA R X, CHENG J, CHEN Z, et al. Revealing Co-N₄@Co-NP bridge-enabled fast charge transfer and active intracellular methanogenesis in bio-electrochemical CO₂-conversion with *Methanosarcina Barkeri* [J]. Advanced Materials, 2023, 35 (52): 2304920.
- [24] ARYAL N, HALDER A, TREMBLAY P-L, et al. Enhanced microbial electrosynthesis with three-dimensional graphene functionalized cathodes fabricated via solvothermal synthesis [J]. Electrochimica Acta, 2016, 217: 117-122.
- [25] LI Q, FU Q, 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.
- [26] 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.
- [27] YU L P, YUAN Y, TANG J H, et al. Thermophilic *Moorella thermoautotrophica*-immobilized cathode enhanced microbial electrosynthesis of acetate and formate from CO₂ [J]. Bioelectrochemistry, 2017, 117: 23-28.
- [28] 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.
- [29] CHEN H, LI J W, FAN Q C, et al. A feasible strategy for microbial electrocatalytic CO₂ reduction via whole-cell-packed and exogenous-mediator-free rGO/*Shewanella* biohydrogel [J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 460: 141863.
- [30] BIAN B, ALQAHTANI M F, KATURI K P, et al. Porous nickel hollow fiber cathodes coated with CNTs for efficient microbial electrosynthesis of acetate from CO₂ using *Sporomusa ovata* [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2018, 6(35): 17201-17211.
- [31] FU S F, ANGELIDAKI I, ZHANG Y F. In situ biogas upgrading by CO₂-to-CH₄ bioconversion [J]. Trends in Biotechnology, 2021, 39(4): 336-347.
- [32] YANG Y, JI Z X, ZHOU J T, et al. Production of C₂₊ products in novel microbial electrosynthesis coupled with anaerobic membrane bioreactor [J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 476: 146328.
- [33] AMULYA K, VENKATA MOHAN S. Augmenting succinic acid production by bioelectrochemical synthesis: Influence of applied potential and CO₂ availability [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 411: 128377.
- [34] 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.
- [35] 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: 184-90.
- [36] LABELLE E V, MARSHALL C W, MAY H D. Microbiome for the electrosynthesis of chemicals from carbon dioxide [J]. Accounts of Chemical Research, 2020, 53(1): 62-71.
- [37] THARAK A, KATAKOJWALA R, KAJLA S, et al. Chemolithoautotrophic reduction of CO₂ to acetic acid in gas and gas-electro fermentation systems: Enrichment, microbial dynamics, and sustainability assessment [J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 454: 140200.
- [38] MAYER F, ENZMANN F, LOPEZ A M, et al. Performance of different methanogenic species for the microbial electrosynthesis of methane from carbon dioxide [J]. Bioresource Technology, 2019, 289: 121706.
- [39] LIU C Q, XIAO J W, LI H Y, et al. High efficiency in-situ biogas upgrading in a bioelectrochemical system with low energy input [J]. Water Research, 2021, 197: 117055.
- [40] 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.
- [41] LE G T H, MOHAMED H O, KIM H, et al. Microbial symbiotic electrobioconversion of carbon dioxide to biopolymer (poly (3-hydroxybutyrate)) via single-step microbial electrosynthesis cell [J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 500: 156635.
- [42] 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.
- [43] ROSENBAUM M, AULENTA F, VILLANO M, et al. Cathodes as electron donors for microbial metabolism: which extracellular electron transfer mechanisms are involved? [J]. Bioresource Technology, 2011, 102(1): 324-333.
- [44] 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.

- [45] FENG Y H, XU M Y, TREMBLAY P-L, et al. The one-pot synthesis of a ZnSe/ZnS photocatalyst for H₂ evolution and microbial bioproduction [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46(42): 21901-21911.
- [46] NICHOLS E M, GALLAGHER J J, LIU C, et al. Hybrid bioinorganic approach to solar-to-chemical conversion [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2015, 112(37): 11461-11466.
- [47] TREMBLAY P-L, XU M Y, CHEN Y M, et al. Nonmetallic abiotic-biological hybrid photocatalyst for visible water splitting and carbon dioxide reduction [J]. *iScience*, 2020, 23(1): 100784.
- [48] 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(1): 71.
- [49] TORELLA J P, GAGLIARDI C J, CHEN J S, et al. Efficient solar-to-fuels production from a hybrid microbial-water-splitting catalyst system [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2015, 112(8): 2337-2342.
- [50] CHONG LIU, COLÓN B C, ZIESACK M, et al. Water splitting-biosynthetic system with CO₂ reduction efficiencies exceeding photosynthesis [J]. *Science*, 2016, 352(6290): 1210-1213.
- [51] JIANG Y, CHU N, ZHANG W, et al. Zinc: A promising material for electrocatalyst-assisted microbial electrosynthesis of carboxylic acids from carbon dioxide [J]. *Water Research*, 2019, 159: 87-94.
- [52] IZADI P, FONTMORIN J-M, LIM S S, et al. Enhanced bio-production from CO₂ by microbial electrosynthesis (MES) with continuous operational mode [J]. *Faraday Discussions*, 2021, 230: 344-359.
- [53] ARYAL N, WAN L 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.
- [54] JIANG Y, LIANG Q J, CHU N, 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.
- [55] ROHBOHM N, SUN T, BLASCO-GÓMEZ 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.
- [56] 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.
- [57] BAJRACHARYA S, KRIGE A, MATSAKAS L, et al. Dual cathode configuration and headspace gas recirculation for enhancing microbial electrosynthesis using *Sporomusa ovata* [J]. *Chemosphere*, 2022, 287: 132188.
- [58] GAO J Y, CAI W F, BAI J R, et al. Strengthening H₂ gas-liquid mass transfer using superaerophobic cathodes for enhanced methane production from CO₂ in H₂-mediated microbial electrosynthesis system [J]. *Bioresource Technology*, 2025, 417: 131850.
- [59] 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.
- [60] BAJRACHARYA S, TER HEIJNE A, DOMINGUEZ BENETTON X, 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]. *Bioresource Technology*, 2015, 195: 14-24.
- [61] 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.
- [62] VELVIZHI G, SARKAR O, ROVIRA-ALSINA L, et al. Conversion of carbon dioxide to value added products through anaerobic fermentation and electro fermentation: A comparative approach [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, 47(34): 15442-15455.
- [63] CHU W J, WU Z Y, LI X H, et al. Reduction short-chain volatile fatty acids and CO₂ into alcohols in microbial electrosynthesis system [J]. *Renewable Energy*, 2024, 237: 121751.
- [64] BATLLE-VILANOVA P, PUIG S, GONZALEZ-OLMOS R, et al. Continuous acetate production through microbial electrosynthesis from CO₂ with microbial mixed culture [J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2015, 91(4): 921-927.
- [65] XIAO S, FU Q, XIONG K R, et al. Parametric study of biocathodes in microbial electrosynthesis for CO₂ reduction to CH₄ with a direct electron transfer pathway [J]. *Renewable Energy*, 2020, 162: 438-446.
- [66] 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.
- [67] 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.
- [68] ROY M, YADAV R, CHIRANJEEVI P, et al. Direct utilization of industrial carbon dioxide with low impurities for acetate production via microbial electrosynthesis [J]. *Bioresource Technology*, 2021, 320: 124289.
- [69] AMMAM F, TREMBLAY P-L, LIZAK D M, et al. Effect of tungstate on acetate and ethanol production by the electrosynthetic bacterium *Sporomusa ovata* [J]. *Biotechnology for Biofuels*, 2016, 9(1): 163.
- [70] VILLANO M, AULENTA F, CIUCCI C, et al. Bioelectrochemical reduction of CO₂ to CH₄ via direct and indirect extracellular electron transfer by a hydrogenophilic methanogenic culture [J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(9): 3085-3090.
- [71] XIE Y C, ERŞAN S, GUAN X, et al. Unexpected metabolic rewiring of CO₂ fixation in H₂-mediated materials-biology hybrids [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2023, 120(42): e2308373120.
- [72] BOLOGNESI S, BAÑERAS L, PERONA-VICO E, et al. Carbon dioxide to bio-oil in a bioelectrochemical system-assisted microalgae biorefinery process [J]. *Sustainable Energy & Fuels*, 2022, 6(1): 150-161.
- [73] DI STADIO G, ORITA I, NAKAMURA R, et al. Gas fermentation combined with water electrolysis for production of polyhydroxyalkanoate copolymer from carbon dioxide by engineered *Ralstonia eutropha* [J]. *Bioresource Technology*, 2024, 394: 130266.
- [74] 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.
- [75] KRIEG T, SYDOW A, FAUST S, et al. CO₂ to terpenes: autotrophic and electroautotrophic α -humulene production with *Cupriavidus necator* [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, 57(7): 1879-1882.
- [76] STEINBUSCH K J J, HAMELERS H V M, SCHAAP J D, et al. Bioelectrochemical ethanol production through mediated acetate reduction by mixed cultures [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(1): 513-517.
- [77] SONG J, KIM Y, LIM M, et al. Microbes as electrochemical CO₂ conversion catalysts [J]. *ChemSusChem*, 2011, 4(5): 587-590.
- [78] SEELAJAROEN H, HABERBAUER M, HEMMELMAIR C, et al. Enhanced bio-electrochemical reduction of carbon dioxide by using neutral red as a redox mediator [J]. *ChemBioChem*, 2019, 20(9): 1196-1205.
- [79] SONG Y E, KIM C, BAEK J, et al. Increased CODH activity in a bioelectrochemical system improves microbial electrosynthesis with CO [J]. *Sustainable Energy & Fuels*, 2020, 4(12): 5952-5957.
- [80] YANG H Y, WANG Y X, HE C S, et al. Redox mediator-modified biocathode enables highly efficient microbial electrosynthesis of methane from carbon dioxide [J]. *Applied Energy*, 2020, 274: 115292.
- [81] CHEN H, SIMOSKA O, LIM K, et al. Fundamentals, applications, and future directions of bioelectrocatalysis [J]. *Chemical Reviews*, 2020, 120(23): 12903-12993.
- [82] LUO H P, QI J X, ZHOU M Z, et al. Enhanced electron transfer on microbial electrosynthesis biocathode by polypyrrole-coated acetogens [J]. *Bioresource Technology*, 2020, 309: 123322.
- [83] JOURDIN L, FREGUIA S, DONOSE B C, et al. A novel carbon nanotube modified scaffold as an efficient biocathode material for improved microbial electrosynthesis [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(32): 13093-13102.
- [84] HAN S, LIU H, 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.
- [85] MA Z S, YANG Z L, LAI W C, et al. CO₂ electroreduction to multicarbon products in strongly acidic electrolyte via synergistically modulating the local microenvironment [J]. *Nature Communications*, 2022, 13(1): 7596.
- [86] SONG T S, ZHANG H, LIU H, et al. High efficiency microbial electrosynthesis of acetate from carbon dioxide by a self-assembled electroactive biofilm [J]. *Bioresource Technology*, 2017, 243: 573-582.
- [87] XIA R X, CHENG J, CHEN Z, et al. Atomic pyridinic nitrogen as highly active metal-free coordination sites at the biotic-abiotic interface for bio-electrochemical CO₂ reduction [J]. *Small*, 2023, 20(18): 2306331.
- [88] LIU X, HUANG L Y, RENSING C, et al. Syntrophic interspecies electron transfer drives carbon fixation and growth by *Rhodospseudomonas palustris* under dark, anoxic conditions [J]. *Science Advances*, 2017, 7: eabh1852.
- [89] 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.
- [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] CHEN X Y, FENG Q Y, CAI Q H, et al. Mn₃O₄ nanozyme coating accelerates nitrate reduction and decreases N₂O emission during photoelectrotrophic denitrification by *Thiobacillus denitrificans*-Cds [J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(17): 10820-10830.
- [92] CHEN K, MA C L, CHENG X L, et al. Construction of

- Cupriavidus necator* displayed with superoxide dismutases for enhanced growth in bioelectrochemical systems [J]. *Bioresources and Bioprocessing*, 2023, 10(1): 36.
- [93] IM C, VALGEPEA K, MODIN O, et al. *Clostridium ljungdahlii* as a biocatalyst in microbial electrosynthesis--Effect of culture conditions on product formation [J]. *Bioresource Technology Reports*, 2022, 19: 101156.
- [94] LI Y X, LUO Q L, SU J Y, et al. Metabolic regulation of *Shewanella oneidensis* for microbial electrosynthesis: From extracellular to intracellular [J]. *Metabolic Engineering*, 2023, 80: 1-11.
- [95] TU W M, XU J B, THOMPSON I P, et al. Engineering artificial photosynthesis based on rhodopsin for CO₂ fixation [J]. *Nature Communications*, 2023, 14(1): 8012.
- [96] ZHANG P, CHEN K N, XU B, et al. Chem-bio interface design for rapid conversion of CO₂ to bioplastics in an integrated system [J]. *Chem*, 2022, 8(12): 3363-3381.
- [97] 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.
- [98] BI H R, WANG K, XU C C, et al. Biofuel synthesis from carbon dioxide via a bio-electrocatalysis system [J]. *Chem Catalysis*, 2023, 3(3): 100557.
- [99] ZHANG M, CAO A H, XIANG Y C, et al. Strongly coupled Ag/Sn-SnO₂ nanosheets toward CO₂ electroreduction to pure HCOOH solutions at ampere-level current [J]. *Nano-Micro Letters*, 2024, 16: 50.
- [100] HAN J Y, BIN T, AN P F, et al. Structuring Cu membrane electrode for maximizing ethylene yield from CO₂ electroreduction [J]. *Advanced Materials*, 2024, 36(21): 2313926.
- [101] CUI H J, LIU W S, MA C L, et al. Converting CO₂ to single-cell protein via an integrated electrocatalytic-biosynthetic system [J]. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 2024, 350: 123946.
- [102] LIM J, 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*, 2023, 120(14): e2221438120.
- [103] ZHENG T T, ZHANG M L, WU L H, et al. Upcycling CO₂ into energy-rich long-chain compounds via electrochemical and metabolic engineering [J]. *Nature Catalysis*, 2022, 5(5): 388-396.
- [104] ZHANG G R, JI N, LYU S, et al. Artificial synthesis of polyesters at ambient condition via consecutive CO₂ electrolysis and fermentation [J]. *Nano Research*, 2024, 17: 6016-6025.
- [105] FAN L, ZHU Z H, ZHAO S Y, et al. Blended nexus molecules promote CO₂ to L-tyrosine conversion [J]. *Science Advances*, 2024, 10(36): eado1352.
- [106] HAN L, LI Y, WANG X Y, et al. Spatially Decoupled Electro-Biosystem for Efficient CO₂-to-Chemicals Conversion via Tandem Catalysis [J]. *Advanced Energy Materials*, 2025.
- [107] LI C B, GUO M M, YANG B, et al. Efficient and scalable upcycling of oceanic carbon sources into bioplastic monomers [J]. *Nature Catalysis*, 2025.



通讯作者: 吕永琴(1983—),女,博士,教授,博士生导师。研究方向为光电驱动生物固碳,酶的分子改造和固定化,仿生抗体工程。国家重点研发计划首席科学家,国家优秀青年基金获得者。相关研究成果在 *PNAS*、*J. Am. Chem. Soc.*、*Matter*、*Adv. Energy Mater.*、*Adv. Sci.*、*Prog. Energ. Combust.* 等期刊发表SCI论文80余篇,申请发明专利三十余

项。获侯德榜化工科学技术奖青年奖、教育部自然科学奖二等奖、石油化工联合会技术发明奖一等奖等奖项。先后主持了国家重点研发计划项目/课题、国家自然科学基金优秀青年基金项目、联合基金重点项目、国际合作项目等10余项。担任中国生物工程学会一碳生物技术专委会委员、中国化工学会青年工作委员会委员、中国生物工程学会生物催化专业委员会委员、中国化工学会女科技工作者委员会委员、中国微生物学会微生物代谢与生物制造专业委员会委员。担任5本SCI期刊的客座编辑和编委。

E-mail: lvyq@mail.buct.edu.cn



通讯作者: 韩林(1995—),男,博士研究生。研究方向为异位耦合电生物固碳。

E-mail: mzkd1314@qq.com



共同第一作者: 郭禹曼(1999—),女,博士研究生。研究方向为光/电驱动生物固碳。

E-mail: 2023400321@buct.edu.cn