

生物电催化还原 CO₂ 的研究进展

史红玲^{1,2}, 付牧然¹, 徐 茜¹, 黄红慧¹, 姚伦广¹, 唐存多^{1,3*}

(1. 南阳师范学院 生命科学学院, 河南 南阳 473061; 2. 大连理工大学 生物工程学院, 辽宁 大连 116024; 3. 赊店老酒股份有限公司博士后创新实践基地, 河南 南阳 473300)

摘要: CO₂ 的还原和转化是缓解温室效应最具吸引力的策略。传统的 CO₂ 还原技术能耗大、效率低。生物电催化是近年来新兴的绿色、高效的新型催化 CO₂ 还原技术, 融合了生物酶催化和电催化的优点, 可以高效实现化学能与电能的转化, 提高氧化还原反应中电子传递的效率, 为缓解温室效应和生产增值的精细化学品提供极具潜力的解决方案。该文简述了生物电催化技术的特性和 4 个阶段的发展历程; 系统归纳了生物电催化的电极材料类型 (包括碳毡、石墨棒等)、电催化剂的选择 (尤其是包括酶和微生物细胞的生物催化剂)、辅因子 (如天然辅因子还原型辅酶 I 和人工辅因子等) 和还原产物类型 (甲酸、甲烷、甲醇、乙酸等); 最后, 对 CO₂ 还原未来可行的研究方向进行了展望, 开发既能够吸附 CO₂ 又能够将酶或有 CO₂ 还原活性的微生物细胞进行固定化处理的新型材料; 以提高生物电催化效率为目标, 优化电极材料和反应体系的设计; 充分整合代谢工程和系统生物学的最新技术。

关键词: 生物电催化; CO₂ 还原; 酶工程; 全细胞催化; 甲酸盐

中图分类号: O643.3 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2025) 06-1231-09

Research progress on bioelectrocatalytic reduction for CO₂

SHI Hongling^{1,2}, FU Muran¹, XU Qian¹, HUANG Honghui¹, YAO Lunguang¹, TANG Cunduo^{1,3*}

(1. College of Life Sciences, Nanyang Normal University, Nanyang 473061, Henan, China; 2. School of Bioengineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, Liaoning, China; 3. Postdoctoral Innovation Practice Base, Shedianlaojiu Co., Ltd., Nanyang 473300, Henan, China)

Abstract: CO₂ reduction and conversion are the most attractive alternative to mitigate the greenhouse effect. However, the traditional CO₂ reduction technologies have high energy consumption and low efficiency. Bioelectrocatalysis, a new green and efficient catalytic CO₂ reduction technology emerged in recent years combining the advantages of biological enzymatic catalysis and electrocatalysis, can achieve efficient conversion between chemical energy and electric energy, improve the efficiency of electron transfer in redox reaction, and provide a potential solution for alleviation in the greenhouse effect and manufacture of value-added fine chemicals. In this review, the characteristics and four-stage development of bioelectrocatalysis technology were briefly described. The types of electrode materials for bioelectrocatalysis (including carbon felt, graphite rods, etc.), the selection of electrocatalysts (especially biocatalytics including enzymes and microbial cells), cofactors (such as natural cofactors reduced coenzyme I and artificial cofactors, etc.) and reduction products (formic acid, methane, methanol, acetic acid, etc.) were then systematically summarized. Finally, the feasible research directions of CO₂ reduction in the future were discussed, including the development of novel materials that should adsorb CO₂ and immobilize microbial cells with enzyme or CO₂ reduction activity, to improve the efficiency of bioelectrocatalysis, optimizing the design of electrode materials and reaction system, and fully integrating the latest

收稿日期: 2024-06-30; 定用日期: 2024-07-22; DOI: 10.13550/j.jxhg.20240526

基金项目: 河南省青年科学家项目 (225200810076)

作者简介: 史红玲 (1988—), 女, 博士生, E-mail: shihonglingwu2006@163.com。联系人: 唐存多 (1987—), 男, 副教授, E-mail: tcd530@126.com。

technologies in metabolic engineering and systems biology.

Key words: bioelectrocatalysis; CO₂ reduction; enzyme engineering; whole cell catalysis; formate

随着工业化和现代化的发展,化石资源的消耗不断加大,同时也加剧了 CO₂ 的排放,导致全球气候变化^[1]。为降低大气中 CO₂ 的排放量,中国提出了“碳达峰、碳中和”的“双碳”战略目标,各国相继开发了包括 CO₂ 捕获、储存和利用在内的新技术^[2-3]。CO₂ 是储量丰富的可再生碳原料,可用于制备燃料,也可用于合成精细化学品,如甲酸、甲醇、乙醇等^[4],甚至还可以加工成人们所需的食物^[5]。因此,将 CO₂ 转化为增值的燃料和精细化学品,为缓解温室效应和促进可再生资源的利用提供了双赢的选择^[6],也是解决由 CO₂ 排放引起的环境问题的有前途的研究方向^[7]。

近几十年来,人们对 CO₂ 的还原进行了持续不断的研究,包括化学催化、热催化、光催化和电催化等^[8-10]。化学催化需要高温、高压的反应环境,同时需要稀有贵金属作为催化剂,这会带来高能耗和高成本的问题;热催化需用太阳光,使用反射镜阵列聚焦以产生强烈的热点,再通过高温催化发生反应,设备成本较高^[8];光催化反应速率慢,且一些光催化材料在长时间的光照和反应中容易失活、稳定性差^[9-11];电催化需要较高的过电位才能实现催化反应,因此催化效率较低^[12]。与上述 4 种方法相比,生物电催化体系改善了氧化还原平衡,克服了热力学限制^[13],其主要特征是在电极界面上发生氧化还原反应,是一种绿色、高效的新型催化技术,融合了生物酶催化和电催化的优点,可高效实现化学能与电能的转化,提高了氧化还原反应中电子传递的效率,目前已在 CO₂ 还原固定中得到了广泛应用。5 种 CO₂ 还原策略的优缺点如表 1 所示。由表 1 可知,生物电催化具有高效性、高选择性、反应条件温和、易于改造和优化等优势,符合可持续发展的理念,具有较大的应用前景。同时,生物电催化依然存在催化活性低、反应过程复杂、稳定性不佳及核心酶驱动不足等缺点,因此,本文拟系统总结生物电催化 CO₂ 还原的最新研究进展,围绕微生物电合成的特性、电极材料、电催化剂、辅因子和 CO₂ 还原产物进行归纳总结,以期 CO₂ 还原技术的研究提供启示,同时以 CO₂ 为原料,构建可行的 CO₂ 还原体系,为生产增值的燃料和精细化学品应用提供理论基础。

表 1 5 种 CO₂ 还原策略的优缺点

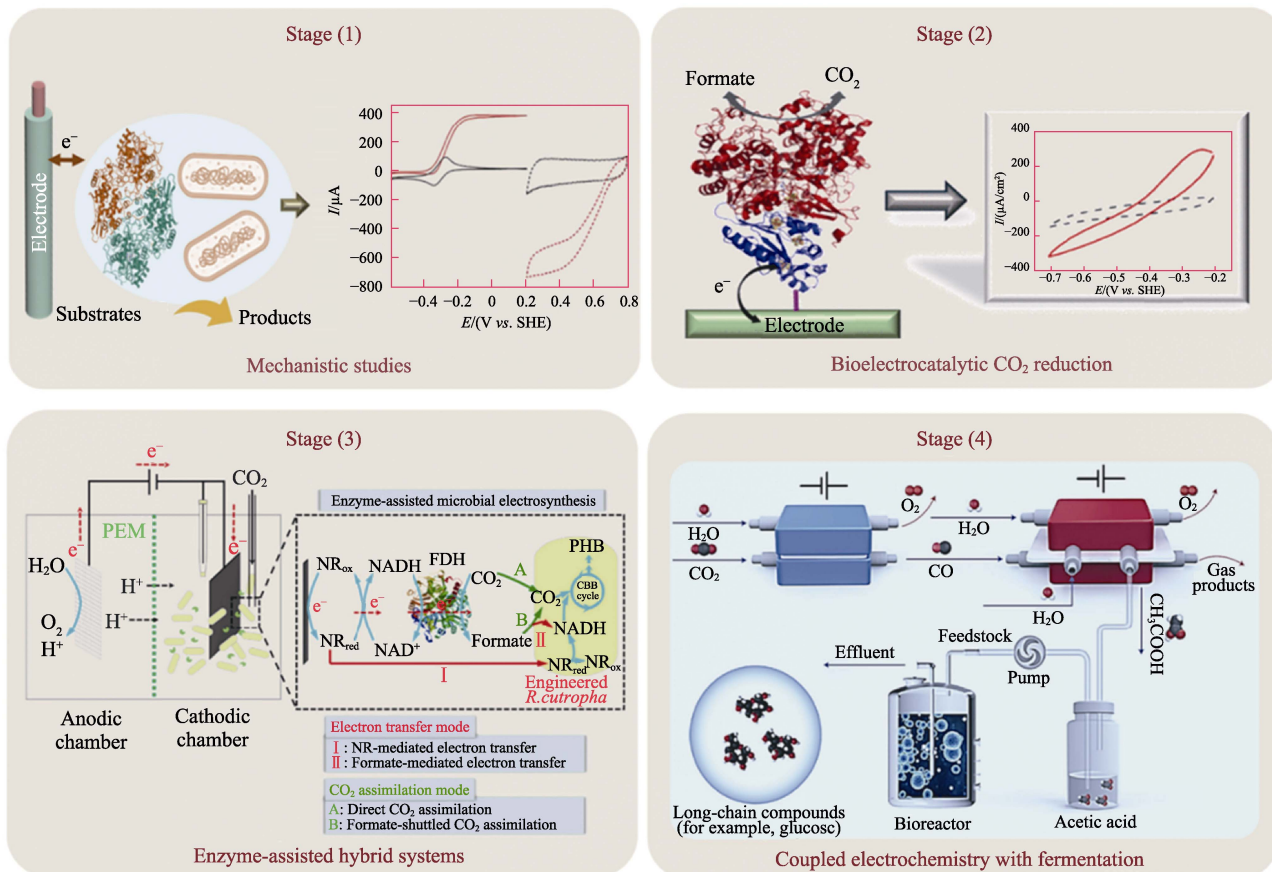
Table 1 Advantages and disadvantages of five CO₂ reduction strategies

还原策略	优点	缺点	参考文献
化学催化	成本低	对环境不友好、效率低、选择性低、不可持续	[6]
热催化	反应产物选择性较好,可促进生物化学反应,控制能力精细	稳定性较差、反应速率较低、需要高温高压、设备成本高	[8]
光催化	反应原料为 H ₂ O 和 CO ₂ ,易于获取;反应无二次污染;反应条件温和	光电流、光敏剂和光催化材料不稳定	[11]
电催化	能耗低、选择性高、无需高温高压	催化剂不稳定、选择性低、催化效率低	[14]
生物电催化	高效性、高选择性、反应条件温和、易于改造和优化	催化活性低、反应过程复杂、稳定性不佳、核心酶驱动不足	[13]

1 生物电催化的特性及发展历程

生物电催化是近年来新兴的 CO₂ 还原技术^[7-15],其采用生物催化剂和电化学来增强 CO₂ 生物转化为有机物,微生物在生长过程中会产生电子,这些电子通过电极传递到外部电路中,从而产生电流。生物电催化发展经历了 4 个阶段(图 1)^[7]:第 1 个阶段是机制研究阶段,尤其是酶或微生物细胞与电化学偶联后的电子传递机制的研究;第 2 个阶段主要是生物电催化介导的 CO₂ 还原;第 3 个阶段是基于代谢工程策略的多碳化合物合成阶段,此阶段微生物细胞经改造后能够合成更高值的多碳化学品,如聚 3-羟基丁酸等;第 4 个阶段是电催化与微生物发酵偶联的阶段,此阶段有望进一步提高产物的生产效率,减少废物的排放。生物电催化以 CO₂ 为碳源合成化学品,可同时实现碳氢化合物合成、CO₂ 的生物利用、可再生能源的储存,是解决能源短缺和应对温室效应极具潜力的方法。

迄今为止,生物电催化的进展主要局限于难以获得易于培养且能够将电子转移到电极表面,并从电极表面接收电子的菌株,这些菌株应具有高 CO₂ 还原能力和产物选择性。研究发现^[16-17],可以通过基因工程等方法改造微生物,进而提高中链脂肪酸、乙酸等目标产物的产量。MENEGHELLO 等^[18]将钨-依赖型脱硫弧菌(*Desulfovibrio vulgaris*)来源的甲酸脱氢酶(FdhAB)催化还原 CO₂ 合成甲酸。

图 1 生物电催化体系发展的 4 个阶段^[7]Fig. 1 Four stages in the development of bioelectrocatalytic system^[7]

JANG 等^[19]发现, 甲基营养菌 *Methylobacterium extorquens* AM1 菌株具有将 CO₂ 转化为甲酸盐的能力, 它通过表达甲酸脱氢酶 (*MeFDH 1*) 作为重组酶而显著提高甲酸盐的产率。微生物电解池 (MEC) 是利用微生物作为反应主体, 在阴阳极间施加电流, 产生氢气或者甲烷的一种电解池。SPIESS 等^[10]对两种不同组成的钢厂废气进行了测试, 在双室 MEC 中, 生物阳极进行有机物氧化, 生物阴极生产甲烷。通过宏基因组分析表明, 地电细菌属 (*Geobacter*) 是阳极有机物氧化生物膜的优势菌属 (图 2)。由图 2 可知, 在双室微生物电解池中, 阳极附着的细菌比例较高 (95%~100%), 而 *Geobacter* 具有产生和传递电子的功能, 是整个生物膜中的主导菌属。总之, 来自 CO₂ 的微生物电催化体系通常限于产乙酸和产甲烷细菌, 同型产乙酸菌通过产乙酸酯, 即通过 Wood-Ljungdahl 途径固定 CO₂^[20]。与微生物电解池对应的是微生物燃料电池 (MFC), 它是利用微生物将有机物中的化学能直接转化成电能的装置, 在燃料电池领域应用较多^[21], 而在 CO₂ 还原中的应用鲜见报道。

近年来, 生物电催化显著提高了乙酸盐生产速

率和电子转移速率。然而, MES 作为经济上可行的技术, 其主要瓶颈是相对低的生产效率和能量效率。CHENG 等^[22]设计并开发了一种电化学氧化-甲烷生成 (EO-M) 体系, 以低能耗同时实现抗生素降解和 CO₂ 生物电化学转化为 CH₄。其中, 以三维石墨化颗粒活性炭 (GGAC) 为生物阴极, 用于微生物电催化产甲烷。较高相对丰度的产甲烷细菌的移动可促进生物阴极的鞭毛介导直接电子转移, 最终降低 EO-M 体系的阴极过电位和能源成本。而为了构建生物电催化体系的生物阳极, 需要最大限度地减少腔室之间的 pH 失衡, 防止由此产生的 0.059 V/pH 潜在损失。通常, pH=6~7 时, 有利于 MES 较高的醇生产水平。然而, 不同的微生物对 pH 的适应性不同, 因此, 需根据具体微生物的要求来调节 pH^[16-23]。已知来自荚膜红杆菌的甲酸脱氢酶 (*RcFDH*) 是一种含钼的甲酸脱氢酶, LIU 等^[24]报道了 *RcFDH* 与烟酰胺腺嘌呤二核苷酸 (NAD⁺) 偶联, 并且在有氧条件下可催化 CO₂ 还原和甲酸盐氧化, 结果发现, 金属辅因子依赖型的甲酸脱氢酶往往具有更大的 CO₂ 还原潜力。

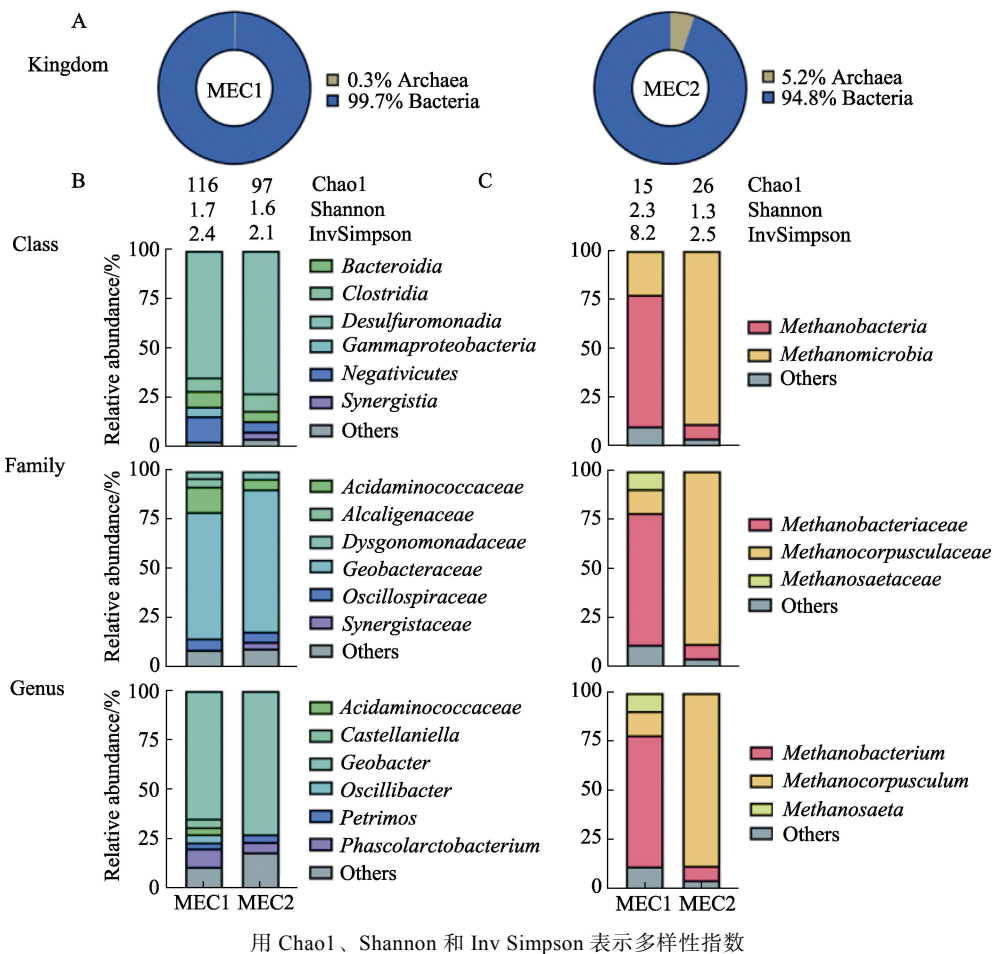


图 2 MEC 阳极生物膜的丰富微生物群落：通过 16 S 测序确定的原核生物 (A)；细菌 (B) 和产甲烷古菌 (C) 的分类概况被设定为纲、科和属等级^[10]

Fig. 2 Enriched microbial communities of anodic biofilms in MECs: Representation of prokaryotes determined by the 16 S sequencing (A); Taxonomic profiles of bacteria (B) and methanogenic archaea (C) set at class, family, and genus ranks^[10]

2 生物电催化还原 CO₂ 电极材料

生物电催化中常见的阳极材料是铂电极，而理想的高性能生物阴极材料需要具备良好的生物相容性、大比表面积，以利于结合可被微生物有效利用的电子^[23]。CHENG 等^[22]用 EO-M 体系进行沼气净化。在双室 MEC 体系中，以掺杂铈的氧化锡 (Ti/SnO₂-Sb) 为阳极、石墨化颗粒活性炭 (GGAC) 为阴极，用于微生物电催化生产甲烷。生物阴极在 15 d 内迅速富集，甲烷产量稳定在 (15.12±1.82) m³/(m³·d)，阴极库仑效率达到 71.76%±17.24%。LIU 等^[24]比较了碳刷和石墨板这两种不同的生物阴极材料在生物电化学沼气提质反应器中的效能。碳刷反应器中的 CH₄ 含量 (91.2%) 和生产效率 (5.2 mmol/d) 均高于石墨板反应器中的 CH₄ 含量 (89.8%) 和生产效率 (4.3 mmol/d)。碳刷反应器能将 22.7% 的 CO₂ 转化为 CH₄，而石墨板反应器中仅能转化 6.5% 的 CO₂。碳刷反应器的生物电化

学 CO₂ 还原效率高达 602 mol/(d·m³)。表明碳刷是一种在生物电化学沼气提质体系中较好的生物阴极材料。ANNIE 等^[25]将碳布 (CC)、不锈钢网 (SS) 以及碳布和不锈钢网两者的组合 (CC-SS) 和带有活性炭的 CC-SS 混合材料 (CC-SS-AC) 作为 MES 的电容性生物阴极，以碳酸氢盐作为唯一碳源，施加的电势作为引导还原反应的驱动力，生物电催化合成羧酸，并对合成羧酸的浓度进行对比。结果表明，CC-SS-AC 和 CC-SS 这两种组合材料作为生物阴极效率最高，在合成的羧酸混合物中，乙酸 (C₂ 酸) 浓度最高，其次是丁酸 (C₄ 酸)。这是因为，混合电极增强了集电器和电极之间的导电性、机械稳定性和金属电极的生物相容性，并支持基于 H₂ 的生物生产^[26]。

但是，以碳酸氢盐作为唯一碳源，势必会面临产量低的问题。为此，SZCZESNY 等^[27]通过合成一种无金属有机低电位紫精修饰聚合物，其氧化还原电位约为 -0.39 V，将其电连接依赖于钨的甲酸脱氢酶 (一种来自 *Hildenborough* 脱硫弧菌的酶)，该酶

能可逆地催化 CO₂ 转化为甲酸。通过使用气体扩散电极, 消除了固体碳酸盐作为 CO₂ 源时由于质量传输缓慢而造成产物产量低的局限, 且气体扩散电极稳定性良好, 可长期用于电酶法甲酸盐生产。

近年来, 对直接电子转移 (DET) 型生物电催化特性的分析和改进也取得了一些进展。由于金属和合金电极性质稳定、易于大规模制备, 是用于 CO₂ 电还原反应的合适电极, 但金属和合金电极在纳米尺度下的形貌难以控制, 特别是低比表面积限制了

产物分布的调控和产率的提升。因此, 具有可控纳米晶、高比表面积或适当孔隙率的负载型纳米金属引起了人们的广泛关注^[28]。SAKAI 等^[29]制备了 4-巯基吡啶处理的纳米金颗粒包埋的介孔碳电极, 将其作为 DET 型平台, 该平台纳米金粒子均匀分散在 Ketjen Black-修饰的玻璃碳电极表面而未发生聚集, 并能够显著提高甲酸脱氢酶的生物电催化活性。表 2 总结了近年来已报道的微生物电催化体系中电极材料的性能参数。

表 2 在微生物电催化体系中使用不同电极材料的性能比较

Table 2 Performance comparison of different electrode materials used in microbial electrocatalytic system

电极材料	电位	电流/mA	产物	产量或产率/[mmol/(L·h)]	参考文献
碳毡	-0.85 V vs. Ag/AgCl	—	CH ₄	0.075	[30]
碳毡	-0.9 V vs. Ag/AgCl	—	CH ₄	0.157±0.014	[10]
石墨棒	-0.9 V vs. SHE	—	CH ₄	0.678	
中性红-改良碳毡	-1.0 V vs. Ag/AgCl	—	CH ₄	0.058±0.007	
2, 6-二磺酸萘醌-改良碳毡	-1.0 V vs. Ag/AgCl	—	CH ₄	0.035±0.010	
颗粒状石墨	-0.8 V vs. SHE	—	CH ₄	83 ^①	
异丙醇预处理碳毡	+0.4 V vs. Ag/AgCl	—	CH ₄	0.150	
石墨毡	-1.0 V vs. Ag/AgCl	—	CH ₄	0.094	[31]
石墨板	-0.6 V vs. SHE	—	CH ₄	—	[24]
碳刷	-0.5 V vs. SHE	—	CH ₄	91.2 ^①	
石墨板	-0.5 V vs. SHE	—	CH ₄	89.9 ^②	
碳纤维布	-0.7、-0.8 V vs. SHE	—	CH ₄	—	
碳纤维布	-0.5 V vs. SHE	—	CH ₄	—	
CC	—	-2.00±0.45	C ₂ H ₄ O ₂	(3.5±0.25) ^②	[25]
SS	—	-0.45±0.02	C ₂ H ₄ O ₂	(2.83±0.19) ^②	
CC-SS	—	-2.30±0.99	C ₂ H ₄ O ₂	(4.21±0.23) ^②	
CC-SS-AC	—	-7.00±1.13	C ₂ H ₄ O ₂	(4.31±0.20) ^②	
壳聚糖改性碳毡	+0.4 V vs. Ag/AgCl	—	CH ₄	0.017	[32]
石墨颗粒	+0.5 V vs. SHE	—	CH ₄	0.031	[33]

注: “—”代表无相关数据; SHE 为标准氢电极, 下同; ①单位是%; ②单位是 g/L。

3 生物电催化还原 CO₂ 催化剂

电极催化剂包括化学催化剂和生物催化剂, 被认为是决定反应活性和选择性的关键因素之一。块体金属电极和负载型金属 (氧化物) 纳米颗粒是研究最广泛的催化剂材料。块体金属电极易于反应的放大, 但其比表面积小、表面修饰困难、过电位高、电流密度低、法拉第效率低。KUMAR 等^[34]通过简单的原位电化学还原热氧化的金属 (氧化物衍生的催化剂) 可有效提高块体金属 Cu、Au 和 Sn 的催化活性, 改性后催化剂的表面活性位点密度提高, 使 CO₂ 还原反应 (CO₂RR) 的过电位显著提高。但负载型纳米催化剂仍然面临着长期反应活性降低和成本高的问题, 导致其应用受限^[28]。

在各种类型的催化剂中, 生物催化剂是用于 CO₂ 转化的极有吸引力的催化剂, 因为在室温和常压条件下, 生物催化剂在水溶液中对底物和产物具有较好的选择性^[35-36]。生物催化剂主要包括酶催化剂和微生物细胞催化剂两大类。酶催化剂通常在使用过程中需额外添加辅因子, 同时也需考虑辅因子的再生问题。而微生物细胞催化剂本身具有内在的辅因子及辅因子再生体系, 在使用过程中更便捷。甲酸脱氢酶 (FDH) 是一类可逆的催化甲酸氧化生成 CO₂ 的异质蛋白质^[37], 且在 CO₂ 还原为甲酸盐的各种反应途径中, 利用 FDH 生物催化是最好的选择。SRIKANTH 等^[38]发现, CO₂ 是博伊丁假丝酵母甲酸脱氢酶 (CbFDH) 形成甲酸盐的直接底物。由于 FDH 不稳定, YAN 等^[39]采用合成后配体取代 (PSLS) 策略, 将微孔 UiO-66-NH₂ 转化为既有微

孔又有中孔的分级多孔结构 HP-UiO-66-NH₂, 用其固定化甲酸脱氢酶, 制备出 FDH@HP-UiO-66-NH₂ (图 3), 通过优化孔结构, 可同时提高 CO₂ 的富集和甲酸脱氢酶的固定化, 固定化酶的稳定性显著提高, 酶的电催化体系通过 CO₂ 的富集和电催化天然辅因子还原型辅酶 I (NADH) 再生相结合, 提高了 CO₂ 的还原率。优化后的催化体系在 3 h 内甲酸盐的产量为 1.826 mmol/L, 是游离酶体系的 5.57 倍, 生成速率为 6086.7 μmol/[g(cat)·h]。

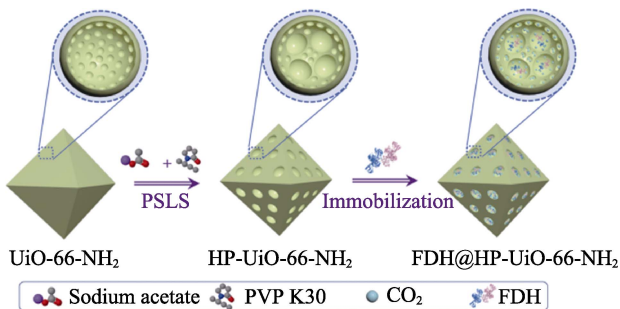


图 3 固定化酶和吸附 CO₂ 的分级多孔 UiO-66-NH₂ 的制备示意图^[39]

Fig. 3 Schematic diagram of preparation of hierarchically porous UiO-66-NH₂ with immobilized enzymes and CO₂ adsorption^[39]

甲酸脱氢酶需要昂贵的 NADH 或 H₂ 来氢化 CO₂, 即使该反应具有高活性、高选择性等优点, 但因所需的 H₂ 纯度高、价格贵导致成本较高, 以及

储存、运输的经济性和安全性等问题, 也阻碍了该反应的大规模应用。为此, HWANG 等^[40]用一种氧稳定的全细胞生物催化剂实现了 CO₂ 的电生物催化生成甲酸盐。在测试细菌通过电极提供电子将 CO₂ 转化为甲酸盐的实验时, 供试的 8 种甲基杆菌属细菌中, *Methylobacterium extorquens* AM1 表现最佳, 在不需要额外辅助因子或 H₂ 的条件下产生高达 60 mmol/L 的甲酸盐。KIRAN 等^[41]在盐水条件下, 通过 MES 在低电池电压或电力的输入下生产乙酸和甲酸。这种全细胞反应方案为 CO₂ 还原生产甲酸盐提供了一条可行的途径。

SHI 等^[42]在前期强化 FDH 辅酶再生能力时发现, 部分 FDH, 尤其是一些金属辅因子依赖型的 FDH 具有较好的 CO₂ 还原活性。首先, 以活性较高的 *Clostridium ljungdahlii* 来源的金属辅因子依赖型甲酸脱氢酶 (CtFDH) 为探针, 进行基因组挖矿, 挖掘了 3 个金属依赖型甲酸脱氢酶 *DaFDH*、*PbFDH* 和 *SsFDH*, 并均在大肠杆菌 *Escherichia coli* BL21(DE3) 中成功实现了可溶性表达。与 CtFDH 相比, *DaFDH*、*PbFDH* 和 *SsFDH* 的比酶活分别提高至 CtFDH 的 68.1、100.0 和 18.7 倍。然后, 选择对 CO₂ 还原有高催化活性的 *PbFDH* 作为核心酶, 通过全细胞生物催化和电生物催化将 CO₂ 转化为甲酸 (图 4)。在无 NADH 和 H₂ 的条件下, 电生物催化 CO₂ 还原所得甲酸的产率可达 4.06 mmol/(L·h), 高于目前报道的同样条件下的甲酸产率 0.75 mmol/(L·h)^[40]。

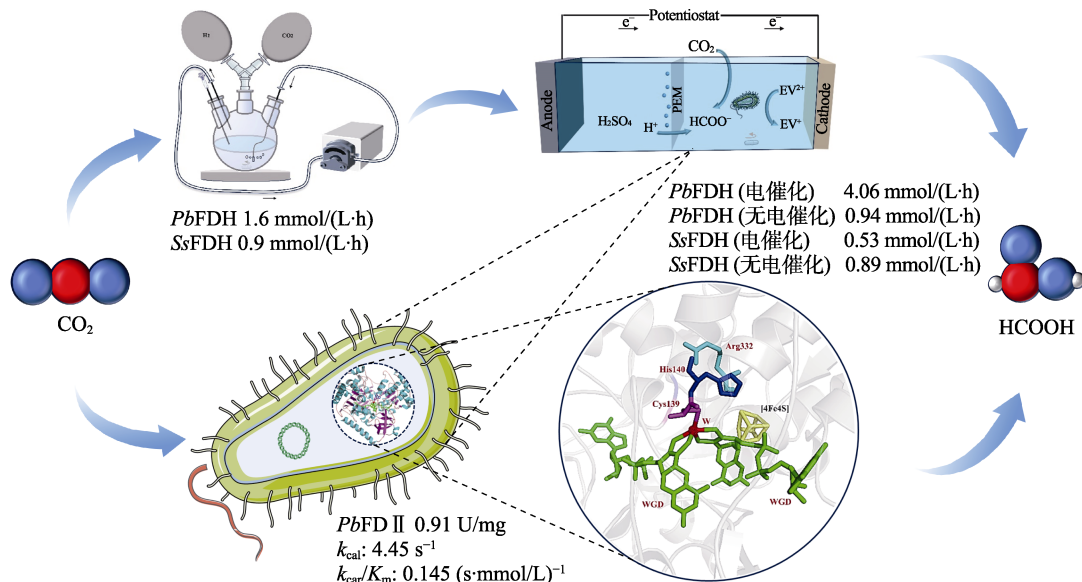


图 4 工程大肠杆菌全细胞介导电催化 CO₂ 转化为甲酸^[42]

Fig. 4 Engineered *Escherichia coli* whole cell-mediated electro-biocatalysis for CO₂ to formic acid conversion^[42]

4 生物电催化还原 CO₂ 辅因子

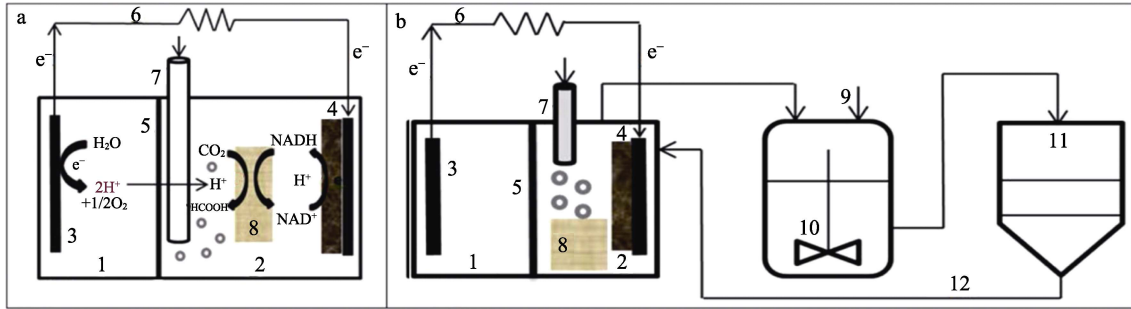
酶活性被认为是 CO₂ 转化过程的主要限制之

一, 并且更高的甲酸盐浓度可以通过更大的固定化酶活性和稳定性来实现, 而添加 NADH 可以提高固定化酶的活性, 即在反应初期, 增加辅因子浓度有

利于甲酸盐的生成。BARIN 等^[43]获得了游离酶和固定化酶所需最佳的 NADH 浓度分别为 0.45 和 0.51 mmol/L, 较高浓度的 NADH 会对甲酸盐的生成起到抑制作用。

虽然电化学再生 NADH 是一种可靠的酶促反应

连续供能方法, 但是甲酸盐在反应室中的积累量较低。半连续操作可以作为有效的方法来防止溶解的 CO₂ 从体系中损失, 并提高萃取操作输入流中产生的甲酸盐浓度, 实现 CO₂ 酶分批转化的实际应用^[44] (图 5)。



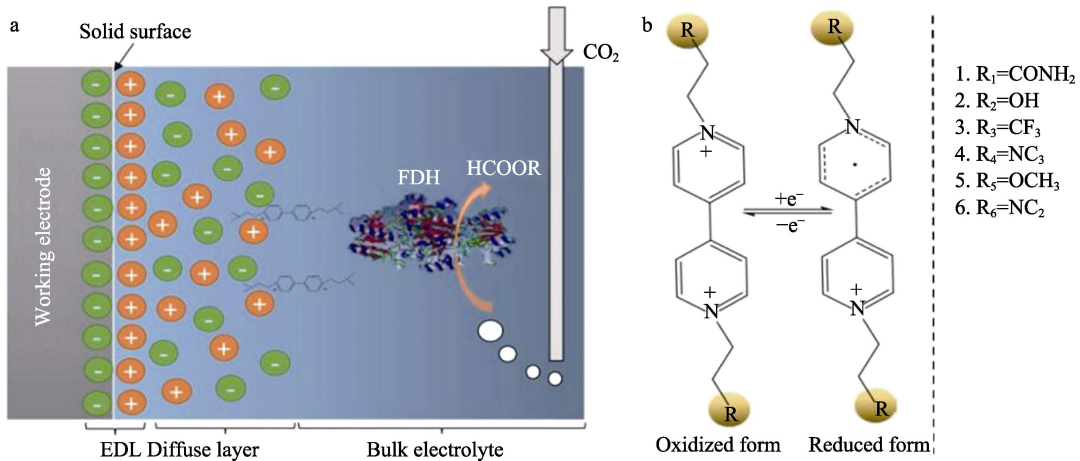
1—阳极室; 2—阴极室; 3—对电极 (碳布); 4—工作电极 (泡沫铜, 沉积时间 3 s); 5—质子交换膜 (Nafion 117); 6—恒电位仪和恒电流仪 (Autolab PGSTAT 302 N); 7—CO₂ 入口, 流速 30 mL/min; 8—将 FDH 固定在静电纺丝聚苯乙烯纳米纤维上; 9—溶剂输入 (乙酸乙酯); 10—萃取室; 11—锥形漏斗; 12—NAD⁺/NADH 再循环至细胞

图 5 间歇操作 (a) 和半连续操作 (b) 示意图^[44]

Fig. 5 Schematic diagram of batch operation (a) and semi-continuous operation (b)^[44]

为实现 CO₂ 酶促转化甲酸的大规模应用, 就要解决甲酸产率低以及使用 NADH 成本高和不稳定的问题。为此, ZHANG 等^[45]设计了以 6 个联吡啶为基础的人工辅因子用于提高甲酸的生产, 并进一步集成用于甲酸生产的辅因子的电催化再生 (图

6)。与 NADH 相比, 人工辅因子显示出更高的催化性能。特别是 1,1'-双[2-(二甲氨基)乙基]-4,4'-联吡啶溴盐在 60 min 内表现出最高的催化性能, 甲酸浓度高达 4.76 mmol/L, 是 NADH 的 47 倍, 是催化性能较高的人工辅因子。



NC₂代表二甲胺; NC₃代表三甲胺

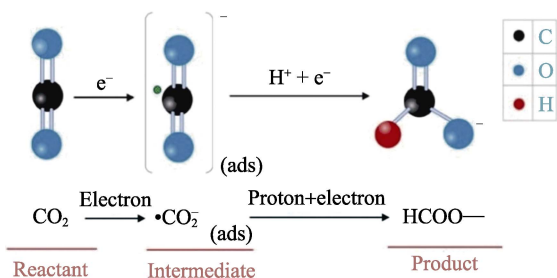
图 6 电酶转化 CO₂ 生成甲酸 (a); 基于联吡啶的氧化还原辅因子的化学结构 (b)^[45]

Fig. 6 Electroenzymatic CO₂ into formic acid (a); Chemical structure of bipyridinium-based redox cofactor (b)^[45]

5 生物电催化还原 CO₂ 产物

CO₂ 的还原产物包括甲酸、甲烷、甲醇、乙酸等。这些还原产物的选择取决于催化剂、电极材料和反应条件等因素。随着级联反应体系的不断发展, CO₂ 的还原产物也从甲酸等不断向更复杂、更高值的产物发展。

甲酸是 CO₂ 通过电催化还原产生的最直接、最常见的产物, 也是早期 CO₂ 的主要还原产物, 具有广泛的应用。甲酸或甲酸盐的产生取决于反应过程中的 pH, 甲酸可在低 pH (<3) 下产生, 而在较高 pH (弱碱性) 下可产生甲酸盐^[46] (图 7)。甲酸具有多功能性、最佳原子经济性和热力学有利性, 因此, 可用作牲畜饲料的防腐剂, 也可用于甲酸基燃料电池^[47]。

图 7 电转化法 CO_2 还原反应生成甲酸盐^[46]Fig. 7 CO_2 reduction reaction into formate by electroconversion method^[46]

甲烷和乙酸也是通过生物电化学体系催化还原 CO_2 较常见的产物，它们的生成对 CO_2 的利用和储存具有重要的意义，具体的生产策略主要包括使用混合菌阴极或单一菌阴极进行还原固定^[48]。在混合菌阴极中，不同类型的微生物共同作用，产生甲烷和乙酸，这种策略可同时产生多种有机化合物，但产物选择性较低。在单一菌阴极中，使用特定类型的微生物，如甲烷菌或乙酸菌，以增加特定产物的产量。这种策略的优点是可以选择性地产生甲烷或乙酸，但需要使用特定的抑制剂来控制微生物的代谢途径。而在 MES 中使用 CO/CO_2 混合物作为底物，有利于同时合成乙酸、生成溶剂和延伸碳链^[49]。产生的甲烷和乙酸可用作燃料或化工原料，具有很高的附加值。因此，不断优化酶电催化技术，可减少传统化石燃料的依赖，推动可持续能源的发展。

随着级联反应的不断发展，可将更多的反应模块进行组合，实现将 CO_2 和氨气转化为氨基酸的反应。氨基酸相比于甲酸、甲烷等具有更复杂的结构和广阔的应用前景，以 CO_2 为底物合成氨基酸的难度也更大。WU 等^[50]报道了以 CO_2 和 NH_3 为单一碳源和氮源，通过电-酶协同催化实现了甘氨酸的生物合成，甘氨酸浓度达 0.81 mmol/L，最大反应速率达 8.69 mg/(L·h)，法拉第效率达 96.8%，开辟了 CO_2 还原固定的新途径。

目前，已有许多食品技术公司利用细菌捕获空气中的 CO_2 以生产可食用的、有营养的食物，如：单细胞蛋白和 *Candida Utilis* 等^[5]，这进一步丰富了 CO_2 还原的策略，提升了产品的附加值，对降低全球的碳排放具有重要的意义。

6 结束语与展望

CO_2 还原是具有重要环境和能源领域应用价值的化学反应，它可以减少温室气体排放，降低对化石燃料的依赖，并促进可持续能源的发展^[51]。因此，为实现“双碳”战略目标，缓解气候变化的状况，开启了第三代生物制造路线——以 CO_2 为原料的生

物转化法，该法可有效降低生物制造业的成本，降低对化石资源的过分依赖^[52-53]。近年来，利用生物电化学体系 (BES) 的生物电催化技术，将 CO_2 转化为富含能量的替代燃料和化学品获得了突出地位^[38]。然而，这项技术仍处于起步阶段，尚存在许多技术需要突破。

围绕促进 CO_2 还原固定的目标，基于目前生物电催化技术的特性、电极材料、电催化剂选择、辅因子的优化及还原产物的类型，未来生物电催化技术可行的发展方向主要为：(1) 开发合适的新型材料，这种材料既要能吸附 CO_2 ，又能将酶 (FDH 等) 或有 CO_2 还原活性的微生物细胞进行固定化处理，以提高生物催化剂的重复使用次数，降低生物催化剂的使用成本，同时提高 CO_2 的捕获效率；(2) 优化电极材料和反应体系，以提高生物电催化的效率，对生物电催化的应用至关重要；(3) 充分整合代谢工程和系统生物学的最新技术，进一步延长 CO_2 还原产物的碳链，或者合成其他更高值的产品。

参考文献：

- [1] SHI H L (史红玲), WANG Y (王瑶), YUAN S W (袁书玮), *et al.* Advances in formate dehydrogenase for carbon dioxide reduction[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2023, 40(10): 2089-2097, 2206.
- [2] MIN K, PARK Y S, PARK G W, *et al.* Elevated conversion of CO_2 to versatile formate by a newly discovered formate dehydrogenase from *Rhodobacter aestuarii*[J]. Bioresource Technology, 2020, 305: 123155.
- [3] SHARMA T, SHARMA S, KAMYAB H, *et al.* Energizing the CO_2 utilization by chemo-enzymatic approaches and potentiality of carbonic anhydrases: A review[J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 247: 119138.
- [4] KONDRATENKO E V, MUL G, BALTRUSAITIS J, *et al.* Status and perspectives of CO_2 conversion into fuels and chemicals by catalytic, photocatalytic and electrocatalytic processes[J]. Energy & Environmental Science, 2013, 6(11): 3112-3135.
- [5] TURRELL C. From air to your plate: Tech startups making food from atmospheric CO_2 [J]. Nature Biotechnology, 2023, 41(10): 1362-1364.
- [6] ZHANG Z B, ZHANG X P, JI X Y. Developing and regenerating cofactors for sustainable enzymatic CO_2 conversion[J]. Processes, 2022, 10(2): 230.
- [7] LUAN L K, JI X L, GUO B X, *et al.* Bioelectrocatalysis for CO_2 reduction: Recent advances and challenges to develop a sustainable system for CO_2 utilization[J]. Biotechnology Advances, 2023, 63: 108098.
- [8] WINDLE C D, PERUTZ R N. Advances in molecular photocatalytic and electrocatalytic CO_2 reduction[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2012, 256(21/22): 2562-2570.
- [9] WANG Q, KALATHIL S, PORNRUNGROJ C, *et al.* Bacteria photocatalyst sheet for sustainable carbon dioxide utilization[J]. Nature Catalysis, 2022, 5(7): 633-641.
- [10] SPIESS S, SASIAIN C A, KUCERA J, *et al.* Bioelectrochemical methanation by utilization of steel mill off-gas in a two-chamber microbial electrolysis cell[J]. Frontiers in Bioengineering and Biotechnology, 2022, 10: 972653.
- [11] ALKHATIB I I, GARLISI C, PAGLIARO M, *et al.* Metal-organic frameworks for photocatalytic CO_2 reduction under visible radiation: A review of strategies and applications[J]. Catalysis Today, 2020, 340: 209-224.

- [12] REDA T, PLUGGE C M, ABRAM N J, *et al.* Reversible interconversion of carbon dioxide and formate by an electroactive enzyme[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2008, 105(31): 10654-10658.
- [13] 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.
- [14] BASSEGODA A, MADDEN C, WAKERLEY D, *et al.* Reversible interconversion of CO₂ and formate by a molybdenum-containing formate dehydrogenase[J]. Journal of the American Chemical Society, 2014, 136(44): 15473-15476.
- [15] ZHENG S J (郑韶娟), LU X Q (陆雪琴), ZHANG Z Y (张衷译), *et al.* Microbial electrolysis cell (MEC): A new platform for CO₂ bioelectromethanogenesis assisted by bioelectrocatalysis[J]. Environmental Chemistry (环境化学), 2019, 38(7): 1666-1674.
- [16] CHU N, HAO W, WU Q L, *et al.* Microbial electrosynthesis for producing medium chain fatty acids[J]. Engineering, 2022, 16: 141-153.
- [17] 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.
- [18] MENEGHELLO M, OLIVEIRA A R, JACQ-BAILLY A, *et al.* Formate dehydrogenases reduce CO₂ rather than HCO₃⁻: An electrochemical demonstration[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2021, 60(18): 9964-9967.
- [19] JANG J, JEON B W, KIM Y H. Bioelectrochemical conversion of CO₂ to value added product formate using engineered *Methylobacterium extorquens*[J]. Scientific Reports, 2018, 8(1): 7211.
- [20] YUAN M W, KUMMER M J, MINTEER S D. Strategies for bioelectrochemical CO₂ reduction[J]. Chemistry-A European Journal, 2019, 25(63): 14258-14266.
- [21] BEYENAL H, CHANG I S, VENKATA M S, *et al.* Microbial fuel cells: Current trends and emerging applications[J]. Bioresource Technology, 2021, 324: 124687.
- [22] CHENG S A, MAO Z Z, SUN Y, *et al.* A novel electrochemical oxidation-methanogenesis system for simultaneously degrading antibiotics and reducing CO₂ to CH₄ with low energy costs[J]. Science of the Total Environment, 2021, 750: 141732.
- [23] LEE S Y, OH Y, LEE S, *et al.* Recent developments and key barriers to microbial CO₂ electrobiorefinery[J]. Bioresource Technology, 2021, 320: 124350.
- [24] LIU C Q, YUAN X, GU Y Y, *et al.* Enhancement of bioelectrochemical CO₂ reduction with a carbon brush electrode *via* direct electron transfer[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2020, 8(30): 11368-11375.
- [25] ANNIE M J, VENKATA M S. Capacitive biocathodes driving electrosynthesis towards enhanced CO₂ reduction for microbial electrosynthesis of fatty acids[J]. Bioresource Technology, 2019, 294: 122181.
- [26] THULLURU L P, GHANGREKAR M M, CHOWDHURY S. Progress and perspectives on microbial electrosynthesis for valorisation of CO₂ into value-added products[J]. Journal of Environmental Management, 2023, 332: 117323.
- [27] SZCZESNY J L, RUFF A, OLIVEIRA A R, *et al.* Electroenzymatic CO₂ fixation using redox polymer/enzyme-modified gas diffusion electrodes[J]. ACS Energy Letters, 2020, 5(1): 321-327.
- [28] CHEN Z P, WANG X H, LIU L C. Electrochemical reduction of carbon dioxide to value added products: The electrocatalyst and microbial electrosynthesis[J]. The Chemical Record, 2018, 19(7): 1272-1282.
- [29] SAKAI K, KITAZUMI Y, SHIRAI O, *et al.* Direct electron transfer-type four-way bioelectrocatalysis of CO₂/formate and NAD⁺/NADH redox couples by tungsten-containing formate dehydrogenase adsorbed on gold nanoparticle embedded mesoporous carbon electrodes modified with 4-mercaptopyridine[J]. Electrochemistry Communications, 2017, 84: 75-79.
- [30] JIANG Y, SU M, ZHANG Y, *et al.* Bioelectrochemical systems for simultaneously production of methane and acetate from carbon dioxide at relatively high rate[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2013, 38(8): 3497-3502.
- [31] MATEOS R, ESCAPA A, SAN-MARTÍN M I, *et al.* Long-term open circuit microbial electrosynthesis system promotes methanogenesis[J]. Journal of Energy Chemistry, 2020, 41: 3-6.
- [32] 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.
- [33] VILLANO M, MONACO G, AULENTA F, *et al.* Electrochemically assisted methane production in a biofilm reactor[J]. Journal of Power Sources, 2011, 196(22): 9467-9472.
- [34] KUMAR B, BRIAN J P, ATLA V, *et al.* New trends in the development of heterogeneous catalysts for electrochemical CO₂ reduction[J]. Catalysis Today, 2016, 270: 19-30.
- [35] IKEYAMA S, KATAGIRI T, AMAO Y. The improvement of formic acid production from CO₂ with visible-light energy and formate dehydrogenase by the function of the viologen derivative with carbamoylmethyl group as an electron carrier[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2018, 358: 362-367.
- [36] BONIN J, MAURIN A, ROBERT M. Molecular catalysis of the electrochemical and photochemical reduction of CO₂ with Fe and Co metal based complexes: Recent advances[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2017, 334: 184-198.
- [37] CORDAS C M, CAMPANIÇO M, BAPTISTA R, *et al.* Direct electrochemical reduction of carbon dioxide by a molybdenum-containing formate dehydrogenase[J]. Journal of Inorganic Biochemistry, 2019, 196: 110694.
- [38] SRIKANTH S, MAESEN M, DOMINGUEZ-BENETTON X, *et al.* Enzymatic electrosynthesis of formate through CO₂ sequestration/reduction in a bioelectrochemical system (BES)[J]. Bioresource Technology, 2014, 165: 350-354.
- [39] YAN L H, LIU G H, LIU J Q, *et al.* Hierarchically porous metal organic framework immobilized formate dehydrogenase for enzyme electrocatalytic CO₂ reduction[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 450: 138164.
- [40] HWANG H, YEON Y J, LEE S, *et al.* Electro-biocatalytic production of formate from carbon dioxide using an oxygen-stable whole cell biocatalyst[J]. Bioresource Technology, 2015, 185: 35-39.
- [41] KIRAN R, YADAV R, SATHE D, *et al.* Halophilic CO₂-fixing microbial community as biocatalyst improves the energy efficiency of the microbial electrosynthesis process[J]. Bioresource Technology, 2023, 371: 128637.
- [42] SHI H L, FU M R, YUAN S W, *et al.* Engineered *Escherichia coli* whole cell-mediated electro-biocatalysis for carbon dioxide to formic acid conversion[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2024, 12(14): 5544-5554.
- [43] BARIN R, BIRIA D, RASHID-NADIMI S, *et al.* Enzymatic CO₂ reduction to formate by formate dehydrogenase from *Candida boidinii* coupling with direct electrochemical regeneration of NADH[J]. Journal of CO₂ Utilization, 2018, 28: 117-125.
- [44] BARIN R, BIRIA D, RASHID-NADIMI S, *et al.* Investigating the enzymatic CO₂ reduction to formate with electrochemical NADH regeneration in batch and semi-continuous operations[J]. Chemical Engineering and Processing, 2019, 140: 78-84.
- [45] ZHANG Z B, VASILIU T, LI F F, *et al.* Novel artificial ionic cofactors for efficient electro-enzymatic conversion of CO₂ to formic acid[J]. Journal of CO₂ Utilization, 2022, 60: 101978.
- [46] AL-TAMREH S A, IBRAHIM M H, EL-NAAS M H, *et al.* Electroreduction of carbon dioxide into formate: A comprehensive review[J]. ChemElectroChem, 2021, 8(17): 3207-3220.