

综论

# 微生物电合成捕获 CO<sub>2</sub> 及高效催化转化研究进展

王 黎<sup>1,2</sup>, 张爱心<sup>1,2</sup>, 张嘉方<sup>1,2</sup>, 胡 宁<sup>1,2</sup>, 白俞何<sup>1,2</sup>, 陆 帅<sup>1,2</sup>

(1. 武汉科技大学 资源与环境工程学院, 湖北 武汉 430081; 2. 环境污染绿色控制与修复技术研究中心, 湖北 武汉 430081)

**摘要:** 微生物电合成 (MES) 为 CO<sub>2</sub> 还原为乙酸盐和其他多碳物提供了一条可持续的生化转化途径, 利用电能驱动微生物固定 CO<sub>2</sub> 具有原料易得、操作条件温和、不含有毒物质、环境可持续性等特点, 为全球碳中和、碳减排带来了新机遇。系统结构、电极材料及运行参数决定了 MES 的可行性和 CO<sub>2</sub> 捕获效率, 其中阴极是 MES 系统的核心, 是 CO<sub>2</sub> 循环利用和生化生产的中心平台。首先, 介绍了基于 MES 系统的 CO<sub>2</sub> 捕获过程; 接着, 从二维材料和三维多孔材料总结了 MES 电极的类型、结构及研究进展; 然后, 综述了 MES 捕获 CO<sub>2</sub> 生物制品, 重点总结了提高 MES 捕获 CO<sub>2</sub> 产物产量、产物及碳链延长的方法; 最后, 提出了 MES 捕获 CO<sub>2</sub> 存在的问题, 对其未来研究方向进行了展望。

**关键词:** 微生物电合成; 碳减排; 胞外电子转移; 代谢原理; 电极材料

中图分类号: X701; TQ426 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2022) 08-1537-09

## Advances in microbial electrosynthesis for CO<sub>2</sub> capture and efficient catalytic conversion

WANG Li<sup>1,2</sup>, ZHANG Aixin<sup>1,2</sup>, ZHANG Jiafang<sup>1,2</sup>, HU Ning<sup>1,2</sup>, BAI Yuhe<sup>1,2</sup>, LU Shuai<sup>1,2</sup>

(1. College of Resource and Environmental Engineering, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, Hubei, China; 2. Research Center of Environmental Pollution Green Control and Remediation Technology, Wuhan 430081, Hubei, China)

**Abstract:** Microbial electrosynthesis (MES) provides a sustainable biochemical transformation path for reduction of CO<sub>2</sub> reduction to acetate and other multi-carbon substances. Microbial CO<sub>2</sub> fixation driven by electric energy, with the characteristics of abundant raw materials, mild operating conditions, no toxic substances and environmental sustainability, brings new opportunities for global carbon neutralization and carbon emission reduction. The feasibility of MES and CO<sub>2</sub> capture efficiency depends on system structure, electrode materials and operation parameters, of which the cathode, the central platform of CO<sub>2</sub> recycling and biochemical production, is the core of MES system. Herein, the CO<sub>2</sub> capture process by MES system was firstly introduced. The type, structure and research progress of MES electrodes made from two-dimensional materials and three-dimensional porous materials were then summarized followed by review on conversion of CO<sub>2</sub> into biological products *via* MES with emphasis on product type, product yield and carbon chain extension. In the end, the existing problems and future direction of CO<sub>2</sub> fixation by MES were discussed.

**Key words:** microbial electrosynthesis; carbon emission reduction; extracellular electron transfer; metabolic principle; electrode materials

在化石燃料短缺和全球碳排放过量的背景下, 不仅可以减少大气中 CO<sub>2</sub> 含量, 还能缓解能源危机, CO<sub>2</sub> 捕获和利用 (CCU) 是一种切实可行的方法, 避免 CO<sub>2</sub> 储存带来的问题。CO<sub>2</sub> 捕获可通过化学、

收稿日期: 2021-12-14; 定用日期: 2022-03-21; DOI: 10.13550/j.jxhg.20211279

基金项目: 国家自然科学基金 (51574185); 湖北省创新重大专项 (2019ACA152)

作者简介: 王 黎 (1960—), 男, 教授, E-mail: Wanglijohn@163.com。

物理或生物过程及其组合实现<sup>[1]</sup>。与化学或物理方法相比,生物捕集 CO<sub>2</sub> 是一种成本效益高、环境友好的方法,通过将 CO<sub>2</sub> 转化为其他有机物来降低排放到大气中的 CO<sub>2</sub> 浓度。包括藻类培养、气体发酵和微生物电合成 (MES) 在内的生物过程已成为利用 CO<sub>2</sub> 生产多碳化合物的重要替代途径<sup>[2]</sup>。作为新型电驱动合成技术, MES 通过使用有效的功能电活性微生物群落作为生物催化剂,在少量能量输入下进行非自发的高效 CO<sub>2</sub> 还原反应,从而合成高附加值产物<sup>[3]</sup>。MES 具有原料易得、操作条件温和、不含有毒物质、环保可持续等优点,是一种捕获和转化 CO<sub>2</sub> 的有效方法,有助于全球碳中和。

近十年来,阴极材料的发展、电活性细菌和微生物的富集以及生产力的提高推动了 MES 的发展。目前,广泛使用的电极材料有碳基、金属基、金属与碳合成材料等,通过增强胞外电子传递、调控胞内合成代谢等手段可提高电子传递效率。然而,就 CO<sub>2</sub> 固定效率和合成产品类型而言,该技术离工业化应用还很远,需要进一步优化 MES 反应器中产品的转化率、产量和纯度。目前,关于放大 CO<sub>2</sub> 还原工艺的研究,如 MES 反应器在工业工厂的集成、反应器设计、产品合成和提纯以及可再生能源的使用还有待开发。

在此,本文对近几年 MES 发展进行了总结,在概述阴极电活性微生物通过吸收胞外电子的分子机制捕获和转化 CO<sub>2</sub> 的基础上,综述了合成有机酸的代谢原理、二维和三维等电极材料使用现状、提高产物产量、产物及碳链延长的方法,根据目前存在的问题对未来 MES 的研究方向进行了展望。

### 1 基于 MES 系统的 CO<sub>2</sub> 捕获过程

典型的生物电化学系统包括两个腔室:阴极腔室和阳极腔室,用质子交换膜 (CEM) 将其隔开 (图 1)。

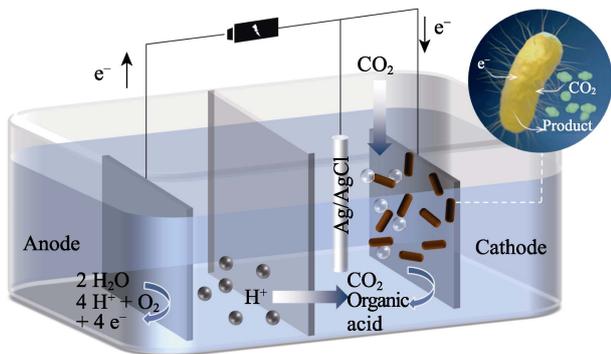
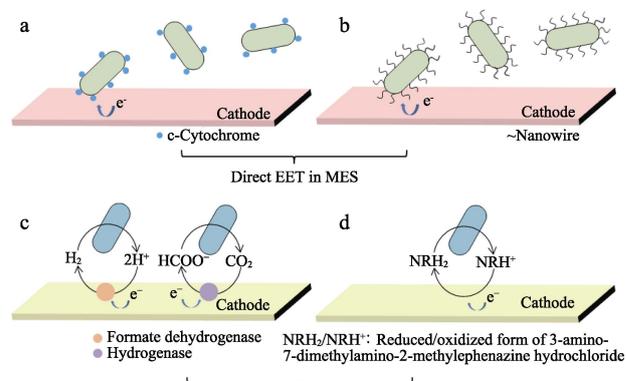


图 1 微生物电合成原理示意图  
Fig. 1 Schematic diagram of microbial electrosynthesis

在外加电压的驱动下,阴极上负载的电活性微生物 (EAM) 直接或间接地从极板上获取来自阳极产生的电子。与大多数微生物形成的体内电化学环境不同, EAM 可以与细胞外固相载体进行双向电子传递和能量传递,这种微生物代谢过程被特别称为“细胞外电子转移 (EET)”<sup>[4]</sup>。通过 EET 以及其他酶促反应,电活性微生物进行还原性乙酰辅酶 A 途径、逆 β-氧化途径等一系列代谢过程,在 MES 中利用 CO<sub>2</sub> 产出高价值产品。

#### 1.1 高效 MES 电子转移机制

从现有的研究上看, EET 速率是 MES 过程能量转换效率的关键影响因素。EET 主要分为直接电子转移和间接电子转移,图 2 列出了细分的 EET 机制。



a—EAM 细胞色素 c 类蛋白直接电子转移; b—EAM 纳米导线直接电子转移; c—H<sub>2</sub>、HCOO<sup>-</sup> 辅助的间接电子转移; d—氧化还原介质辅助的间接电子转移 [以中性红 (NR) 为例], 其中, NRH<sub>2</sub>/NRH<sup>+</sup> 为 NR 的还原/氧化形式

图 2 几种不同的 EET 途径<sup>[19]</sup>  
Fig. 2 Several different EET pathways<sup>[19]</sup>

由图 2 可知,阴极和 EAM 之间通过细菌外膜上的细胞色素 c 类蛋白或纳米导线进行直接电子传递; EAM 利用代谢产生的 H<sub>2</sub>、HCOO<sup>-</sup> 或氧化还原介质进行间接电子转移。这几种电子传递的方式并不是孤立存在的,在不同营养物质存在的情况下,不同的微生物为了适应其生长环境,会采取相应的电子传递方式或者同时采用多种电子传递方式来协同完成。

电子介体是一种具有氧化还原活性的小分子载体,在间接 EET 中起着重要作用。细胞内氧化的电子介体扩散到微生物表面并接受电子被还原,还原的介体再次用作细胞内的呼吸基质。BLANCHET 等<sup>[5]</sup>证明了 MES 在 <-0.41 V 平衡阴极电位 (vs. SHE) 下可以析出 H<sub>2</sub> 作为电子供体来驱动含碳化合物的合成,称为间接或 H<sub>2</sub> 介导的 MES。然而 H<sub>2</sub> 的溶解率较低,产甲烷菌代谢产生的中间体甲酸可以作为 H<sub>2</sub> 替代物在细胞中更高效地转化 CO<sub>2</sub><sup>[6]</sup>。某些人工合成的外源电子介体也可以介导间接电子传递。例

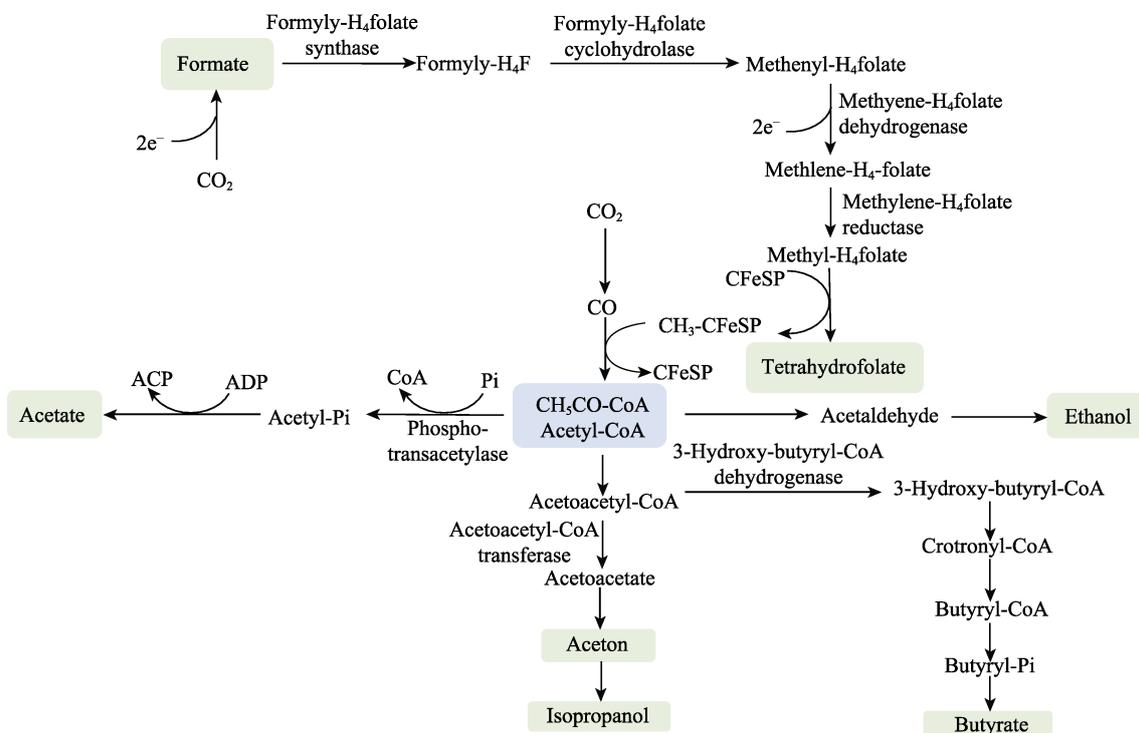
如: 中性红<sup>[7]</sup>、甲基紫精<sup>[8]</sup>、蒽醌-2,6-二磺酸<sup>[9]</sup>和硫堇<sup>[8]</sup>。外源电子介体的使用前景广阔, 但其化学性能不稳定、对微生物的毒性以及难以将其从产品中分离出来<sup>[10]</sup>, 可能会限制其作为 MES 系统中电子“穿梭机”的应用。在电活性微生物的应用中, 生物体需要较低的电能来维持其生长, 阴极电子的直接供给更具可持续性和能源效率。

与间接电子转移相比, 微生物与电极之间的直接电子转移使用较高的平衡阴极电位, 此条件下不易产生富电子载流子。因此, 直接 EET 更具前景和经济效益。有研究使用删除分解代谢和合成代谢氢化酶编码基因的菌株 (*M. maripaludis* MM1284) 直接在 -0.600 V 平衡阴极电位下吸收阴极电子, 证明

了直接电子转移的可能性<sup>[11]</sup>。除了单一菌种, 混合菌种的协同作用也可进行直接电子转移, 如氢营养型和醋酸裂解型产甲烷菌的混合物可以通过直接 EET 将 CO<sub>2</sub> 转化为 CH<sub>4</sub><sup>[12]</sup>。目前, 对于直接电驱动转化的分子机制尚不明确, 有待进一步研究。

## 1.2 电活性微生物还原 CO<sub>2</sub> 代谢过程

图 3、4 展示了 3 种电化学微生物固定 CO<sub>2</sub> 途径。还原性乙酰辅酶 A 途径 (WLP) 是迄今为止确定的 6 种生物固定 CO<sub>2</sub> 途径中的一种特殊途径, 通过 EET 以及其他酶促反应, CO<sub>2</sub> 被还原为乙酰辅酶 A。乙酰辅酶 A 的代谢流向是决定 MES 终产物的关键, 利用调控基因或系统的参数可以控制微生物的代谢, 进而延长碳链, 得到更具价值的产物。



注: ACP 为酰基载体蛋白; ADP 为二磷酸腺苷; CoA 为辅酶 A; Pi 为磷酸基团; CFeSP 为类咕啉铁硫蛋白; CH<sub>3</sub>CO-CoA 为乙酰辅酶 A, 下同。

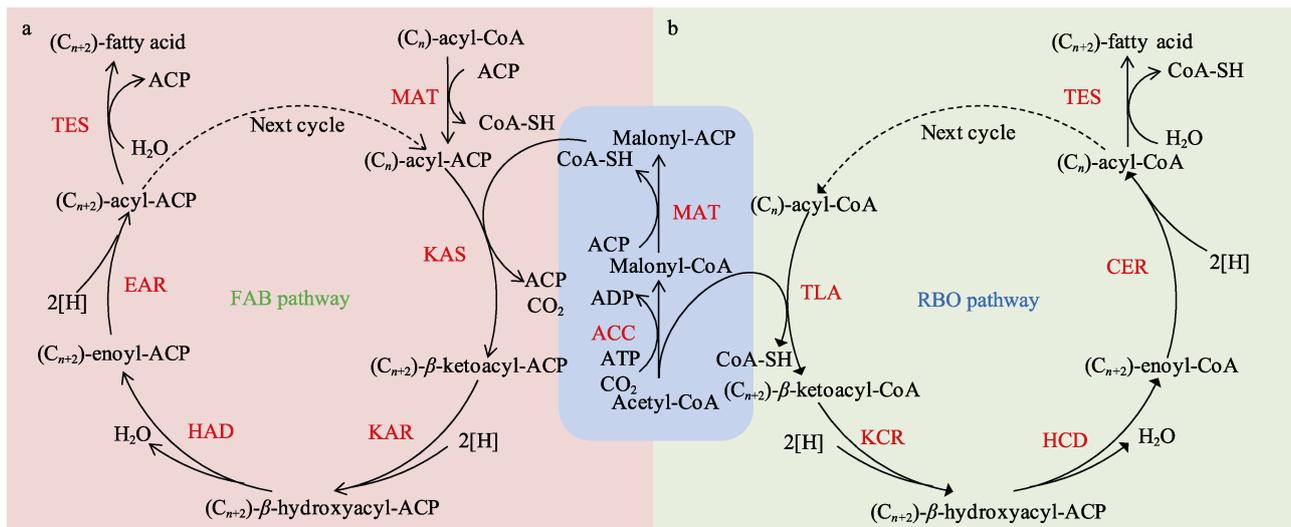
图 3 微生物通过还原性乙酰辅酶 A 途径合成产物代谢原理<sup>[18]</sup>

Fig. 3 Metabolic principle of synthetic products of microorganisms through reductive acetyl CoA pathway<sup>[18]</sup>

以产乙酸菌为例, 在 MES 中产乙酸菌可以利用 WLP 将 CO<sub>2</sub> 还原为醋酸盐, 一般将 H<sub>2</sub> 作为还原剂, 但由于 H<sub>2</sub> 在水中的溶解度较低, 其分压会影响自养微生物与电极间的电子传递过程, 而且 H<sub>2</sub> 价格昂贵, 现有研究者尝试多种方法来制造理想的代谢途径。研究表明, 通过增加气体的溶解度 (如通过降低培养温度<sup>[13]</sup>或调节 CO<sub>2</sub> 分压<sup>[14]</sup>) 可提高系统中的固碳速率和气体转化率。类似地, VALERIA 等<sup>[15]</sup>研究了同样具有 WLP 途径的硫酸盐还原细菌 *Desulfosporosinus orientis* 的电生理学特征, 通过 NaH<sup>13</sup>CO<sub>3</sub> 稳定同位素标记实验证实了乙酸生物电合成的存在。在血清瓶实验中, *D. orientis* 还生成丁

酸盐, 可以证明, 通过进一步优化电活性微生物代谢能力在微生物电合成中可以发挥巨大的潜力。

经过还原性乙酰辅酶 A 途径后, 其产生的乙酰辅酶 A 会进入循环的逆  $\beta$ -氧化 (RBO) 途径。在每个逆  $\beta$ -氧化周期, 乙酰辅酶 A 会偶联其他辅酶 A 衍生物以形成增加两个碳的新的辅酶 A 衍生物<sup>[16]</sup>。有关微生物群碳链延伸研究表明, 合成中链脂肪酸最活跃和关键的途径是脂肪酸生物合成 (FAB) 途径, 而不是逆  $\beta$ -氧化途径。在这项研究中, 乙酸和乙醇序批式供应, 产生 C3、C4、C5 和 C6 的混合物。基于宏基因组和宏转录组分析, HAN 等<sup>[17]</sup>证明, 碳链延伸到正己酸 FAB 途径比 RBO 途径更为活跃。



注：TES 为硫酯酶；EAR 为烯醇型 ACP 还原酶；HAD 为羟酰基 ACP 脱水酶；KAR 为酮酰基 ACP 还原酶；KAS 为酮酰基 ACP 合成酶；MAT 为丙二酰转移酶；ACC 为乙酰辅酶 A 羧化酶；ATP 为三磷酸腺苷；TLA 为硫酯酶；KCR 为酮酰辅酶 A 脱水酶；HCD 为羟酰辅酶 A 脱水酶；CER 为烯醇辅酶 A 还原酶；2[H]为 NADH/NADPH/铁氧还蛋白，下同。

a—脂肪酸合成途径；b—逆  $\beta$ -氧化途径

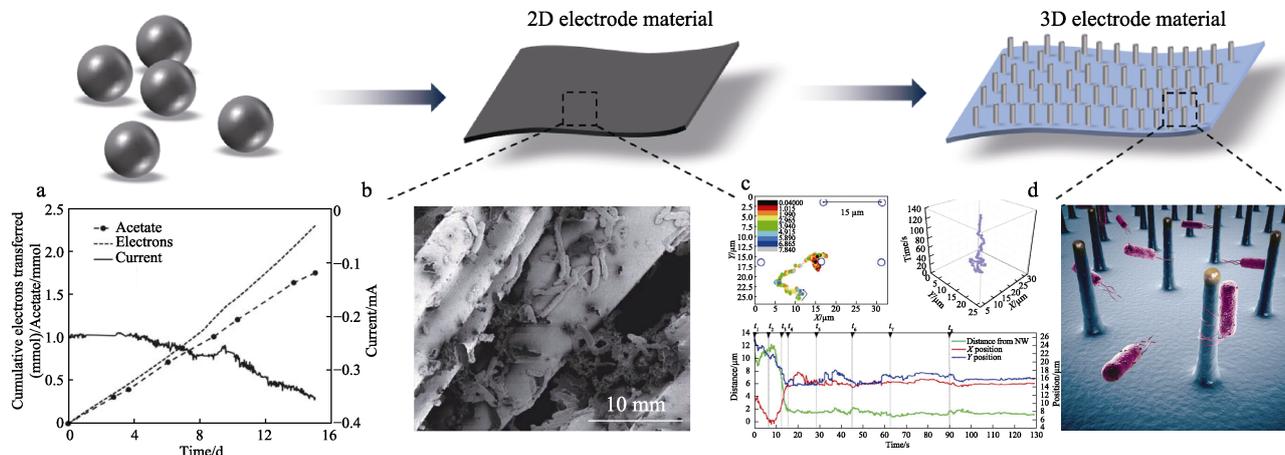
图 4 电化学微生物还原  $\text{CO}_2$  代谢原理<sup>[17]</sup>

Fig. 4 Electrochemical microbial reduction of  $\text{CO}_2$  metabolism<sup>[17]</sup>

## 2 MES 电极材料

MES 系统结构、电极材料及运行参数决定电合成可行性和  $\text{CO}_2$  捕获效率，其中阴极是 MES 系统的核心，是  $\text{CO}_2$  循环利用和生化生产的中心平

台。阴极材料的选择决定了电化学活性和生物相容性。近年来，研究者研发了多种成本低、导电性优良、析氢性能强、比表面积大、生物相容性高和化学稳定的阴极<sup>[19]</sup>。根据结构类型，MES 阴极可分为二维材料和三维多孔材料（图 5）。



a—乙酸产量随电流和时间的变化；b—碳布上卵形链球菌的共焦扫描激光显微图像<sup>[21]</sup>；c—MR-1 细菌在纳米线（NW）阵列上的运动轨迹；d—MR-1 细菌在 3D 材料上的运动模型<sup>[27]</sup>

图 5 二维电极与三维电极

Fig. 5 Two-dimensional electrode and three-dimensional electrode

### 2.1 二维（2D）材料

碳质材料具有高比表面积，其多孔结构可以为微生物提供足够的附着空间，并且由于碳原子电子分布非常稳定，其具有良好的化学稳定性。NEVIN 等<sup>[20]</sup>首次通过使用带负电荷的固态石墨块阴极作为电子供体源来直接还原  $\text{CO}_2$ ，此后，几种不同结构和类型的碳电极，如棒、块、布、板、活性炭，气体扩散活性炭、颗粒、纤维棒、毡和网状玻璃碳

(RVC)通常用作 MES 系统的阴极。石墨作为一种广泛使用的阴极材料，主要有块、棒、板、颗粒的形式，有较好的导电性、低残余电流、易于修饰、可回收利用、可重复使用和高生物相容性。与石墨电极相比，碳板、碳布等其他二维（2D）碳材料由于具有更好的导电性、化学稳定性、重量轻、柔韧性和更高的孔隙率而得到广泛应用。ZHANG 等<sup>[21]</sup>将简单、灵活且易于进一步表面改性的碳布用于

MES 系统。然而, 这种平面二维电极仍有一些缺点, 如低反应比表面积、低电催化活性、高内阻, 高活化过电位, 在电极表面快速形成钝化层, 从而限制了其在 MES 系统中的应用。

## 2.2 三维 (3D) 多孔材料

### 2.2.1 大孔径电极

碳毡和碳纤维棒电极是 MES 系统的代表性三维 (3D) 大孔径材料。这些电极的三维拓扑结构为生物质的生长提供了大的反应比表面积, 并降低了传质限制。此外, 具有三维大孔径结构的电极能进一步灵活修饰, 它们的催化反应位点可直接或间接地提高电子交换效率。例如: ARYAL 等<sup>[10]</sup>研发了一种 3D 石墨烯修饰的碳毡复合阴极, 这种电极具有比未处理碳毡更快的电子转移速率和更高的比表面积, 能够将 CO<sub>2</sub> 电合成乙酸的速率提 6.8 倍。JOURDIN 等<sup>[22]</sup>利用化学气相沉积方法开发了纳米网 RVC 阴极, 结果表明, 与未改性的碳板电极相比, 醋酸盐的产量提高了 33.3 倍。改性的纳米网 RVC 具有高的比表面积, 研究人员利用电沉积方法进一步开发了碳纳米管修饰的 RVC 电极 (EPD-3D), 该系统具有丰富且稳定的产酸微生物群落, 可高效合成乙酸<sup>[23]</sup>。他们使用相同的技术——将多壁碳纳米管 (MWCNTs) 进一步修饰 RVC, 0.6 mm 高度开放的大孔 RVC 产生了迄今为止最高的 1330 g/(m<sup>2</sup>·d) 醋酸盐产量, 在生物膜形成的高比表面积可用性和生物阴极与膜之间的高效传质之间实现了良好的平衡<sup>[24]</sup>。

复合电极如活性炭 VITO-CoRE® 电极和气体扩散电极 (GDEs) 也具有发展潜力<sup>[25-26]</sup>。多孔复合活性炭气体扩散电极提供了理想的三相界面 (气-液-固), 是由疏水气体扩散层、电流收集器和细菌合成化学物质的催化剂层组成。与传统的气体喷射系统相比, 这种 GDE 的使用使 MES 中 CO<sub>2</sub> 向生物催化剂的转移得到了改进和控制, 传质系数 ( $k_1 a$ ) 是喷射系统的两倍。

### 2.2.2 新型微孔电极

金属有机骨架 (MOFs) 是近年来发展起来的一种新型微孔材料, 具有永久性孔隙率和功能性连接体。MOFs 的潜在应用包括气体储存和分离、CO<sub>2</sub> 催化转化等传统领域<sup>[28]</sup>。由于键角、连接体扭曲和团簇变形, MOFs 通常具有柔性框架, 可进行表面修饰或功能化, 并且开放的金属位点, 如 Mn、Fe、Co 可用于 CO<sub>2</sub> 吸附和催化。在 MES 中整合 MOFs 用于微生物电化学 CCU 的一种实用方法是制造多孔中空纤维膜阴极, 在其内表面或外表面生长连续稳定的 MOFs<sup>[29]</sup>。在多孔中空纤维膜阴极外层沉积 MOFs 膜吸附 CO<sub>2</sub>, 可以增加非生物与生物界面的 CO<sub>2</sub> 浓度, 从而提高细菌生长转化的 CO<sub>2</sub> 利用率。

大多数涂覆在导电基底表面的材料显示出非常高的 CO<sub>2</sub> 回收选择性和电化学系统中催化位点的高表面覆盖率, 这些用于 CO<sub>2</sub> 还原的电化学系统通常比 MES 系统具有更低的法拉第效率<sup>[30]</sup>。沸石是一种微孔铝硅酸盐材料, 是应用最广泛的吸附 CO<sub>2</sub> 的分子筛, 其应用基本上与范德华力有关。即使在低压气体下, 沸石也具有可逆性、高 CO<sub>2</sub> 吸收能力、选择性和热稳定性<sup>[31]</sup>, 研究者已测试了沸石从 N<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub> 高选择性和高效分离 CO<sub>2</sub> 的能力<sup>[32]</sup>, 温和的吸附条件 (293~338 K)<sup>[33]</sup>也证明在 MES 中 CO<sub>2</sub> 的吸附和回收具有很大的应用潜力。

MES 开发高效电极的传统思路主要集中在电极类型和结构上, 忽略了发生在非生物-生物界面上的重要原理, 如电极形貌和材料如何诱导微生物的分子变化, 以及阴极-细胞和细胞-细胞界面上发生的电子转移机制, 而它们是所有相关产物形成的反应驱动力。因此, 要合理设计更高效、更有效的 MES 阴极, 需要深入了解阴极表面性质和材料对微生物代谢的作用以及阴极电子转移的机理, 目前, 在微生物电化学系统领域, 这一关键信息还有待深入研究。

## 3 MES 捕获 CO<sub>2</sub> 生物制品

MES 的产物主要为短链脂肪酸 (SCFAs), 随着技术的进步, 由短链脂肪酸升级为中链脂肪酸 (MCFAs) 已引起广泛的关注。研究表明, 通过基因调控的手段或者调控系统的参数也能强化电活性菌的 EET 速率, 改变微生物代谢方式以延长碳链, 有望获得比传统有机废弃物厌氧发酵途经更高的能量效率。

### 3.1 C1 产物

在 MES 研究中, 使用纯培养物或混合培养物观察到各种 C1 化学物质, 例如甲烷、甲酸和甲醇。在这些 C1 化合物中, 甲烷是生物电化学系统 (BES) 研究中报道最广泛的产物之一。产甲烷菌能够在外部电源的帮助下通过直接或间接的电子转移途径在阴极催化合成甲烷, 为了提高混合培养生物阴极中 CO<sub>2</sub> 转化产生 CH<sub>4</sub> 的速率, YANG 等<sup>[34]</sup>引入了中性红和葱醌-2,6-二磺酸盐, 增强微生物细胞外电子转移和降低内阻, 使生物阴极 CH<sub>4</sub> 的生成速率分别比未改变的阴极高 5.8 倍和 3.5 倍。为了将 MES 从实验室规模转化为中试规模, ENZMAN 等<sup>[35]</sup>开发了一种基于类似海洋产甲烷球菌的 50 L 放大反应器, 这是迄今为止报道的最大的纯培养生物电化学实验, 实现了最高的甲烷总产量 11.7 mmol/d。此研究为生物电化学体系在未来的实际和大规模应用奠定了理论基础和潜力。此外, 研究者利用 *Shewanella oneidensis* MR-1 全细胞生物催化剂和强大的电子转移系统从 CO<sub>2</sub> 合成甲酸<sup>[36]</sup>, 含有甲醇脱氢酶、甲醛

脱氢酶或甲酸脱氢酶的甲烷氧化细菌能够在温和条件下使用酶的顺序固定化进行多酶生物转化,将 CO<sub>2</sub> 转化为甲酸盐、甲醛和甲醇<sup>[37-38]</sup>。

### 3.2 C<sub>2</sub> 产物

乙酸是 MES 的主要 C<sub>2</sub> 产品,除此之外还有乙醇、乙烯、乙二酸等。微调 pH、氢分压和无机碳浓度等操作条件,可以选择性生产目标化合物。大多数 MES 研究集中在修饰电极材料方面,迄今为止,乙酸最高产量为 790 g/(m<sup>2</sup>·d),使用三维大孔阴极,远超未改性碳基电极的产量<sup>[39-40]</sup>。TIAN 等<sup>[41]</sup>利用钙钛矿基多功能阴极显著增加了 CO<sub>2</sub> 吸收和系统制氢效率,乙酸产量达(0.24±0.01) g/(L·d)。研究表明,当高氢分压与低 pH 结合时,可促进乙酸生产速率以及溶剂生成<sup>[42]</sup>,高浓度溶解的 CO<sub>2</sub> 也会促进醋酸生产选择性<sup>[43]</sup>。乙醇和二甲醚是彼此的异构体,两者都可以用作清洁燃料。SRIKANTH 等<sup>[44]</sup>应用气体扩散电极提高 MES 中 CO<sub>2</sub> 的生物利用度,在 90 d 乙醇的内累积质量浓度为 21 g/L,总库仑效率为 49%,其中乙醇占总有机物产量的 45%。基因调控也同样可提高 C<sub>2</sub> 化合物的产量,CHENG 等<sup>[45]</sup>将乙醛铁氧还蛋白氧化还原酶(AOR)、乙醇脱氢酶(ADH)、铁氧还蛋白 NAD<sup>+</sup>还原酶(FNR)过表达于缺乏代谢途径工具的微生物 *Clostridium carboxidivorans*,改造完成的 *Clostridium acetobutylicum* ATCC 824 通过过表达使乙醇产量提高 50%。

### 3.3 C<sub>3</sub> 产物

在 MES 中利用 CO<sub>2</sub> 作为底物可生产各种 C<sub>3</sub> 化学品,如丙酸盐,丙酸盐可进一步转化为普通三醇,如丙醇、异丙醇和甘油。MA 等<sup>[46]</sup>利用异源 L-苏氨酸脱氢酶、渗透酶和酰基辅酶 A 硫代酯酶的染色体掺入,使之在细菌体内表达,实现了 0.6 g/(L·h)的高纯度丙酸生产,没有明显的副产物。在 MES 中,丙酸在脱氢酶的催化下通过阴极电极表面的微生物代谢途径还原得到丙醇。ARENDS 等<sup>[43]</sup>首次报道使用混合培养物从 CO<sub>2</sub> 中稳定地生产异丙醇,产量为(1.17±0.34) g/(m<sup>2</sup>·d),扩大了生物电化学产品的范围,并为 MES 中的异构醇生产开辟了可能性。除上述产品外,乳酸(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>)也是高价值 C<sub>3</sub> 有机化

合物,由通过 Krebs 循环的 CO<sub>2</sub> 还原中间产物生成,WU 等<sup>[52]</sup>以非电活性模式微生物大肠杆菌为研究对象,使之成为电活性菌。当 MES 系统通电时,发酵产物光谱显著地向更窄的一端移动。乳酸和乙醇的物质的量比显著提高,同时氧化产物乙酸盐的比例降低,乳酸产量增加了 2.2 倍。

### 3.4 C<sub>4</sub> 及其他产物

近几年, MES 的产品范围已从乙酸扩展到更有价值的化合物,即丁酸盐和己酸盐两种主要产品。GANIGUE 等<sup>[47]</sup>首次在 MES 中利用 CO<sub>2</sub> 生产丁酸盐,生产量为 0.04 g/(L·d)。随后, VILANOVA 等<sup>[48]</sup>通过在 pH≈5 和 H<sub>2</sub> 分压>1.01×10<sup>5</sup> Pa 的条件下使反应器选择性生产,得到最大产量达到 0.16 g/(L·d)的丁酸盐。以 CO<sub>2</sub> 作为唯一的碳源, CHEN 等<sup>[49]</sup>使用纯培养物和代谢工程工具得到 3-羟基丁酸盐。然而,有研究者发现来自不同来源的混合培养物已显示出从 MES 中的 CO<sub>2</sub> 产生多达六条碳链的羧酸和醇的潜力<sup>[50]</sup>。低 pH (<5.5) 可促进溶剂生成,而接近中性的 pH 更有利于通过链延伸形成丁酸和己酸。基于这一观察结果, VASSILEV 等<sup>[51]</sup>提出了一种双生物阴极安排,在一个腔室中设定 6.9 为最佳 pH 以促进乙酸生成和碳链延伸,并在第二个腔室中设定 4.9 的 pH 以促进溶剂生成。在生物强化方面,STEINBUSCH 等<sup>[8]</sup>在添加甲基紫精作为氧化还原穿梭剂的情况下,将乙酸盐转化为乙醇、丙酸盐和正丁酸盐。WU 等<sup>[52]</sup>以非电活性模式微生物大肠杆菌为研究对象,引入 *S. oneidensis* 电子转移途径模型:c-型外膜细胞色素(MtrC)、周质 c-型细胞色素(MtrA)、非血红素外膜 β-通道蛋白(MtrB)和内膜相关醌氧化酶(CymA)等,使之成为电活性菌——*E. coli* T110 (pMtrABC, pFccA-CymA)。该研究以中性红为电子载体,利用 *E. coli* T110 从葡萄糖和 CO<sub>2</sub> 中通过微生物电合成生成了琥珀酸,大多数琥珀酸盐的生产都是由基因工程细菌(如工程大肠杆菌)或代谢工程细菌(如 I 型甲基单胞菌 DH-1)进行的。

表 1 列出了采用不同阴极材料映射的不同系统产物、总库仑效率、生产量。由表 1 可以看出,乙酸仍是最主要及生产量最高的产品, MES 特异性生产 MCFAs 有效策略还有待开发。

表 1 MES 产物与系统概况<sup>[72]</sup>  
Table 1 MES products and system overview<sup>[72]</sup>

碳链长	产物	阴极材料	阴极电势/V	功能微生物	总库仑效率/%	产量	参考文献
C1	甲烷	碳化椰子壳	-1.0 和 -0.7	嗜热菌	—	340 mmol/(m <sup>3</sup> ·d)	[42]
		碳毡	-1.5 和 -0.8	产氢产甲烷菌	64.30%±4.83%	—	[34]
		石墨棒	-0.7	<i>Methanococcus maripaludis</i>	58.9%±0.8%	(8.8±0.5) mmol/(m <sup>2</sup> ·d)	[71]
甲酸	—	铜板	-0.75	<i>Shewanella oneidensis</i> MR-1	—	0.59 mmol/h	[36]
		纤维碳布	-0.4	<i>Thermophilic Moorella</i>	65%	63.2 mmol/(m <sup>2</sup> ·d)	[37]
甲醇	—	—	—	多种催化酶	—	—	[38]

续表 1

碳链长	产物	阴极材料	阴极电势/V	功能微生物	总库仑效率/%	生产量	参考文献
C2	乙酸	碳布纤维	-0.4	<i>Thermophilic Moorella</i>	65%	58.2 mmol/(m <sup>2</sup> ·d)	[37]
		网状玻璃泡沫碳	—	产乙酸菌	35%	0.78 g/(L·h)	[55]
		碳毡	-0.6	混菌	63%	1.06 g/(L·d)	[56]
		石磨棒、石墨毡	-1.0	厌氧污泥	—	35.89 g/(m <sup>2</sup> ·d)	[57]
	乙醇	—	—	工程酿酒酵母	—	1.46 g/(L·h)	[58]
		气体扩散电极	-2.01	混菌	49%	8.46 g/(m <sup>2</sup> ·d)	[44]
乙烯	铜单晶	-0.99	—	—	—	[59]	
C3	丙酸盐	—	—	<i>Pseudomonas putida</i>	—	0.6 g/(L·h)	[46]
	丙醇	碳基电极	—	混合硫还原菌	—	0.4 mmol/(L·d)	[60]
	异丙醇	碳毡	-1.35 ± 0.04	产乙酸菌	34%±19%	(1.17±0.34) g/(m <sup>2</sup> ·d)	[43]
	乳酸菌	—	—	<i>Escherichia coli</i>	—	2.5 g/(L·h)	[61]
	丙三醇	不锈钢	-0.6 和 -0.4	<i>Geobacter sulfurreducens</i>	—	(6.0~9.0) mmol/d	[70]
C4	丁酸盐	碳毡	-1.35 ± 0.04	产乙酸菌	35%±12%	(1.9±0.6) g/(m <sup>2</sup> ·d)	[43]
		固态电极	—	混菌	58.9%	0.54 g/(L·d)	[62]
		碳毡	-0.85	混菌	69.8%±2.8%	(3.3±0.2) g/(L·d)	[63]
		碳纤维布	-0.65	<i>Caboxidotrophic</i>	32%	1.82 mmol/d	[47]
	异丁酸	石墨毡	-0.7	混合厌氧菌	—	0.63 mmol/d	[64]
	丁醇	碳粉石墨板	-0.795	混合厌氧菌	84.87%	2 g/(L·d)	[65]
>C4	琥珀酸	—	—	<i>Escherichia coli</i>	—	1.3 g/(L·h)	[66]
		—	—	I 型甲基单细胞菌 DH-1	—	134 mg/L	[67]
		纤维碳布	-0.65	<i>Escherichia coli</i>	50.70%	1.10 mol/mol 葡萄糖	[52]
	戊酸盐	纤维碳布	—	活性污泥	109%	1324 mg/L	[68]
		碳毡	-0.85	混菌	69.8%±2.8%	(2.0±0.1) g/(L·d)	[63]
	己酸盐	石墨毡	-0.9	厌氧菌	45%	739 mg/L	[69]
	辛酸盐	石墨毡	-0.9	厌氧菌	45%	36 mg/L	[53]
异戊醇	—	—	<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	—	2.1 mg/L	[54]	

注：“—”代表文献未涉及。

## 4 结束语与展望

从能源生产和消费的线性模式过渡到循环生物经济是维持未来环境可持续性的关键, MES 平台可以将可再生电力用于 CO<sub>2</sub> 循环利用和精细化学品生产, 显示了利用电活性菌作为生物催化剂从 CO<sub>2</sub> 中电驱动生物生产短链和中链脂肪酸的前景, 有潜力取代以化石燃料为基础的能源结构, 对于中国实现碳达峰、碳中和, 发展循环经济, 提高碳的利用效率具有重要意义, 可促进生态文明建设整体布局 and 高质量发展。但由于其自身的局限性, 就 CO<sub>2</sub> 固定效率和合成产品类型而言, 该技术离工业化应用尚远, 目前还有诸多需要突破的挑战:

(1) EET 速率还有很大的提升空间, 微生物催化电子从带电材料流向电活性生物的机理信息尚不明晰, 需要对电活性微生物电子转移代谢原理更进一步的研究所。

(2) 目前, MES 的主要产物还是价值较低的乙

酸等, 催化转化 C1 废气并耦合二次发酵产生 MCFAs 是使 MES 成为一种高效、环保和多用途的生产策略的关键。

(3) MES 产品的下游加工, 包括提取、分馏、浓缩和纯化, 可占生产成本的 60%以上, 亟需针对 MES 研发经济高效的提取和分离方法以实现生物基化学品大规模生产。

(4) 实验室规模的 MES 反应器一般在 N<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub> 混合气体进料条件下运行, 但工业废气成分复杂, 在实际应用中由于硫化物、氮化物的生物毒性, 一套完整的工业化路线还有待开发。

### 参考文献:

- [1] ANWAR M N, FAYYAZ A, SOHAIL N F, *et al.* CO<sub>2</sub> utilization: Turning greenhouse gas into fuels and valuable products[J]. *Journal of Environmental Management*, 2020, 260: 110059.
- [2] KONDAVEETI S, REESH I, GUNDA M, *et al.* Advanced routes of biological and bio-electrocatalytic carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) mitigation toward carbon neutrality[J]. *Frontiers in Energy Research*, 2020, 8: 94.
- [3] CHRISTODOULOU X, OKOROAFOR T, PARRY S, *et al.* Corrigendum to "the use of carbon dioxide in microbial

- electrosynthesis: Advancements, sustainability and economic feasibility[J]. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 2017, 22: 390-399.
- [4] KARTHIKEYAN R, WANG B, XUAN J, *et al.* Interfacial electron transfer and bioelectrocatalysis of carbonized plant material as effective anode of microbial fuel cell[J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 157: 314-323.
- [5] BLANCHET E, DUQUENNE F, RAFRAF Y, *et al.* Importance of the hydrogen route in up-scaling electrosynthesis for microbial CO<sub>2</sub> reduction[J]. *Energy & Environmental Science: EES*, 2015, 8(12): 3731-3744.
- [6] 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.
- [7] HARRINGTON T D, TRAN V N, MOHAMED A, *et al.* The mechanism of neutral red-mediated microbial electrosynthesis in *Escherichia coli*: Menaquinone reduction[J]. *Bioresour Technol*, 2015, 192: 689-695.
- [8] STEINBUSCH K J J, HAMELERS H V M, SCHAAP J D, *et al.* Bioelectrochemical ethanol production through mediated acetate reduction by mixed cultures[J]. *Environ Sci Technol*, 2010, 44: 513-517.
- [9] THRASH J C, VANTRUMP J I, WEBER K A, *et al.* Electrochemical stimulation of microbial perchlorate reduction[J]. *Environ Sci Technol*, 2007, 41: 1740-1746.
- [10] 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.
- [11] LOHNER S T, DEUTZMANN J S, LOGAN B E, *et al.* Hydrogenase-independent uptake and metabolism of electrons by the archaeon *Methanococcus maripaludis*[J]. *The ISME Journal*, 2014, 8(8): 1673-1681.
- [12] YAMADA C, KATO S, UENO Y, *et al.* Conductive iron oxides accelerate thermophilic methanogenesis from acetate and propionate[J]. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 2015, 119(6): 678-682.
- [13] CAVALCANE W D A, LEITAO R C, GEHRING T A, *et al.* Anaerobic fermentation for *n*-caproic acid production: A review[J]. *Process Biochemistry*, 2017, 54: 106-119.
- [14] ROGHAIR M, HOOGSTAD T, STRIK D, *et al.* Controlling ethanol use in chain elongation by CO<sub>2</sub> loading rate[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(3): 1496-1505.
- [15] VALERIA A, ANNIKA L, BETTINA B, *et al.* Electrophysiology of the facultative autotrophic bacterium *Desulfosporosinus orientis*[J]. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, 2020, 8: 457.
- [16] WU Q L, BAO X, GUO W Q, *et al.* Medium chain carboxylic acids production from waste biomass: Current advances and perspectives[J]. *Biotechnology Advances*, 2019, 37(5): 599-615.
- [17] HAN W H, HE P J, SHAO L M, *et al.* Metabolic interactions of a chain elongation microbiome[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2018, 84(22): e01614.
- [18] ZHOU L, JIN Y Q, WU X, *et al.* Advances in microbial electrosynthesis for CO<sub>2</sub> conversion boosted by bioengineering[J]. *Journal of Microbiology*, 2019, 39(3): 95-104.
- [19] ARYAL N, AMMAM F, PATIL S A, *et al.* An overview of cathode materials for microbial electrosynthesis of chemicals from carbon dioxide[J]. *Green Chemistry*, 2017, 19(24): 5748-5760.
- [20] 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.
- [21] ZHANG T, NIE H, BAIN T S, *et al.* Improved cathode materials for microbial electrosynthesis[J]. *Energy & Environmental Science: EES*, 2013, 6(1): 217-224.
- [22] 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: 13093-13102.
- [23] 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.
- [24] JOURDIN L, YANG L U, FLEXER V, *et al.* Biologically induced hydrogen production drives high rate/high efficiency microbial electrosynthesis of acetate from carbon dioxide[J]. *ChemElectroChem*, 2016, 3: 581-591.
- [25] MOHANAKRISHNA G, SEELAM J S, VANBROEKHOVEN K, *et al.* An enriched electroactive homoacetogenic biocathode for the microbial electrosynthesis of acetate through carbon dioxide reduction[J]. *Faraday Discussions*, 2015, 183: 445-462.
- [26] 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.
- [27] JEONG H E, KIM I, KARAM P, *et al.* Bacterial recognition of silicon nanowire arrays[J]. *Nano Letters*, 2013, 13(6): 2864-2869.
- [28] LI P Z, WANG X J, LIU J, *et al.* A triazole-containing metal-organic framework as a highly effective and substrate size-dependent catalyst for CO<sub>2</sub> conversion[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(7): 2142-2145.
- [29] BROWN A J, BRUNELLI N A, EUM K, *et al.* Interfacial microfluidic processing of metal-organic framework hollow fiber membranes[J]. *Science*, 2014, 345(6192): 72-75.
- [30] MAHMOOD A, GUO W H, TABASSUM H, *et al.* Metal-organic framework-based nanomaterials for electrocatalysis[J]. *Advanced Energy Materials*, 2016, 6(17): 1600423.
- [31] SCHROTT G D, ORDONEZ M V, ROBUSCHI L, *et al.* Physiological stratification in electricity-producing biofilms of geobacter sulfurreducens[J]. *ChemSusChem*, 2014, 7(2): 598-603.
- [32] WU L, LIU J Q, HUA S, *et al.* Capture CO<sub>2</sub> from N<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> by zeolite L with different crystal morphology[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2021, 316(4): 110956.
- [33] DAVARPANAH E, ARMANDI M, HERNANDEZ S, *et al.* CO<sub>2</sub> capture on natural zeolite clinoptilolite: Effect of temperature and role of the adsorption sites[J]. *Journal of Environmental Management*, 2020, 275: 111229.
- [34] YANG H Y, WANG Y X, HE C S, *et al.* Redox mediator-modified biocathode enables highly efficient microbial electro-synthesis of methane from carbon dioxide[J]. *Applied Energy*, 2020, 274: 115292.
- [35] ENZMAN F, HOLTMAN D. Rational scale-up of a methane producing bioelectrochemical reactor to 50 L pilot scale[J]. *Chemical Engineering Science*, 2019, 207: 1148-1158.
- [36] LE Q A T, KIM H G, KIM Y H. Electrochemical synthesis of formic acid from CO<sub>2</sub> catalyzed by *Shewanella oneidensis* MR-1 whole-cell biocatalyst[J]. *Enzyme and Microbial Technology*, 2018, 116: 1-5.
- [37] YU L P, YUAN Y, TANG J H, *et al.* Thermophilic *Moorella thermoautotrophica*-immobilized cathode enhanced microbial electrosynthesis of acetate and formate from CO<sub>2</sub>[J]. *Bioelectrochemistry*, 2017, 117: 23-28.
- [38] LUO J Q, MEYER A S, MATEIU R V, *et al.* Cascade catalysis in membranes with enzyme immobilization for multi-enzymatic conversion of CO<sub>2</sub> to methanol[J]. *New Biotechnology*, 2015, 32(3): 319-327.
- [39] JOURDIN L, FREGUIA S, FLEXER V, *et al.* Bringing high-rate, CO<sub>2</sub>-based microbial electrosynthesis closer to practical implementation through improved electrode design and operating conditions[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(4): 1982-1989.
- [40] 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 CO<sub>2</sub> up to caproate at high current density[J]. *Frontiers in Energy Research*, 2018, 6: 7-22.
- [41] 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.
- [42] BLASCOGOMEZ R, RAMIOPUJOL P S, BANERAS L, *et al.* Unravelling the factors that influence the bio-electrorecycling of carbon dioxide towards biofuels[J]. *Green Chemistry*, 2019, 21(3): 684-691.
- [43] ARENDS J B A, PATIL S A, ROUME H, *et al.* Continuous long-term electricity-driven bioproduction of carboxylates and isopropanol from CO<sub>2</sub> with a mixed microbial community[J]. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 2017, 20: 141-149.
- [44] SRIKANTH S, SINGH D, VANBROEKHVEN K, *et al.* Electro-biocatalytic conversion of carbon dioxide to alcohols using gas diffusion electrode[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 265: 45-51.
- [45] CHENG C, LI W M, LIN M, *et al.* Metabolic engineering of *Clostridium carboxidivorans* for enhanced ethanol and butanol production from syngas and glucose[J]. *Bioresource Technology*, 2019, 284: 415-423.
- [46] MA C, MU Q X, WANG L, *et al.* Bio-production of high-purity propionate by engineering L-threonine degradation pathway in *Pseudomonas putida*[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2020, 104(12): 5303-5313.
- [47] GANIGUE R, PUIG S, BATLLEV P, *et al.* Microbial electrosynthesis of butyrate from carbon dioxide[J]. *Chemical Communications*, 2015, 51(15): 3235-3238.
- [48] VILANOVA P B, GANIGUE R, PUJOL S R, *et al.* Microbial electrosynthesis of butyrate from carbon dioxide: Production and extraction[J]. *Bioelectrochemistry*, 2017, 117: 57-64.
- [49] CHEN X L, CAO Y X, LI F, *et al.* Enzyme-assisted, microbial electrosynthesis of poly(3-hydroxybutyrate) via CO<sub>2</sub> bioreduction by engineered *Ralstonia eutropha*[J]. *ACS Catalysis*, 2018, 8(5): 4429-4437.
- [50] VASSILEV I, HERNANDEZ P A, BATLLEV P, *et al.* Microbial electrosynthesis of isobutyric, butyric, caproic acids, and corresponding alcohols from carbon dioxide[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(7): 8485-8493.
- [51] VASSILEV I, KRACKE F, FREGUIA S, *et al.* Microbial electrosynthesis system with dual biocathode arrangement for simultaneous acetogenesis, solventogenesis and carbon chain elongation[J]. *Chemical Communications*, 2019, 55(30): 4351-4354.
- [52] WU Z Q, WANG J S, LIU J, *et al.* Engineering an electroactive *Escherichia coli* for the microbial electrosynthesis of succinate from glucose and CO<sub>2</sub>[J]. *BioMed Central*, 2019, 18(1): 132-142.
- [53] LEE S Y, OH Y K, LEE S, *et al.* Recent developments and key barriers to microbial CO<sub>2</sub> electrorefinery[J]. *Bioresource Technology*, 2021, 320: 124350.
- [54] TEO W S, LING H, YU A Q, *et al.* Metabolic engineering of *Saccharomyces cerevisiae* for production of fatty acid short- and branched-chain alkyl esters biodiesel[J]. *Biotechnology for Biofuels*, 2015, 8(1): 146-156.
- [55] LABELLE E V, MAY H D. Energy efficiency and productivity enhancement of microbial electrosynthesis of acetate[J]. *Frontiers in Microbiology*, 2017, 8: 756.
- [56] BATLLEVILANOVA P, PUIG S, GONZALEZOLMOS R, *et al.* Continuous acetate production through microbial electrosynthesis from CO<sub>2</sub> with microbial mixed culture[J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2016, 91(4): 921-927.
- [57] ROJAS M P A, MATEOS R, SOTRES A, *et al.* Microbial electrosynthesis (MES) from CO<sub>2</sub> is resilient to fluctuations in renewable energy supply[J]. *Energy Conversion and Management*, 2018, 177: 272-279.
- [58] LI Y J, WANG M M, CHEN Y W, *et al.* Engineered yeast with a CO<sub>2</sub>-fixation pathway to improve the bio-ethanol production from xylose-mixed sugars[J]. *Scientific Reports*, 2017, 7(1): 43875.
- [59] CHEN C S, HANDOKO A D, WAN J H, *et al.* Stable and selective electrochemical reduction of carbon dioxide to ethylene on copper mesocrystals[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2015, 5(1): 161-168.
- [60] SHARMA M, ARYL N, SARMA P, *et al.* Bioelectrocatalyzed reduction of acetic and butyric acids via direct electron transfer using a mixed culture of sulfate-reducers drives electrosynthesis of alcohols and acetone[J]. *Chemical Communication*, 2013, 49(58): 6495-6497.
- [61] MOHAN S V, MODESTRA J A, AMULYA K, *et al.* A circular bioeconomy with biobased products from CO<sub>2</sub> sequestration[J]. *Trends in Biotechnology*, 2016, 34(6): 506-519.
- [62] RAES S M T, JOURDIN L, BUISMAN C J N, *et al.* Continuous long-term bioelectrochemical chain elongation to butyrate[J]. *Chemelectrochem*, 2017, 4(2): 386-395.
- [63] JOURDIN L, WINKELHORS M, RAWLS B, *et al.* Enhanced selectivity to butyrate and caproate above acetate in continuous bioelectrochemical chain elongation from CO<sub>2</sub>: Steering with CO<sub>2</sub> loading rate and hydraulic retention time[J]. *Bioresource Technology Reports*, 2019, 7: 100284.
- [64] DAS S, CHATTERJEE P, GHANGREKAR M M. Increasing methane content in biogas and simultaneous value added product recovery using microbial electrosynthesis[J]. *Water Science and Technology*, 2018, 77(5/6): 1293-1302.
- [65] SRIKANTH S, KUMAR M, SINGH D, *et al.* Long-term operation of electro-biocatalytic reactor for carbon dioxide transformation into organic molecules[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 265: 66-74.
- [66] FLORES A D, CHOI H G, MARTINE R, *et al.* Catabolic division of labor enhances production of D-lactate and succinate from glucose-xylose mixtures in engineered *Escherichia coli* co-culture systems[J]. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, 2020, 8: 329.
- [67] NGUYEN D T N, LEE O K, HADIYATI S, *et al.* Metabolic engineering of the type I methanotroph *Methylomonas* sp. DH-1 for production of succinate from methane[J]. *Metabolic Engineering*, 2019, 54: 170-179.
- [68] LIU W Z, HUANG S H, ZHOU A J, *et al.* Hydrogen generation in microbial electrolysis cell feeding with fermentation liquid of waste activated sludge[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37(18): 13859-13864.
- [69] VAN E J, HEIJNE A T, GROOTSCHOLTEN T I M, *et al.* Bioelectrochemical production of caproate and caprylate from acetate by mixed cultures[J]. *ACS Sustain Chem Eng*, 2013, 1(5): 513-518.
- [70] SOUSSAN L, RIESS J, ERABLE B, *et al.* Electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> catalysed by *Geobacter sulfurreducens* grown on polarized stainless steel cathodes[J]. *Electrochemistry Communications*, 2013, 28: 27-30.
- [71] PHILIPS J. Extracellular electron uptake by acetogenic bacteria: Does H<sub>2</sub> consumption favor the H<sub>2</sub> evolution reaction on a cathode or metallic iron?[J]. *Frontiers in Microbiology*, 2019, 10: 2997.
- [72] 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 CO<sub>2</sub> Utilization*, 2021, 51: 2212-9820.