

微生物电合成系统助力 CO₂ 资源化：基于还原性乙酰辅酶 A 途径的乙酸合成研究进展

林茹晶^{1,2}, 胡天天^{1,2}, 张悦³, 谢丽^{1,2,4,*}

(1. 同济大学环境科学与工程学院, 上海 200092; 2. 同济大学长江水环境教育部重点实验室, 上海 200092; 3. 南安普顿大学工程与物理科学学院, 英国南安普顿 SO17 1BJ; 4. 上海污染控制与生态安全研究院, 上海 200001)

摘要: 微生物电合成系统 (Microbial Electrosynthesis System, MES) 是一种融合微生物还原与电化学技术的跨学科创新技术, 在 CO₂ 能源化与资源化领域展现出广阔的应用前景。乙酸作为微生物 CO₂ 转化的主要产物之一, 具有良好的市场价值与经济潜力。其中, 还原性乙酰辅酶 A (Acetyl-CoA) 途径通过多酶协同催化, 将 CO₂ 直接转化为乙酰辅酶 A, 进而合成乙酸, 是实现 CO₂ 高效、稳定转化为乙酸的典型代谢途径, 为 CO₂ 的高值化利用奠定了重要基础。综述了当前利用 MES 技术将 CO₂ 转化为乙酸的研究进展, 重点围绕还原性乙酰辅酶 A 途径, 探讨了转化过程中的关键强化策略, 包括修饰电极及运行条件优化、间接与直接电子传递效率的提升、产 H₂ 过程强化、中间代谢产物调控以及 CO₂ 捕获技术改进等方面。同时对机器学习在 MES 与电催化材料中的应用进行小结。最后, 展望了未来研究方向, 包括 MES 与机器学习相结合以加速催化材料开发、利用基因编辑技术实现生物性能强化, 以及通过全生命周期评价指导 MES 规模化应用, 旨在为该领域的进一步发展提供前瞻性视角与支撑。

关键词: 电子传递; 二氧化碳捕获; 乙酸盐; 中间代谢产物调控; 伍德-永达尔途径

中图分类号: X701.7

文献标识码: A

Microbial Electrosynthesis Systems Facilitating CO₂ Valorization: Advances in Acetate Synthesis via the Reductive Acetyl-CoA Pathway

LIN Rujing^{1,2}, HU Tiantian^{1,2}, ZHANG Yue³, XIE Li^{1,2,4,*}

(1. College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. Key Laboratory of Yangtze River Water Environment, Ministry of Education, Tongji University, Shanghai 200092, China; 3. Faculty of Engineering and Physical Sciences, University of Southampton, Highfield Campus, Southampton SO17 1BJ, UK; 4. Shanghai Institute of Pollution Control and Ecological Security, Shanghai 200001, China)

Abstract: Microbial electrosynthesis system (MES) represents a groundbreaking interdisciplinary innovation that synergizes microbial reductive metabolism with electrochemical technology. By leveraging the metabolic capabilities of electroactive microorganisms and renewable electricity inputs, MES offers a sustainable platform for converting CO₂ into value-added chemicals and mitigating greenhouse gas emissions. Among the diverse products derived from biological CO₂ conversion, acetate has emerged as a pivotal target due to its versatility as a chemical precursor and energy carrier. With applications spanning food preservation, biopolymer synthesis, and renewable fuel production, acetate

收稿日期: 2025-03-03

修回日期: 2025-04-22

接受日期: 2025-04-25

DOI: 10.20078/j.eep.20250502

基金项目: 上海市科学技术委员会国际合作项目 (22230710500)

第一作者: 林茹晶 (1991—), 女, 黑龙江哈尔滨人, 博士研究生, 主要研究方向为 CO₂ 回收与资源化。E-mail: 2010424@tongji.edu.cn

*通讯作者: 谢丽 (1976—), 女, 湖南常德人, 教授, 主要研究方向为 CO₂ 回收与资源化、微生物电合成理论与技术。

E-mail: sally.xieli@tongji.edu.cn

holds substantial market value and economic potential, positioning MES as a transformative solution for carbon utilization. At the core of this process lies the reductive acetyl-CoA pathway, commonly known as the Wood-Ljungdahl pathway, a distinctive metabolic mechanism utilized by acetogenic bacteria for efficient CO₂ fixation and energy conservation. Unlike conventional CO₂ fixation pathways, this pathway enables the direct reduction of CO₂ into acetyl-CoA through a series of enzymatic reactions powered by electrons sourced from electrodes or H₂. This mechanism achieves high carbon reduction efficiency and ensures thermodynamic stability under ambient conditions, making it a cornerstone for scalable CO₂ to acetate conversion. This review examines recent advancements in MES-driven acetate synthesis, with a focus on enhancing the reductive acetyl-CoA pathway. Optimization strategies are categorized into three areas: (1) Enhancing electron transfer efficiency: The application of nanostructured catalysts has demonstrated significant effectiveness in enhancing the rate of electron transfer to microbial communities, thereby promoting both indirect and direct electron transfer pathways synergistically. (2) Regulating metabolic pathways: Enhancing the in-situ generation and utilization of hydrogen, and introducing key intermediates involved in the reductive acetyl-CoA pathway, such as CO and formate, can significantly facilitate the conversion of CO₂ into value-added products. (3) CO₂ capture-conversion integration: Coupling MES with advanced adsorbents or gas diffusion electrodes ensures efficient CO₂ mass transfer, addressing solubility limitations in aqueous systems. Finally, future research directions are proposed: (1) Machine learning-driven catalyst design: Integrating experimentation with neural networks could rapidly identify optimal electrode materials. (2) Synthetic biology for strain optimization: Applying gene editing technologies to engineer microbial chassis can significantly enhance electron transfer capacity and facilitate the efficient synthesis of target products. (3) System-level sustainability analysis: Life cycle assessments should guide reactor scaling to balance energy inputs with environmental benefits to ensure net-negative carbon emissions. By bridging fundamental insights with engineering innovations, this work provides a holistic framework to advance MES from lab-scale prototypes to industrial carbon refineries, ultimately contributing to a circular carbon economy.

Keywords: Electron transport; Carbon dioxide capture; Acetate; Intermediate metabolite regulation; Wood-Ljungdahl pathway

0 引言

作为一个发展中大国,我国以煤为主的能源结构决定了温室气体排放总量相对较高。二氧化碳(CO₂)是主要的温室气体之一,若将其捕获并资源化利用,将对我国实现“双碳”目标具有重要意义,同时在环境保护、能源利用和资源管理方面也将产生积极影响。

电催化二氧化碳还原(CO₂RR)被认为是最具有前景的 CO₂ 还原技术之一,利用电流替代传统的还原剂,为 CO₂ 转化过程中的资源能源回收提供了一条精细化、高效化的路径^[1]。在电催化过程中,CO₂ 附着在电解池的阴极上,原位捕获电子使自身活化形成还原产物^[2]。尽管电催化技术表现出良好的发展潜力,但仍然面临许多亟待突破

的问题,包括产物碳链长度的局限性制约电催化技术的应用范围;水溶液中析氢反应带来的 CO₂ 还原竞争,限制了电催化技术的经济效益。因此,延长产物碳链、降低析氢反应的影响,从而实现 CO₂ 的一步高值化转化,是重要的发展方向。

利用微生物混菌还原 CO₂,不仅可以实现 CO₂ 向高碳有机酸的转化,还因反应条件温和具有良好的经济性^[3]。然而,这种方法反应周期较长,且需要额外添加电子供体,将微生物技术与物理或化学方法耦合用于 CO₂ 的还原转化显得尤为重要。MES 技术是将电化学和生物还原法有机结合,利用电极提供还原力驱动微生物将 CO₂ 作为碳源进行同化反应生成有机物^[4],是一种具有广泛应用价值的技术。乙酸是微生物 CO₂ 转化的最主要产物之一,不仅可以作为电镀、纺织等工业生

产的重要原料,还可以作为废水处理中反硝化细菌的补充碳源,具有不可忽视的市场价值^[5]。MES利用微生物耗氢产乙酸特性将CO₂转化为乙酸,解决了电化学转化中析氢竞争问题,进而实现CO₂向乙酸的阶梯式定向转化,因此在全球气候治理的新格局下,得到越来越多的关注。自2016年起,研究热点逐步由传统微生物利用底物发酵制乙酸向MES还原CO₂为乙酸转移(图1)。目前,MES的乙酸产率比合成气发酵低约一个数量级^[6],如何提高MES的乙酸产率是现阶段研究重点。

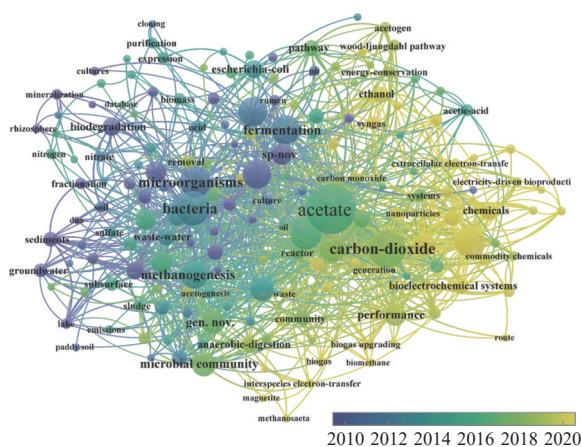


图1 CO₂转化为乙酸研究热点随时间变化关系图
Fig. 1 Evolution of research hotspots in CO₂ conversion to acetate over time

本文阐述了当前利用MES转化CO₂为乙酸的研究现状,总结了转化过程中的强化手段,展望了MES技术与深度学习、基因编辑及全周期评价相结合的未来研究方向,以期今后此领域的研究发展提供参考。

1 MES中微生物转化CO₂为乙酸的途径

MES将CO₂转化为乙酸的工作原理见图2。电解水或有机物氧化产生的电子通过外部电路外源性地转移到阴极,H⁺通过液相流入阴极被电极捕获或分布在悬浮污泥中供阴极功能微生物利用。阴极的功能微生物是MES催化CO₂生成乙酸的核心,目前已知*Acetobacterium*及*Acetoanaerobium*等微生物可利用H₂和CO₂转化为乙酸,*Clostridium*、*Sulfurospirillum*、*Desulfovibrio*及*Sporomusa*等可从阴极获得电子产生乙酸。

还原性乙酰辅酶A途径(Wood-Ljungdahl途径,W-L途径)是微生物将CO₂转化为乙酸最重要的代谢途径^[7]。W-L途径包括甲基分支(Methyl

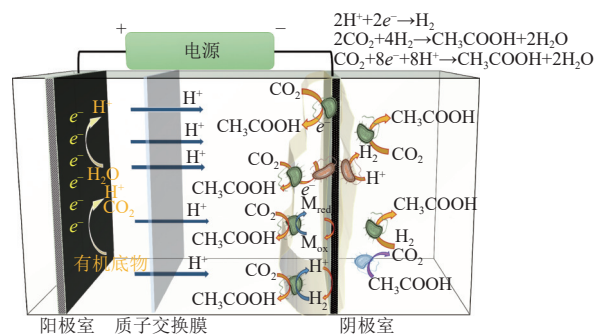
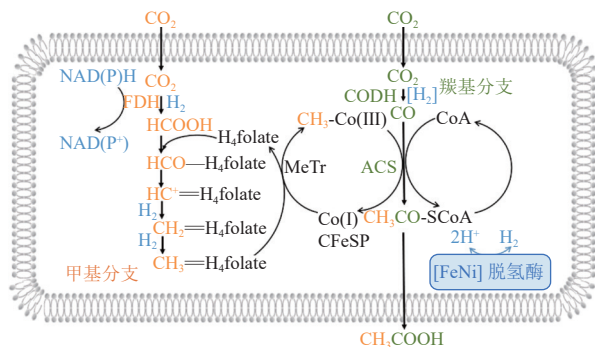


图2 MES转化CO₂为乙酸的工作原理图
Fig. 2 Schematic diagram of MES for converting CO₂ to acetate

branch)和羰基分支(Carbonyl branch)(图3)。在甲基分支中,CO₂利用甲酸脱氢酶(FDH)生成甲酸,并进一步反应生成甲基类咕啉铁硫蛋白。在羰基分支,CO₂被一氧化碳脱氢酶(CODH)转化为CO。CO与甲基类咕啉铁硫蛋白在乙酰辅酶A合成酶(ACS)的作用下,生成乙酰辅酶A,并进一步反应生成乙酸^[8]。随着研究的不断拓展与深入,国内外的研究者们围绕W-L途径中涉及的底物捕获与利用、中间反应物形成、酶促反应、电子传递等方面提出了多种策略以消除微生物和电极之间的界面效应,加快中间产物形成,最终达到提高产率的目的。



注: H₄folate 为 5-甲基-四氢叶酸。

图3 还原性乙酰辅酶A途径示意图
Fig. 3 Schematic diagram of the reductive acetyl-CoA pathway

2 强化电子传递机制

MES的核心是通过微生物将电能转化为化学能,电子传递是该过程中最关键的能量转化与代谢驱动环节^[9]。电极与微生物之间的电子传递分为依靠扩散至溶液中的可溶性电子介质介导的间接传递及发生在阴极表面与电活性微生物之间的直接传递(图4)。高效的电子传递直接影响能量

转化效率。

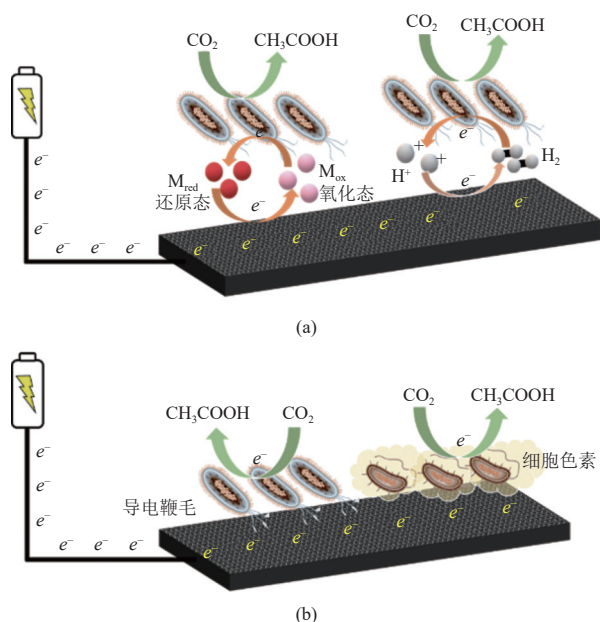


图4 MES中(a)间接电子传递及(b)直接电子传递示意图

Fig. 4 Schematic diagrams of (a) indirect electron transfer and (b) direct electron transfer in MES

2.1 氢介导的电子传递机制

在氢化酶的作用下, H_2 携带电子完成对接是间接电子传递的重要组成, 因此, 促进微生物对 H_2 的利用是提高产率、避免电子浪费的有效手段。理论上, H_2 介导的 MES 并不需要形成阴极上的生物膜^[10], 阴极原位产生的 H_2 被悬浮液中的微生物消耗并产生化合物, 为阴极室溶液的微生物电合成反应提供可能。

增加 H_2 的溶解度是最直接的方法。全氟化碳(PFC)纳米乳剂作为具有高 H_2 溶解度和快速传递动力学的载体平台被引入至 MES, 克服无机-有机界面间的电子传递屏障, PFC 乳剂的纳米级特征及其与微生物的非特异性结合有利于提高 H_2 的有效利用量。随着纳米乳剂表面局部富氢环境的成熟, H_2 作为还原当量被动扩散进入微生物细胞的过程显著加快, 这种加速的氢传递将乙酸产率提高了 190%^[11]。

2.2 氧化还原介质介导的电子传递机制

内源性氧化还原介质是生物体自身合成或自然存在的、具有氧化还原活性的复杂分子或化合物。它们能够参与电子传递过程, 在生物代谢、能量转换和信号传导中发挥关键作用, 主要包括黄素、醌类和吩噻^[9, 12]。通过投加催化材料刺激内

源性氧化还原介质的分泌, 有利于促进电子传递过程。例如, 已有研究报道各种含氮(N)官能团(吡咯、吡啶和石墨氮)能够促进黄素的大量分泌, 从而增强阴极生物膜的电传递, 因此 MES 的乙酸产量也得到改善^[13]。

除内源性氧化还原介质外, 外源性氧化还原介质也被作为电子中介体整合到系统中, 以促进电子从电极转移到微生物。中性红和甲基紫精等含氮的吩噻和紫精结构的芳香杂环化合物是最常见的中介体。LI 等^[14]利用中性红/Nafion 修饰玻璃碳电极, 实现了 340 mmol 的乙酸累积量及 26.6 mmol/(L·d) 的产率。玻璃碳电极经中性红/Nafion 修饰后, 在 -0.6 V/-0.45 V 出现一对氧化还原峰, 暗示电极的氧化还原性能得到增加, 实现电子捕获率的提升。ANWER 等^[15]利用中性红和甲基紫精作为电子中介体修饰碳毡。结果表明, 相较于中性红, 甲基紫精修饰电极对乙酸盐产率表现出更明显的促进, 乙酸盐产量是碳纸电极的 1.3 倍。甲基紫精具有更负电位的氧化还原峰, 暗示其对还原反应具有更有效的促进作用。此外, 甲基紫精的存在导致阴极生物相容性增加和生物膜形成增强, 从而降低阴极电阻并加速电极/微生物界面的电子传输, 最终实现乙酸盐产率的提高。

2.3 直接电子传递机制

微生物在不需可溶性化合物作为电子传输的中间产物的情况下, 利用其外膜或细胞膜上表达传递蛋白质或电子载体直接接受电极表面的电子对 CO_2 进行还原, 是提高胞外电子传输速率、实现 CO_2 高效转化的另一有效方式。

微生物与电极界面的有效接触是直接电子传递的基础, 增加电极的比表面积有助于微生物定植, 提高传递效率。三维(3D)电极的三维排列拓扑结构为生物质的生长提供了高体积反应表面积, 并最大限度地减少了传质限制。此外, 具有 3D 结构的电极可以灵活地进行空间修饰, 并且它们的催化反应位点通过直接或介导过程为电子交换提供了更好的相互作用^[16]。利用纳米材料构建 3D 分层结构增大电极比表面积是当前的研究热点。三价铁(Fe^{3+})化合物在碳毡上形成紧密堆积的纳米结构, 20~100 μm 的微米级孔隙和数百纳米级的纳米级孔隙组成使得碳毡表面形成粗糙的灌木状表面, 这种分层多孔的拓扑结构允许微生物渗透到电极内部并提供更多活性电子转移位置。与未改性的碳毡相比, 乙酸产生效率提升至 $2.48 \times$

$10^5 \text{ mmol}/(\text{L}\cdot\text{d}^3)$, 电子回收率提升至 $(86 \pm 9)\%$ ^[17]。

对电极界面进行修饰, 通过氢键、静电吸引和范德华力等机制促进形成更优异的电活性表面, 可以对细菌附着产生有益影响^[18]。多种产乙酸菌被证实为革兰氏阴性菌, 因此, 改变电极表面携带电荷, 例如使其带正电将有利于生物膜的形成, 进而促进电池和阴极之间的电子相互作用。涂有三聚氯氰的碳布与未处理的电极相比, 乙酸盐的产量提高了 6 倍。利用 3-氨基丙基三乙氧基硅烷完成电极的表面功能化, 硅烷基团可以与氧化硅基材共价结合, 胺官能团可以促进带负电荷的蛋白质或其他生物分子的吸附, 表面改性后, 乙酸盐电合成速率比未经处理的碳布高 3 倍, 乙酸盐中消耗的电子回收率为 $(82 \pm 11)\%$ ^[19]。

投加导电材料是改善电子传递过程的有效手段。通过电极材料诱导形成具有电活性的生物膜可以大幅度提高电子传递效率。由于具有更高的库伦效率, 生物膜几乎在所有微生物电化学系统中都扮演重要角色。HU 等^[13] 利用氮掺杂碳点修饰阴极, 使得总生物量增加 1.3 倍, 相应地, 乙酸盐生成速率提高 1.75 倍。阴极生物膜的细胞内乳酸脱氢酶降低了 31.1%, 表明细胞通透性增加, 进而改善了细胞的向外电子传递。SONG 等^[20] 利用自养微生物和水溶性还原氧化石墨烯(rGO)的自组装构建了 rGO/生物膜电极。大量导电 rGO 在生物膜中形成导电支架, 使得来自顶层的细菌也可以从阴极接收电子, 提高生物膜的电子转移效率, 从而达到提高 MES 过程效率的最终目标。

此外, 良好的导电性可以减小电子转移过程中的阻力, 有利于加速反应, 提高 CO_2 转化效率。聚苯胺(PANi)是一种化学性质稳定的有机高导电聚合物, 使用 PANi 和聚丙烯腈(PAN)的同轴聚合物纳米纤维进行静电纺丝制备 PANi-PAN 微孔复合毡, 其乙酸盐生产速率比对照碳布高 3 倍, 乙酸盐生产中消耗的电子回收率达到 $(85 \pm 7)\%$ ^[19]。金属纳米颗粒的低电荷转移电阻和高电导率被认为是 MES 反应器中增强乙酸盐生产的根源, 因此在提高电极-微生物电子交换方面具有极大的潜力^[21]。Fe 是与生物-非生物界面电子转移相关的活化能阈值最好的候选物之一^[22]。在微生物电化学系统中, 向电解液中投加磁铁矿纳米颗粒(Fe_3O_4)能够降低电荷转移阻抗, Fe_3O_4 充当电极和电活性微生物之间的导电桥梁, 促进直接电子传递过程。然而其纳米尺寸特性和磁性使其容易

聚集, 难以分散, 显著降低其催化效果。ZHU 等^[23] 将 Fe_3O_4 与颗粒活性炭耦合不仅可以减少 Fe_3O_4 的聚集, 而且还提高颗粒活性炭的电导率并提供更多的电子转移位点。同时, 阴极电流密度随着电极中 Fe 含量的增加而增加, 暗示着可利用的电子数量的增加, 乙酸产量亦随之增加, 从 3.74 g/L 增加到 5.14 g/L。除 Fe 外, 金(Au)、钯(Pd)和镍(Ni)均可对碳布进行改性, 使乙酸盐的生成量分别提高 6.0、4.7 和 4.5 倍。

含氮官能团可以作为活性位点促进微生物的细胞外电子转移。含氮官能团由于 N 掺杂结构的电子云密度较高, 活性位点促进电子传导和传质作用, 与金属或碳材料协同作用使材料的电催化性能大大提高, 因此被认为更有利于还原反应^[24]。利用含氮藻类生物炭修饰阴极, 电流密度由 $0.038 \text{ A}/\text{m}^2$ 增加至 $0.230 \text{ A}/\text{m}^2$, 电化学阻抗谱显示电极的电荷转移内阻与 N 含量呈负相关, 随着 N 含量从 1.3% 增加至 3.5%, 电阻从 15.32Ω 降低至 12.82Ω , 乙酸累积量达到 $453.33 \text{ mol}/\text{m}^3$ ^[25]。利用富含氨基的壳聚糖对碳布进行改性, 乙酸产率提高 7.6 倍, 电子回收率达到 $(86 \pm 12)\%$ ^[19]。

3 围绕 W-L 途径的强化手段

3.1 促进 H_2 产生

从本质上讲, MES 催化的化学反应机制是生物催化剂从供体转移电子到受体并建立新的化学键。因此, 底物(电子供体或受体)对生物催化剂的可及性可以有效影响生物催化剂的代谢, 从而影响 MES 系统的生产效率。电子供体的缺乏是限制 CO_2 微生物转化的主要因素之一^[26]。

H_2 被认为是固定 CO_2 最常见的电子供体, 可以被产乙酸细菌氧化^[27-28]。在进入 W-L 途径之前, 1 mol 的 H_2 被氢化酶转化为 2 mol 的还原当量 [H]。还原当量 [H] 进入细胞生物质从 CO_2 中固定碳分子。与传统合成气发酵不同, 在 MES 中, H_2 通常由系统原位产生, 调节阴极电位是控制析氢反应的最常见手段。BLANCHET 等^[29] 通过比较在 -0.36 V vs. SHE 和 -0.66 V vs. SHE 2 种不同阴极电位下的微生物 CO_2 还原过程, H_2 作为电子供体时催化电流密度提高 12~14 倍, 乙酸盐的产量从 0 增加到 $244 \text{ mg}/\text{L}$, 表明 H_2 作为电子供体的巨大优势。BIAN 等^[10] 利用碳毡、碳毡-泡沫镍及碳毡-不锈钢网作为阴极, 3 种电极中 H_2 的产率均随着阴极电位的下降而增加。VFA 的浓度变

化与 H₂ 的产量呈现正相关关系,在最低阴极电位 (−0.89 V vs. SHE)处达到最大累积量。

化学催化剂可以降低反应需要的活化能,减小过电势,有利于 H₂ 在更温和的条件下形成。贵金属因其较低的析氢过电势成为常见的阴极催化剂。铂(Pt)具有超强活性和稳定性,是析氢反应的电催化剂首选。经 PtNPs/rGO 颗粒修饰后,系统动力学阻碍降低, Tafel 斜率降低 72.9%,优异的性能迅速提高了生物膜周围的 H₂ 浓度,促进 H₂ 扩散穿过细菌细胞膜,为乙酸盐合成提供更多的

还原能力,促进乙酸盐合成效率提高至碳毡电极的 2 倍^[30]。然而贵金属催化剂提取困难,稳定性不佳,且以 Pt 为代表的催化剂易被微生物代谢产物等毒化^[31-32]。LI 等^[33] 采用负载 0.5 mg/cm² 的 Pt 电极系统转化 CO₂ 产甲烷, Pt 重金属的毒性使得经过 2 400 h 反应后阴极表面微生物覆盖率不足 25%,因此在推广应用中受到限制。

利用非贵金属纳米材料修饰阴极以提高系统的析氢性能,进而提高 CO₂ 转化性能,是当前的研究趋势。表 1 列举了目前已开发的多种用于提高

表 1 微生物电合成系统强化 H₂ 产生及运行性能
Table 1 Enhanced H₂ production and performance in MES

电极	析氢性能	乙酸产量/(g·L ⁻¹)	乙酸产率/(g·(L·d) ⁻¹)	参考文献
MoS ₂ -碳毡-160	3.90 × 10 ² mol/d	3.10 ± 0.30	0.10	[35]
MoS ₂ -碳毡-180	6.50 × 10 ² mol/d	6.00 ± 0.08	0.20	
MoS ₂ -碳毡-240	4.50 × 10 ² mol/d	3.60 ± 0.30	0.12	
碳毡	1.50 × 10 ² mol/d	2.80 ± 0.10	0.09	
Mo ₂ C-碳毡-2	—	3.69 ± 0.30	0.12 ± 0.01	[36]
Mo ₂ C-碳毡-4	—	4.33 ± 0.50	0.14 ± 0.02	
Mo ₂ C-碳毡-12	2.29×10 ⁴ mol/d	5.72 ± 0.60	0.19 ± 0.02	
碳毡	1.80×10 ³ mol/d	2.75	0.09 ± 0.01	
Mo ₂ C/N-3D丝瓜海绵	146.00×10 ² mol/d	6.08 ± 0.10	167.00	[37] ^a
Mo ₂ C-丝瓜海绵	107.00×10 ² mol/d	4.95 ± 0.20	133.00	
N-丝瓜海绵	约50.00 × 10 ² mol/d	3.74 ± 0.10	100.00	
丝瓜海绵	31.30× 10 ² mol/d	3.20 ± 0.10	88.90	
碳毡	15.10× 10 ² mol/d	2.40 ± 0.10	66.00	
碳毡-TiO ₂	514.7 A/m ²	8.86	2.15 ± 0.15	[38] ^b
碳毡-Rh	104.9 A/m ²	6.65	1.06 ± 0.08	
碳毡	8.7 A/m ²	4.14	0.82 ± 0.07	
Ni-CHF	2.04×10 ⁻² mol/d	26.70 ± 1.50	71.70	[39]
CoP	2.70×10 ⁻⁴ mol/d	—	2.82×10 ⁻³	[40]
MoS ₂	2.40×10 ⁻⁴ mol/d		2.90×10 ⁻³	
NiMo	1.20×10 ⁻³ mol/d		2.76×10 ⁻³	
Pt	9.40×10 ⁻⁴ mol/d		—	
泡沫铜	1.30×10 ⁻³ mol/d	—	4.78	[41] ^a
rGo-泡沫铜	1.40×10 ⁻³ mol/d		101.90	
rGo 泡沫	2.40×10 ⁻⁴ mol/d		13.30	
ep Cu-rGo	1.30×10 ⁻³ mol/d		2.34	

注: a: 根据文献提供的实验条件, 乙酸产率以g/(m²·d)形式表示; b: 文献[38]H₂产生情况以催化电流密度表示。

氢气产量的阴极及催化剂材料。Fe、Ni 和钼(Mo)等过渡金属基化合物是最有前景的 Pt 催化剂替代品。Mo 是一种优质的电极材料,主要以硫化物、碳化物的形式存在。利用 Mo₂C 修饰碳毡电极有效地提高了电极的析氢性能,当负载浓度为 12 mg/cm² 时, H₂ 产率为 2.29 × 10⁴ mol/d, 是对照组的 12 倍, 此时 MES 的乙酸产率为 (0.19 ± 0.02) g/(L·d), 是对照的 2.1 倍, 30 天内乙酸最终浓度达到 (5.72 ± 0.6) g/L。MoS₂ 由于成本低廉、具有丰富的边缘活性位点及独特的物理化学性质, 较碳化物更具有竞争性。通过原子级的表界面调控策略, 可有效改变 MoS₂ 基催化剂的理化性能^[34]。经 MoS₂ 修饰后, H₂ 产率较碳毡电极大幅提高。当制备温度为 180 °C 时, MoS₂ 结晶度提高, 并展现出带有缺陷的纳米花结构, 此时 H₂ 产率是对照组的 6 倍, 乙酸产率提升为对照组的 4.3 倍^[35]。

此外, 含氧官能团促使生物电极表现出更大的电子供体能力, 在析氢反应中展现出有益作用。研究表明, 利用含氧官能团的生物炭修饰后, H₂ 的产率由 236.13 mol/m³ 提高至 2 546.82 mol/m³, 乙酸盐产率随之提升 1.92 倍^[25]。

尽管 H₂ 作为重要的电子供体, 在乙酸产生中发挥着巨大的作用, 但 H₂ 在溶液中的溶解度低, 导致其在反应体系中的溢出。因此, H₂ 的高产量不一定与高有机酸浓度相对应, 且由于 H₂ 的溢出, 不可避免地带走部分电子, 进而法拉第效率降低。由此可见, 在研究中优化反应微环境, 提高催化剂的活性和选择性, 最终达到提升法拉第效率的目的依旧是未来的研究重点。

3.2 利用中间产物促进 CO₂ 转化

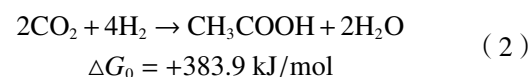
甲酸与 CO 是 W-L 途径中的重要中间产物^[42]。与 CO₂ 相比, CO 作为碳源还原为乙酸具有更低的吉布斯自由能, 是合成气发酵过程中较好的底物。甲酸更容易溶于培养基并被微生物所利用, 因此, 对于无法在微生物电合成系统中直接固定并还原 CO₂ 的微生物, 利用甲酸、CO 等化合物作为中间产物介导的电子传递途径更有助于微生物对 CO₂ 的固定。

3.2.1 一氧化碳

CO 可以作为 W-L 途径中羰基分支的原料进入细胞, 既可以作为碳源, 又作为还原当量的来源。相较于 CO₂ 电合成, CO 与电合成结合产生的乙酸盐和挥发性脂肪酸(VFA)更多、速率更高。研究表明, 当 CO 存在时, MES 系统利用 CO 作为

电子当量, 库伦效率显著高于 CO₂ 电合成^[43]。

CO 及 CO₂ 电合成乙酸的还原能(30 °C 时)见式(1~2)^[43]



由此可见, CO 较 CO₂ 具有更低的还原能, 因此有研究提出电化学催化原位生成和微生物电合成快速消耗 CO 的假设, 将 CO₂ 还原为 CO 作为中间产物的电催化剂的应用促进乙酸生成。将 *Clostridium ljungdahlii* 添加到具有 2D 平面电催化膜的阴极室中, 前 250 h 即可观察到 CO 浓度的大幅下降^[44]。

CO 在水中溶解度较低, 增加分压是提高溶解度和传质速率的一种简单有效的方法。然而由于宿主受到 CO 的抑制, 分压往往受到限制^[45-46]。提高 CO 的液体传质系数有助于提高局部浓度, 从而提高微生物的吸收和转化效率。在具有 3D 碳毡电极的 MES 中, 多孔碳毡层提供了更大的表面积, 有利于 CO 气泡通过微米到纳米级气泡的质量传递和黏附, 最终减轻了气体扩散限制, 从而改善了电化学性能和生物膜形成^[44]。

由式(1)可知, CO 氧化产生的 CO₂ 需要额外的还原能才能将其进一步转化为乙酸盐, 否则 CO 中仅一半的有效碳可以转化。代谢过程所需的还原当量是由 H₂ 通过氢化酶产生, 或由 CO 通过 CODH 产生^[47]。如果气体中存在 H₂, 那么涉及 CO 的最有效的碳转化过程将利用 H₂ 产生还原当量, 从而 CO 中的碳可以作为碳源。如果 H₂ 不存在或氢化酶受到抑制, 则仍可通过 CODH 将 CO 氧化为 CO₂ 来产生还原当量, 但会降低碳转化效率^[46]。CO 是厌氧微生物中部分氢化酶的竞争性抑制剂^[48-49]。由于氢化酶从还原铁氧还蛋白或 H₂ 过程中转移电子至 CO₂^[50-52], 在乙酸剂中起着关键作用, 这些氢化酶的抑制可能导致产乙酸菌中 W-L 途径的降低。在 *Clostridium autoethanogenum* 中发现, 与 FDH 形成复合物的对电子分叉氢化酶(Hyd)对 CO 敏感, 并且 CO 还抑制甲酸酯与铁氧还蛋白和 NADP 之间的电子转移^[51]。H₂-CO₂ 还原酶(HDCR)也由 FDH 和氢化酶组成^[50]。然而目前关于 CO 对 CO₂ 还原产酸影响的研究较少, 在不同浓度 CO 存在的条件下富集定向产酸的微生物菌群; 通过多组学耦合的方式对各伴生气组分

催生的特异性物种进行功能解析是未来的研究方向。

3.2.2 甲 酸

FDH 将 CO_2 可逆催化为甲酸, 在促进 CO_2 转化为甲酸方面起着至关重要的作用, 因此促进甲酸脱氢酶的活性将提高微生物电合成系统中甲酸的生产效率, FDH 有 Fe、Ni、Mo、铜(Cu)、钨(W)等多种金属催化中心, 具体取决于细菌种类和生长培养基中这些元素的可用性。增加钨酸盐浓度可提高 MES 将 CO_2 转化为乙酸的能力, 当钨酸盐浓度提高 10 倍, MES 的乙酸产率从 $(32.0 \pm 1.7) \text{ mmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 增加到 $(141.2 \pm 56.6) \text{ mmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$, 这可能是由于 *Sporomusa ovata* 中含钨甲酸脱氢酶参与的 W-L 途径中酶活性增强, 促进了如 CO_2 转化为甲酸等反应^[53]。

甲酸不仅能够作为中间产物介导 CO_2 的还原过程, 还可以极大地溶解在阴极溶液中。甲酸作为电子介质的作用在乙酸合成中得到证实。高甲酸盐生成速率可以提高生物电化学反应速率, 有利于乙酸盐的持续积累。Cu、铋(Bi)、锡(Sn)等金属均被发现与高甲酸选择性相关。利用 Bi_2O_3 修饰碳毡, 由于 Bi_2O_3 的氧化程度较低且存在更多配位空位, 可以通过电催化促进 CO_2 转化为甲酸盐。Bi 的甲酸选择性与电位相关, 在 $-1.3 \sim -1.0 \text{ V}$ 之间, 选择性随着电位的降低而升高, 高甲酸盐产率为微生物转化 CO_2 为乙酸提供足够的电子供体^[54], 但 Bi 的大规模推广受限于其稀有性。Sn 基催化电极无毒, 能在低过电位下耐受水溶液电解质, 同时能够吸附 CO_2 并降低 CO_2 形成的活化势垒, 从而减少 H_2 析出提高甲酸盐的选择性。因此, Sn 基催化剂具有高催化选择性和高催化效率^[55]。此外, 锡基催化剂适用 pH 范围广, 能在中性或碱性条件下高效形成甲酸盐^[56]。QIU 等^[57]利用电沉积形成 Sn-碳毡电极, 随着 Sn 含量的增加, 甲酸盐与乙酸盐的累积量均增加, 当 Sn 含量达到 7% 时, 乙酸盐的产率达到 $0.32 \text{ g}/(\text{L} \cdot \text{d})$, 是碳毡的 2 倍。与 Bi、Sn 相比, Cu 对于 CO_2 电还原铜在金属催化剂中是独一无二的。 CuO_x 电极与微生物在 MES 系统间形成共催化关系, 实现 CO_2 转化为甲酸盐并进一步延长碳链为乙酸盐。Cu 电极的使用受到电解质影响, 例如磷酸盐缓冲液的钝化作用可以结合金属离子减小其生物毒性的同时, 会降低 Cu 对甲酸盐的选择性^[58]。

甲酸的生成较析氢反应需要更低的阴极电

位, 因此在此过程中 H_2 的竞争不可避免, 且利用甲酸作为中间产物再进一步产生乙酸往往会延长其产生的迟滞期, 因此, 平衡甲酸与 H_2 的产生, 利用电极-微生物耦合提高甲酸的生成速率是未来的研究重点。

3.3 促进 CO_2 捕获

在 MES 中, CO_2 以气态 CO_2 或 HCO_3^- 形式存在, 并与电自养微生物发生气-固或液-固反应。然而, CO_2 在溶液中的溶解度有限, 易从阴极室逸出, 生物催化剂对气态底物的低可用性限制了 MES 的性能和生产效率。降低 MES 中 CO_2 的流速能够提高生成乙酸的法拉第效率, 减少电子向 H_2 的流动^[59], 可见增大 CO_2 与生物催化剂的接触, 促进微生物对 CO_2 的捕捉有利于推动 W-L 途径。

加强气-液传质是提高 CO_2 利用率的有效手段。调节 pH 以增加 CO_2 的溶解度是最简单有效的方式。碱性 pH 会增加 CO_2 溶解度和生物利用度, 然而随着反应的进行, 乙酸不断累积导致 pH 下降, 反应方向改变, 诱导乙酸进一步向乙醇转化, 调节 pH 使体系维持在微碱环境, 有利于反应的推进, 提高乙酸累积量^[60]。气体扩散电极的构建创造了气-液-固三相催化界面, 电极中疏水性气体扩散层、亲水微孔的集流体及催化剂层结合共同确保了电极表面气态反应物的丰富可用性, 促进了生物膜的形成, 在 CO_2 传递系数从 1.81 h^{-1} 提高至 3.92 h^{-1} 的同时, 使得最大乙酸盐产生速率保持在 $238 \text{ mg}/(\text{L} \cdot \text{d})$ ^[61]。

增强电极表面界面对气体捕获与采集是促进 CO_2 利用的另一重要手段。TIAN 等^[62]利用碱金属钙钛矿($\text{Pr}_{0.5}(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$)修饰碳毡, 优异的吸附性能优化了电极生物膜的微生物群落结构, 选择性地富集了产乙酸菌 *Acetobacterium*, 提高乙酸产生速率至 $(0.24 \pm 0.01) \text{ g}/(\text{L} \cdot \text{d})$, 钙钛矿结构特有的氧空位赋予催化剂丰富的碱性位点, 实现 CO_2 的吸附及活化, 使得吸附活化能相较碳毡升高 2.68 倍。高孔隙率、大比表面积和拓扑结构的催化材料有利于 CO_2 的分离和捕获。沸石咪唑骨架-8(ZIF-8)的不饱和金属位点实现了 CO_2 在电极表面的浓度的提高, 吸附性能实验表明其最大吸附容量可达 $1.78 \text{ mmol}/\text{g}$, 强吸附延长了 CO_2 在阴极液中的停留时间, 从而提高气固传质速率, 使得乙酸产率提高 1.4 倍^[63]。与裸碳布电极相比, MnO_2/rGo 电极在具有 rGo 花状结构的基础上耦

合 MnO_2 纳米线形成了高比表面积, 增加了 CO_2 吸附能力, 从而促进生物膜的形成, 加速电子传递, 提高了乙酸的产量^[64]。

4 机器学习在 MES 及催化材料设计中的应用

4.1 机器学习在 MES 中的应用

近年来, 机器学习模型的快速发展推动其在 MES 中创新性应用。机器学习可以通过不断优化条件、减少实验时间和确保准确性来帮助实验运行。目前, 基于机器学习在 MES 中主要应用于微生物群落预测及系统产物预测。

4.1.1 微生物群落预测

基于机器学习的方法可用于预测微生物与环境间的相互关系^[65-66]。LESNIK 和 LIU^[67] 引入人工神经网络(ANN), 将生物相互作用与非生物废水/溶液成分输入相结合的模型更准确地预测了库仑效率和化学需氧量(COD)去除率方面的性能, 其平均绝对误差分别为 $(1.77 \pm 0.57)\%$ 与 $(4.07 \pm 1.06)\%$, 精确识别出 *Geobacter* 和 *Dechloromonas* 为影响性能的最主要菌群, 验证了机器学习在复杂生物电化学系统建模中的可靠性。WANG 等^[68] 将每个功能组在属水平上的微生物群落组成作为随机森林算法的输入特征, 电流密度作为输出变量, 成功量化微生物群落中每个分类单元对电化学性能的贡献, 实现了微生物功能组-电化学性能的因果解析。

4.1.2 系统产物预测

相较于传统经验驱动模式, 机器学习通过建立输入参数-输出响应的量化关联模型, 显著提升了产物控制精度与系统可扩展性。当前基于机器学习的产物预测集中在 H_2 及 CH_4 的生产中。SEWSYNKER 等^[69] 构建 ANN 模型模拟 H_2 生成, 研究发现 ANN 模型可以准确捕捉温度、pH 及施加电压等参数与 H_2 产量之间的非线性关系, 从而优化微生物电解池的放大工艺。QUASHIE 等^[70] 构建三层反向传播神经网络(BPANN)模型作为 MES 产沼气的预测模型。探究 VFA 浓度、pH 及进水铵态氮浓度等多个因素对沼气产量的影响。模型精确度的决定系数、一致性指数和分数方差在系统中分别为 0.890 2、0.925 0 和 0.071 5, 表明 BPANN 模型在用于沼气产量预测发面的准确性及可靠性。尽管现有研究验证了机器学习在 H_2/CH_4 预测中的有效性, 但针对高附加值液态产

物(如乙酸)的智能调控模型仍待开发。利用机器学习协调产物产率产量提升与环境影响的矛盾, 结合多目标优化与多标准决策, 实现技术-环境协同优化是接下来的研究方向。

4.2 机器学习辅助电极材料设计

电化学系统的性能高度依赖电极材料催化性能, 以结果为导向对电极材料进行设计是提高电催化系统性能的基础。传统催化性能优异材料的开发方法往往依赖于大量的试探性合成实验, 这不仅耗时耗力, 而且效率低下。机器学习模型利用计算机模拟和数据驱动的方法加速催化材料的发现过程。MA 等^[71] 开发了一种机器学习增强型化学吸附模型, 该模型能够高效筛选用于 CO_2 电还原的铜基合金催化剂。通过构建神经网络模型, 在 $\ast\text{CO}$ 吸附能与多维特征向量之间建立了非线性映射关系。利用现有金属及双金属合金数据集进行训练, 成功预测了 Cu 基核壳结构合金的 $\ast\text{CO}$ 吸附能值。高通量筛选出 $\text{Cu}_3\text{Y-Ni}$ 和 $\text{Cu}_3\text{Sc-Ni}$ 具有理想的 $\ast\text{CO}$ 吸附能值, 在将 CO_2 电还原为 C_2 产物的过程中展现出显著提升的催化效率与选择性。除成功的数据外, 机器学习模型也可以利用不成功的实验数据进行训练, 从而提高数据的利用率。将机器学习应用在除性能、产物预测的环境催化材料构建领域, 为环境催化领域提供了一种新的、高效的催化剂开发策略, 有望推动该领域的进一步发展。

5 结语与展望

使用高效新型 MES 驱动 CO_2 还原为具有更高商品价值的乙酸, 不仅可以解决 CO_2 过度排放的问题, 还可以实现清洁电能直接转化为化学能, 是典型的绿色可持续工艺, 对实现碳平衡和优化能耗结构具有重要意义。通过多年研究, MES 系统转化 CO_2 为乙酸的效能与适应性已大幅提高, 然而, 目前 MES 的工业应用仍然受到低产率、高能源需求和高资本支出的限制, 使得该技术的商业应用依旧未得到充分开发。为此, MES 转化 CO_2 为乙酸的研究还需在以下方面进行加强。

(1) 尽管机器学习技术在 MES 与材料设计中的应用已得到初步探索, 但其在 CO_2 生物催化转化合成乙酸领域的潜力尚未被充分挖掘。通过将机器学习与 MES 驱动的 CO_2 还原路径优化相结合, 聚焦于开发跨域特征融合算法, 构建催化电极-生物融合模型, 如整合酶蛋白结构-功能特征与

电极材料的电子特性参数,进而设计针对性功能材料,是未来提升乙酸合成选择性与能量转化效率的关键研究方向。

(2)生物强化不仅提高获得所需产品的性能,还能够提高微生物群落的相互作用,以更好地适应各种环境条件。随着“宏组学”技术和基因编辑技术的快速发展,合成型微生物逐步进入研究人员的视野。通过分子生物学技术对底盘微生物进行改造,提高微生物的电子传递能力,进而实现高效的目标产物合成。未来,利用基因编辑技术在增强突变体的稳健性为前提,完成微生物自适应进化最终获得特异性功能型微生物,是生物强化的最终方向。

(3)从CO₂捕获到产物应用的全生命周期评价(LCA)在MES应用中非常必要。MES技术的LCA研究依赖于高质量的数据支持,现有研究多集中于实验室规模,成本估算大多仅涵盖电极单价及输入电能成本,但电极材料生命周期数据、能量消耗数据等相对匮乏。模型构建多基于假设和简化条件,缺乏对实际应用场景的系统边界界定和数据收集。未来需构建涵盖原料获取、设备制造、运行维护、产品利用及废弃处理等全生命周期的LCA模型,并建立可靠的数据获取渠道,以提升评价结果的准确性和代表性。

参考文献 (References):

- [1] WANG Zhongli, LI Cuiling, YAMAUCHI Y. Nanostructured nonprecious metal catalysts for electrochemical reduction of carbon dioxide[J]. *Nano Today*, 2016, 11(3): 373–391.
- [2] ABDELKADER FERNÁNDEZ V K, FERNANDES D M, FREIRE C. Carbon-based electrocatalysts for CO₂ electroreduction produced via MOF, biomass, and other precursors carbonization: A review[J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2020, 42: 101350.
- [3] SAINI R, KAPOOR R, KUMAR R, et al. CO₂ utilizing microbes—A comprehensive review[J]. *Biotechnology Advances*, 2011, 29(6): 949–960.
- [4] BIAN Bin, BAJRACHARYA S, XU Jiajie, et al. Microbial electrosynthesis from CO₂: Challenges, opportunities and perspectives in the context of circular bioeconomy[J]. *Bioresource Technology*, 2020, 302: 122863.
- [5] VASSILEV I, DESSI P, PUIG S, et al. Cathodic biofilms—A prerequisite for microbial electrosynthesis[J]. *Bioresource Technology*, 2022, 348: 126788.
- [6] DEMLER M, WEUSTER BOTZ D. Reaction engineering analysis of hydrogenotrophic production of acetic acid by *Acetobacterium woodii*[J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 2011, 108(2): 470–474.
- [7] WOOD H G. Life with CO or CO₂ and H₂ as a source of carbon and energy[J]. *The FASEB Journal*, 1991, 5(2): 156–163.
- [8] SOUSA F L, MARTIN W F. Biochemical fossils of the ancient transition from geoenergetics to bioenergetics in prokaryotic one carbon compound metabolism[J]. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Bioenergetics*, 2014, 1837(7): 964–981.
- [9] 陈高祥, 王荣昌, 蒋佳承. 微生物电合成系统阴极电子传递机制和氢介导强化措施 [J]. *化工进展*, 2024, 43(z1): 504–516.
CHEN Gaoxiang, WANG Rongchang, JIANG Jiacheng. Mechanism of cathodic electron transfer and hydrogen-mediated enhanced measures in microbial electrosynthesis system[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2024, 43(z1): 504–516.
- [10] BIAN Yanhong, LEININGER A, MAY H D, et al. H₂ mediated mixed culture microbial electrosynthesis for high titer acetate production from CO₂[J]. *Environmental Science and Ecotechnology*, 2024, 19: 100324.
- [11] RODRIGUES R M, GUAN Xun, IÑIGUEZ J A, et al. Perfluorocarbon nanoemulsion promotes the delivery of reducing equivalents for electricity-driven microbial CO₂ reduction[J]. *Nature Catalysis*, 2019, 2: 407–414.
- [12] XU Jun, KUMAR KHANAL S, KANG Yurui, et al. Role of interspecies electron transfer stimulation in enhancing anaerobic digestion under ammonia stress: Mechanisms, advances, and perspectives[J]. *Bioresource Technology*, 2022, 360: 127558.
- [13] HU Jiaping, ZENG Cuiping, LIU Guangli, et al. Carbon dots internalization enhances electroactive biofilm formation and microbial acetate synthesis[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2023, 411: 137333.
- [14] LI Shuwei, KIM M, JAE J, et al. Solid neutral red/Nafion conductive layer on carbon felt electrode enhances acetate production from CO₂ and energy efficiency in microbial electrosynthesis system[J]. *Bioresource Technology*, 2022, 363: 127983.
- [15] ANWER A H, KHAN N, KHAN M D, et al. Redox mediators as cathode catalyst to boost the microbial electro-synthesis of biofuel product from carbon dioxide[J]. *Fuel*, 2021, 302: 121124.
- [16] 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.
- [17] CUI M, NIE H, 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.

- [18] 郑小梅, 林茹晶, 周文静, 等. 微生物电解池辅助 CO₂ 甲烷化阴极材料的研究进展 [J]. 化工进展, 2022, 41(5): 2476–2486.
- ZHENG Xiaomei, LIN Rujing, ZHOU Wenjing, et al. Review on cathode materials for CO₂ methanation assisted by microbial electrolytic cell[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2022, 41(5): 2476–2486.
- [19] ZHANG Tian, NIE Huarong, BAIN T S, et al. Improved cathode materials for microbial electrosynthesis[J]. Energy & Environmental Science, 2013, 6(1): 217–224.
- [20] SONG Tianshun, ZHANG Hongkun, LIU Haixia, et al. High efficiency microbial electrosynthesis of acetate from carbon dioxide by a self-assembled electroactive biofilm[J]. *Bioresource Technology*, 2017, 243: 573–582.
- [21] WU D X, ZHAO P F, RAHUNEN N, et al. A role for microbial palladium nanoparticles in extracellular electron transfer[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2011, 50(2): 427–430.
- [22] 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.
- [23] ZHU Hao, DONG Zhiwei, HUANG Qiong, et al. Fe₃O₄/granular activated carbon as an efficient three-dimensional electrode to enhance the microbial electrosynthesis of acetate from CO₂[J]. *RSC Advances*, 2019, 9(59) : 34095–34101.
- [24] WU Qinyue, ZHANG Yan, LIU He, et al. Fe_xN produced in pharmaceutical sludge biochar by endogenous Fe and exogenous N doping to enhance peroxymonosulfate activation for levofloxacin degradation[J]. *Water Research*, 2022, 224: 119022.
- [25] CAO Qihao, ZHANG Chao, WU Ping, et al. Upgrading algae waste into 3-D bio-cathode to enhance acetate synthesis by microbial electrosynthesis[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 499: 156249.
- [26] LI Jun, LI Zhuo, XIAO Shuai, et al. Startup cathode potentials determine electron transfer behaviours of biocathodes catalysing CO₂ reduction to CH₄ in microbial electrosynthesis[J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2020, 35: 169–175.
- [27] BOMMAREDDY R R, WANG Yanming, PEARCY N, et al. A sustainable chemicals manufacturing paradigm using CO₂ and renewable H₂[J]. *iScience*, 2020, 23(6): 101218.
- [28] JIANG Yong, CHU Na, ZHANG Wei, et al. Zinc: A promising material for electrocatalyst-assisted microbial electrosynthesis of carboxylic acids from carbon dioxide[J]. *Water Research*, 2019, 159: 87–94.
- [29] 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.
- [30] MA Xin, ZHANG Guoqiang, LI Fengting, et al. Boosting the microbial electrosynthesis of acetate from CO₂ by hydrogen evolution catalysts of Pt nanoparticles/rGO[J]. *Catalysis Letters*, 2021, 151(10): 2939–2949.
- [31] ESCAPA A, MATEOS R, MARTÍNEZ E J, et al. Microbial electrolysis cells: An emerging technology for wastewater treatment and energy recovery. From laboratory to pilot plant and beyond[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2016, 55: 942–956.
- [32] GOPAL J, HASAN N, MANIKANDAN M, et al. Bacterial toxicity/compatibility of platinum nanospheres, nanocuboids and nanoflowers[J]. *Scientific Reports*, 2013, 3: 1260.
- [33] LI Xiao, ZENG Cuiping, LU Yaobin, et al. Development of methanogens within cathodic biofilm in the single-chamber microbial electrolysis cell[J]. *Bioresource Technology*, 2019, 274: 403–409.
- [34] 陈俊伊, 汤艳峰. 过渡金属基电催化材料的研究进展 [J]. *分析化学进展*, 2023, 13(4): 482–499.
- CHEN Junyi, TANG Yanfeng. Research progress of transition metal-based electrocatalytic materials[J]. *Advances in Analytical Chemistry*, 2023, 13(4): 482–499.
- [35] SONG Tianshun, FU Lin, WAN Ningkun, et al. Hydrothermal synthesis of MoS₂ nanoflowers for an efficient microbial electrosynthesis of acetate from CO₂[J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2020, 41: 101231.
- [36] TIAN Shihao, WANG Haoqi, DONG Zhiwei, et al. Mo₂C-induced hydrogen production enhances microbial electrosynthesis of acetate from CO₂ reduction[J]. *Biotechnology for Biofuels*, 2019, 12: 71.
- [37] HUANG Haifeng, WANG Haoqi, HUANG Qiong, et al. Mo₂C/N-doped 3D loofah sponge cathode promotes microbial electrosynthesis from carbon dioxide[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46(39) : 20325–20337.
- [38] DAS S, DAS S, GHANGREKAR M M. Application of TiO₂ and Rh as cathode catalyst to boost the microbial electrosynthesis of organic compounds through CO₂ sequestration[J]. *Process Biochemistry*, 2021, 101: 237–246.
- [39] BIAN Bin, SINGH Y, RABAEY K, et al. Nickel-Coated ceramic hollow fiber cathode for fast enrichment of chemolithoautotrophs and efficient reduction of CO₂ in microbial electrosynthesis[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 450: 138230.
- [40] KRACKE F, WONG A B, MAEGAARD K, et al. Robust and biocompatible catalysts for efficient hydrogen-driven microbial electrosynthesis[J]. *Communications Chemistry*, 2019, 2: 45.
- [41] ARYAL N, WAN Lulu, 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.

- [42] YAASHIKAA P R, SENTHIL KUMAR P, VARJANI S J, et al. A review on photochemical, biochemical and electrochemical transformation of CO₂ into value-added products[J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2019, 33: 131–147.
- [43] SONG Y E, KIM C, LI Shuwei, et al. Supply of proton enhances CO electrosynthesis for acetate and volatile fatty acid productions[J]. *Bioresource Technology*, 2021, 320: 124245.
- [44] ZHU Xiaobo, 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.
- [45] MAYER A, SCHÄDLER T, TRUNZ S, et al. Carbon monoxide conversion with *Clostridium acetatum*[J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 2018, 115(11): 2740–2750.
- [46] HURST K M, LEWIS R S. Carbon monoxide partial pressure effects on the metabolic process of syngas fermentation[J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2010, 48(2): 159–165.
- [47] BÄHRLE R, BÖHNKE S, ENGLHARD J, et al. Current status of carbon monoxide dehydrogenases (CODH) and their potential for electrochemical applications[J]. *Bioresources and Bioprocessing*, 2023, 10(1): 84.
- [48] DE LACEY A L, STADLER C, FERNANDEZ V M, et al. IR spectroelectrochemical study of the binding of carbon monoxide to the active site of *Desulfovibrio fructosovorans* Ni-Fe hydrogenase[J]. *Journal of Biological Inorganic Chemistry*, 2002, 7(3): 318–326.
- [49] LEMON B J, PETERS J W. Binding of exogenously added carbon monoxide at the active site of the iron-only hydrogenase (CpI) from *Clostridium pasteurianum* [J]. *Biochemistry*, 1999, 38(40): 12969–12973.
- [50] SCHUCHMANN K, MÜLLER V. Direct and reversible hydrogenation of CO₂ to formate by a bacterial carbon dioxide reductase[J]. *Science*, 2013, 342(6164): 1382–1385.
- [51] WANG Shuning, HUANG Haiyan, KAHNT J, et al. NADP-specific electron-bifurcating [FeFe]-hydrogenase in a functional complex with formate dehydrogenase in *Clostridium autoethanogenum* grown on CO[J]. *Journal of Bacteriology*, 2013, 195(19): 4373–4386.
- [52] 朱小飞, 谭相石. 金属组学: Wood-Ljungdah 通路中的金属蛋白/金属酶 [J]. *中国科学 B 辑: 化学*, 2009, 39(7): 607–619.
- ZHU Xiaofei, TAN Xiangshi. Metalomics: Metalloproteins in the Wood-Ljungdahl pathway metalloenzyme[J]. *Science China-Chemistry*, 2009, 39(7): 607–619.
- [53] 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: 163.
- [54] LIU Xiaojing, ZHANG Kang, SUN Yidan, 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.
- [55] FEASTER J T, JONGERIUS A L, LIU Xinyan, et al. Understanding the influence of [EMIM] Cl on the suppression of the hydrogen evolution reaction on transition metal electrodes[J]. *Langmuir*, 2017, 33(37): 9464–9471.
- [56] DUTTA A, KUZUME A, RAHAMAN M, et al. Monitoring the chemical state of catalysts for CO₂ electroreduction: An in operando study[J]. *ACS Catalysis*, 2015, 5(12): 7498–7502.
- [57] QIU Zhenyu, ZHANG Kang, LI XIANG ling, et al. Sn promotes formate production to enhance microbial electrosynthesis of acetate via indirect electron transport[J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2023, 192: 108842.
- [58] CHATZIPANAGIOTOU K R, SOEKHOE V, JOURDIN D L, et al. Catalytic cooperation between a copper oxide electrocatalyst and a microbial community for microbial electrosynthesis[J]. *ChemPlusChem*, 2021, 86(5): 763–777.
- [59] PATIL S A, ARENDS J B A, VANWONTERGHEM I, et al. Selective enrichment establishes a stable performing community for microbial electrosynthesis of acetate from CO₂[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(14): 8833–8843.
- [60] 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.
- [61] BAJRACHARYA S, VANBROEKHOVEN K, BUISMAN C J N, et al. Application of gas diffusion biocathode in microbial electrosynthesis from carbon dioxide[J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2016, 23(22): 22292–22308.
- [62] TIAN Shihao, HE Juan, HUANG Haifeng, 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.
- [63] ZHOU Yonghang, ZHANG Kang, SONG Tianshun, et al. Zeolitic imidazolate framework-8 modified cathode promotes microbial electrosynthesis from carbon dioxide[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, 47(56): 23787–23796.
- [64] THATIKAYALA D, PANT D, MIN B. MnO₂/reduced graphene oxide nanohybrids as a cathode catalyst for the microbial reduction of CO₂ to acetate and isobutyric acid[J]. *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, 2021, 45: 101114.
- [65] SPERLEA T, KREUDER N, BEISSER D, et al. Quantification of the covariation of lake microbiomes and environmental variables using a machine learning-based framework[J]. *Molecular Ecology*, 2021, 30(9): 12

- 2131–2144.
- [66] LI Chunyan, GUO Dongchao, DANG Yan, et al. Application of artificial intelligence-based methods in bioelectrochemical systems: Recent progress and future perspectives[J]. [Journal of Environmental Management](#), 2023, 344: 118502.
 - [67] LESNIK K L, LIU Hong. Predicting microbial fuel cell biofilm communities and bioreactor performance using artificial neural networks[J]. [Environmental Science & Technology](#), 2017, 51(18): 10881–10892.
 - [68] WANG Luguang, LONG Fei, LIANG Dawei, et al. Hydrogen production from lignocellulosic hydrolysate in an up-scaled microbial electrolysis cell with stacked bio-electrodes[J]. [Bioresource Technology](#), 2021, 320: 124314.
 - [69] SEWSYNKER Y, KANA E B G, LATEEF A. Modelling of biohydrogen generation in microbial electrolysis cells (MECs) using a committee of artificial neural networks (ANNs)[J]. [Biotechnology & Biotechnological Equipment](#), 2015, 29(6): 1208–1215.
 - [70] QUASHIE F K, FANG Anran, WEI Li, et al. Prediction of biogas production from food waste in a continuous stirred microbial electrolysis cell (CSMEC) with backpropagation artificial neural network[J]. [Biomass Conversion and Biorefinery](#), 2023, 13(1): 287–298.
 - [71] MA Xianfeng, LI Zheng, ACHENIE L E K, et al. Machine-learning-augmented chemisorption model for CO₂ electroreduction catalyst screening[J]. [The Journal of Physical Chemistry Letters](#), 2015, 6(18): 3528–3533.