微生物电合成-电能驱动的CO₂固定

朱华伟^{①②}, 张延平^{②*}, 李寅^{②*}

① 中国科学院大学, 北京 100049;

② 中国科学院微生物研究所, 中国科学院微生物生理与代谢工程重点实验室, 北京 100101

* 联系人, E-mail: zhangyp@im.ac.cn; yli@im.ac.cn

收稿日期: 2016-06-29; 接受日期: 2016-09-14; 网络版发表日期: 2016-11-21

中国科学院重点部署项目(批准号: ZDRW-ZS-2016-3)资助

摘要 CO₂代表着地球上最广泛的可再生资源, 通过生物固碳途径将CO₂转化为有机物, 是生产生物燃料和生物基化学品的重要方向, 由于能量供给不足和微生物自身生理代谢的限制, 生物固碳效率还有待提高. 利用电能驱动微生物还原CO₂是实现CO₂高效转化的新策略, 被称为微生物电合成. 本文从电合成微生物种类、胞外电子传递、电极材料等方面综述了微生物电合成的研究进展, 并对微生物电合成的未来研究方向进行了展望.

关键词 微生物电合成, CO₂固定, 生物电化学系统, 胞外电子传递, 电极材料

人类对化石资源的大量使用, 导致了当今世界发展面临的两大难题: 能源资源短缺和温室效应. 据国际能源署预测, 到2035年, 世界能源需求将从2009年的120亿吨石油当量增长至180亿吨, 全球CO₂年排放量将从2009年的290亿吨增长至430亿吨^[1]. 因此, 寻找补充化石资源的产品, 减少温室气体排放, 是实现可持续发展的必由之路.

为了实现真正的可持续化和绿色化发展, 能量的最终来源必须是可再生能源, 燃料或化学品分子的碳骨架必须直接或间接来源于CO₂^[2]. 在地球上, 植物通过光合作用利用太阳能转化CO₂, 合成各种各样的有机物. 除光合作用外, 自然界已经发现了另外5条CO₂固定途径, 这5条CO₂固定途径均存在于微生物中^[3].

CO₂分子中的碳原子处于最高氧化态, 即最低能态, 将无机碳转化为有机碳的过程, 需要大量的能量

和还原力^[4]. 目前, CO₂固定效率还不能满足大规模工业化的需求, 主要障碍来自于固碳途径自身的代谢速率较低, 以及固碳所需的能量供给并不高效^[5]. 电能是一种重要的能量形式, 其来源广泛且可再生, 包括太阳能电、风电、核电、水电等, 但是电能的存储利用是一个难题^[1,6]. 将电能作为能量输入, 驱动生物固碳过程, 既可以提高生物固碳效率, 又能解决电能存储利用的困难^[7].

微生物电合成(microbial electrosynthesis, MES), 是指微生物细胞利用电能驱动CO₂还原为有机物的过程^[8]. 广义的微生物电合成, 除电能驱动CO₂的还原外, 还包括电能驱动有机化合物的还原/氧化(本文中“微生物电合成”只指代前者)^[8]. 近年来, 微生物电合成越来越受到人们的关注, 本文从多个方面介绍微生物电合成领域的研究进展、存在的问题和发展方向.

引用格式: 朱华伟, 张延平, 李寅. 微生物电合成-电能驱动的CO₂固定. 中国科学: 生命科学, 2016, 46: 1388–1399
Zhu H W, Zhang Y P, Li Y. Microbial electrosynthesis: CO₂ fixation driven by electricity. Sci Sin Vitae, 2016, 46: 1388–1399, doi: 10.1360/N052016-00226

1 微生物电合成的基本原理

微生物电合成是近10年来发展起来的生物电化学技术. 微生物电合成以电能作为能量输入, CO_2 为唯一碳源, 结果是将可再生的电能转变成稳定可储存的化学能.

微生物电合成过程发生于生物电化学系统(bio-electrochemical systems, BESs)中(图1). 生物电化学系统包含一个阴极、一个阳极, 中间通常由离子交换膜将两极分开, 电极浸于电解质溶液中[8]. 此系统中, 整个细胞作为生物催化剂来驱动固态电极上的氧化反应和还原反应, 在阳极上发生氧化反应, 在阴极上发生还原反应. 生物电化学系统的工作依赖于胞外电子传递(extracellular electron transfer, EET). 胞外电子传递是指微生物将胞内电子导出胞外或从胞外捕获电子的过程. 微生物电合成与微生物燃料电池同属于生物电化学过程, 在微生物燃料电池中, 有机化合物在阳极被微生物氧化, 将化学能转化为电能; 微生物电合成则是微生物利用外源供给的电子, 在阴极将 CO_2 还原为低价态有机物, 两者在能量转换上是一个相反的过程.

微生物电合成的研究目前主要集中在电生物催化剂即微生物种类的选择、电子从电极到细胞的传递机制以及阴极材料的选择和改造等方面(表1).

2 用于微生物电合成的微生物种类、固碳途径及化合物

目前用于微生物电合成的微生物主要包括产甲烷菌(methanogens)、产乙酸菌(acetogens)、部分 O_2 还原微生物(如*Ralstonia eutropha* H16)和混合培养物等(表1)[9,10].

2.1 产甲烷菌

产甲烷菌, 属于厌氧古菌, 能利用 H_2 还原 CO_2 产甲烷. 甲烷是一种良好的燃料分子, 因其溶解度低而利于分离. 目前用于微生物电合成的产甲烷菌主要包括甲烷杆菌目(*Methanobacteriales*)和甲烷八叠球菌目(*Methanosarcinales*). 2009年, Cheng等人[11]首次报道用产甲烷菌(*Methanobacterium palustre*)进行微生物电合成, 在阴极电势低于 -0.5 V (vs. SHE, SHE指标准氢电极)条件下可以生成甲烷. 阴极电势为 -0.8 V (vs. SHE)时, 以 CO_2 为唯一碳源, 甲烷合成速率为 200 mmol m^{-2}

图1 微生物电合成原理示意图(网络版彩图)

微生物细胞可以直接从电极表面获得电子还原 CO_2 , 也可以通过非生物电化学还原方式产生 H_2 , Formate, NH_3 等电子载体, 微生物利用这些电子载体还原 CO_2

天 $^{-1}$, 只有微量的 H_2 生成, 库伦效率达到了96%. 同样, Villano等人[12]采用产甲烷菌混合菌群进行微生物电合成, 在阴极电势低于 -0.65 V (vs. SHE)条件下可以生成甲烷, 在阴极电势为 -0.9 V (vs. SHE)条件下, 甲烷合成速率达到了 $400 \text{ mmol m}^{-2} \text{ 天}^{-1}$, 库伦效率为80%. Van Eerten-Jansen等人[13]用混合菌群anaerobic sludge进行了长达188天的微生物电合成, 甲烷的平均合成速率为 $0.006 \text{ m}^3 \text{ m}^{-3} \text{ 天}^{-1}$, 但库伦效率只有23%. 2015年, Nichols等人[14]在*Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*上报导了采用甲烷八叠球菌(*Methanosarcina barkeri*)进行微生物电合成产甲烷的研究, 在最适合的电流条件下, 7天内生成了110 mL(4.3 mmol)甲烷, 库伦效率达到74%. 该过程采用Pt或 $\alpha\text{-NiS}$ 作为阴极材料, 通过裂解水产生 H_2 , H_2 作为还原力将 CO_2 还原. 菌株不同是导致产甲烷速率和库伦效率存在差异的原因之一. 除此之外, 还与电极材料、电合成装置(存在电化学损失)、操作条件(如设置电压高低)、操作时长等因素有关. 由于对产甲烷菌的工程改造还比较困难, 这限制了其产物种类的拓宽和催化能力的提升.

2.2 产乙酸菌

产乙酸菌, 属于厌氧细菌, 可以将 CO_2 转化为多种多样的燃料分子和化学品, 包括乙酸、乙醇、丙酮、丁醇、丁酸、2,3-丁二醇等[15]. 在自然环境下, 产乙酸菌以 H_2 作为电子供体, 通过Wood-Ljungdahl途径把 CO_2

表1 微生物电合成研究汇总^{a)}

微生物	阳极材料	阴极材料	阴极电势 (V)(vs. SHE)	电子传 递方式	H ₂ 产生	碳源	主要产物	主要产物产率 (mmol m ⁻² 天 ⁻¹)	库伦效率	操作 时长	参考 文献
产甲烷菌											
<i>Methanobacterium palustre</i>	石墨纤维刷	碳布	-0.80	直接	微量	纯CO ₂	CH ₄	200	96%	40 h	[11]
Hydrogenophilic methanogenic culture (混合菌群)	玻碳棒	碳纸	-0.90	直接和 间接	有	N ₂ /CO ₂ (70:30 v/v)	CH ₄	400	80%	8 h	[12]
Anaerobic sludge (混合菌群)	镀铂钛网	石墨毡	-0.55	直接和 间接	有	NaHCO ₃	CH ₄	0.006 m ³ m ⁻³ 天 ^{-1**}	23%	188 天	[13]
<i>Methanosarcina barkeri</i>	铂网	铂或硫化镍	-0.80	间接	有	纯CO ₂	CH ₄	723	74%	160 h	[14]
Anaerobic sludge suspensions (混合菌群)	碳棒	碳棒	-0.70	直接和 间接	有	纯CO ₂	CH ₄	0.01 m ³ m ⁻² 天 ^{-1**}	24%	240 h	[46]
<i>Methanobacterium</i> - like archaeon strain IM1	石墨棒	石墨棒	-0.40	直接	无	N ₂ /CO ₂ (90:10 v/v)	CH ₄	3.5	80%	23 天	[47]
产乙酸菌											
<i>Sporomusa ovata</i>	石墨棒(未抛光)	石墨棒(未抛光)	-0.40	直接	微量	N ₂ /CO ₂ (80:20 v/v)	乙酸、少量2- 氧-丁酸	23	85%	6 天	[16]
<i>Sporomusa silvacetica</i>	石墨棒(未抛光)	石墨棒(未抛光)	-0.40	直接	无	N ₂ /CO ₂ (80:20 v/v)	乙酸、少量2- 氧-丁酸	1.06	48%±6%	8 天	[17]
<i>Sporomusa sphaeroides</i>	石墨棒(未抛光)	石墨棒(未抛光)	-0.40	直接	无	N ₂ /CO ₂ (80:20 v/v)	乙酸	0.77	84%±26%	10 天	[17]
<i>Clostridium ljungdahlui</i>	石墨棒(未抛光)	石墨棒(未抛光)	-0.40	直接	无	N ₂ /CO ₂ (80:20 v/v)	乙酸、微量2- 氧-丁酸和甲酸	2.37	82%±10%	7 天	[17]
<i>Clostridium aceticum</i>	石墨棒(未抛光)	石墨棒(未抛光)	-0.40	直接	无	N ₂ /CO ₂ (80:20 v/v)	乙酸 2-氧-丁酸	0.98 0.58	53%±4%	13 天	[17]
<i>Moorella thermoacetica</i>	石墨棒(未抛光)	石墨棒(未抛光)	-0.40	直接	无	N ₂ /CO ₂ (80:20 v/v)	乙酸	1.74	85%±7%	8 天	[17]
Mixed culture WW (混合菌群)	圆形铂片	碳毡	-0.90	间接	有	NaHCO ₃	乙酸	666.7	40%–50%	7 天	[20]

续表 1

微生物	阳极材料	阴极材料	阴极电势 (V)(vs. SHE)	电子传递 方式	H ₂ 产生	碳源	主要产物	主要产物产率 (mmol m ⁻² 天 ⁻¹)	库伦效率	操作 时长	参考 文献
<i>Clostridium ljungdahlii</i>	圆形铂片	碳毡	-0.70	间接	有	NaHCO ₃	乙酸	125.2	40%	7 天	[20]
Activated sludge (混合菌群)	碳毡	碳毡	-0.95	直接和 间接	有	纯 CO ₂	乙酸 CH ₄	322.2 0.03 m ³ m ⁻² 天 ^{-1**}	97%	24 h	[21]
Brewery waste (混合菌群)	石墨棒	石墨棒	-0.59	直接和 间接	有	纯 CO ₂	乙酸 H ₂	2.6 mmol/天** 15 mmol/天**	84%±8%	20 天	[22]
<i>Moorella thermoacetica</i>	盘绕铂丝	玻碳棒	-0.58	间接 (methyl viologen)	有	纯 CO ₂	甲酸	213.6	80%	24 h	[23]
<i>Clostridium formicoaceticum</i>	盘绕铂丝	玻碳棒	-0.58	间接 (methyl viologen)	有	纯 CO ₂	甲酸	136.3	100%	12 h	[23]
Enriched carboxydutrophic mixed culture(混 合菌群)	钛棒	碳布	-0.80	间接或 直接	有	纯 CO ₂	乙酸 丁酸	140.4 49.7	32%	19 天 9 天	[24]
<i>Sporomusa ovata</i>	石墨板	石墨板	anode poised at +0.50 V	直接	无	NaHCO ₃	乙酸	49.9	90%	120 h	[26]
<i>Sporomusa ovata</i>	石墨棒	碳布	-0.40	直接	无	N ₂ /CO ₂ (80:20 v/v)	乙酸	6.0±1.4	76%±14%	15 天	[51]
<i>Sporomusa ovata</i>	石墨棒	壳聚糖-包被碳布	-0.40	直接	无	N ₂ /CO ₂ (80:20 v/v)	乙酸	45.8±11.2	86%±12%	9 天	[51]
<i>Sporomusa ovata</i>	石墨棒	三聚氰氨-包 被碳布	-0.40	直接	无	N ₂ /CO ₂ (80:20 v/v)	乙酸	41.0±10.0	81%±16%	13 天	[51]
<i>Sporomusa ovata</i>	石墨棒	3-氨丙基三乙氧 基硅烷-包被碳布	-0.40	直接	无	N ₂ /CO ₂ (80:20 v/v)	乙酸	19.0±4.0	82%±11%	12 天	[51]
<i>Sporomusa ovata</i>	石墨棒	金纳米颗粒- 包被碳布	-0.40	直接	无	N ₂ /CO ₂ (80:20 v/v)	乙酸	36.2±8.8	83%±14%	7 天	[51]
<i>Sporomusa ovata</i>	石墨棒	钯纳米颗粒- 包被碳布	-0.40	直接	无	N ₂ /CO ₂ (80:20 v/v)	乙酸	28.2±7.0	79%±16%	12 天	[51]

续表1

微生物	阳极材料	阴极材料	阴极电势 (V)(vs. SHE)	电子传递 方式	H ₂ 产生	碳源	主要产物	主要产物产率 (mmol m ⁻² 天 ⁻¹)	库伦效率	操作 时长	参考 文献
<i>Sporomusa ovata</i>	石墨棒	镍纳米颗粒- 包被碳布	-0.40	直接	无	N ₂ /CO ₂ (80:20 v/v)	乙酸	27.2±6.6	80%±15%	6天	[51]
<i>Sporomusa ovata</i>	石墨棒	碳纳米管-棉织物	-0.40	直接	无	N ₂ /CO ₂ (80:20 v/v)	乙酸	20.4±5.0	83%±10%	10天	[51]
<i>Sporomusa ovata</i>	石墨棒	碳纳米管-聚 酯织物	-0.40	直接	无	N ₂ /CO ₂ (80:20 v/v)	乙酸	19.2±4.8	82%±8%	5天	[51]
<i>Sporomusa ovata</i>	石墨棒	镍纳米丝-包 被石墨	-0.40	直接	无	N ₂ /CO ₂ (80:20 v/v)	乙酸	56.4	82%±14%	8天	[52]
Mixed microbial consortium (混合菌群)	铂丝	NanoWeb-RVC	-0.85	直接和 间接	有	NaHCO ₃	乙酸	3250*	70%±11%	140天	[54]
Mixed microbial consortium(同上)	铂丝	EPD-3D	-0.85	直接和 间接	有	NaHCO ₃	乙酸	11400±500*	100%±4%	63天	[55]
Mixed microbial consortium(同上)	铂丝	EPD-3D	-1.10	直接和 间接	有	纯CO ₂	乙酸	22200*	99%	瞬时	[56]
O ₂ 还原微生物											
<i>Ralstonia eutropha</i> H16	铂网	铝箔	-1.40	间接(甲 酸)	微量	15% CO ₂	异丁醇 3-甲基-1-丁醇	17.0 8.0	—	100 h	[33]
<i>Ralstonia eutropha</i> H16	磷酸钴(CoPi)	不锈钢	E=3.0 V	间接	有	纯CO ₂	异丙醇	90	—	120 h	[34]
<i>Nitrosomonas</i> <i>europaea</i>	—	玻碳	-0.90—1.40	间接 (NH ₃)	—	CO ₂	biomass	—	100%	>15天	[37]

a) 主要产物产率, 指单位时间(天)内单位阴极表面积(m²)上生成产物的毫摩尔(mmol)数, 单位mmol m⁻² 天⁻¹. *: 以投影面积计算; **: 没有相应数据将其标准化为mmol m⁻² 天⁻¹, 以其他单位表示. “电子传递方式”一栏, 在“间接”之后的括号中标示了电子载体, 未标示的为H₂. 操作时长单位为h(小时)或天.

还原为乙酸, Wood-Ljungdahl途径被认为是目前所有已知固碳途径中能耗最低的固碳途径^[3]. 2010年, Nevin等人^[16]首次采用产乙酸菌(*Sporomusa ovata*)进行微生物电合成, 在阴极电势为 -0.4 V (vs. SHE) 的条件下, 生成了乙酸和少量的2-氧-丁酸, 乙酸的持续生产能力达到3个月之久, 但乙酸的产率还比较低, 为 $23\text{ mmol m}^{-2}\text{ d}^{-1}$. 2011年, Nevin等人^[17]研究了其他产乙酸菌是否具有微生物电合成能力. 研究表明, 除了*S. ovata*, 另外两种鼠孢菌属*S. silvacetica*和*S. sphaeroides*同样能进行微生物电合成, 但效率比*S. ovata*低约20~30倍. 除了革兰氏阴性菌*Sporomusa*属, 3种革兰氏阳性产乙酸菌也能捕获电子还原 CO_2 产乙酸, 包括*Clostridium ljungdahlii*, *Clostridium aceticum*和*Moorella thermoacetica*. 有趣的是, *Acetobacterium woodii*不能从阴极接受电子, 不能进行微生物电合成, 原因可能是*A. woodii*的ATP合酶是 Na^+ 依赖的, 而微生物电合成过程需要消耗质子, 产生质子梯度偶联 H^+ 依赖的ATP合成^[18,19]. 相比于纯培养物, 混合培养物具有长时间的生产能力, 持续生产能力可达3~5个月之久^[20~22]. 除乙酸外, 产乙酸菌微生物电合成还可以生产甲酸、丁酸等有机物. Song等人^[23]证明了产乙酸菌*M. thermoacetica*和*C. formicoaceticum*能消耗电能转化 CO_2 为甲酸, 进一步扩充了电还原 CO_2 的生物催化剂选择. Ganigue等人^[24]首次报道了以 CO_2 为唯一碳源, 通过生物电化学方法生产丁酸. 在所有已经研究过的产乙酸菌中, *S. ovata*的催化效率最高, 被认为是电合成微生物的最好选择^[25,26]. 在产乙酸菌中, *C. ljungdahlii*和*C. aceticum*越来越受到研究者的青睐, 因为其全基因组测序已经完成, 遗传改造工具也逐渐发展起来^[27~32], 是电合成微生物的良好选择. 乙酰-CoA是Wood-Ljungdahl途径的中间产物, 是多种有机物的合成前体, 因此对产乙酸菌进行遗传工程改造, 重新分配碳流和电子流, 可以合成更多高价值的生物化学品, 并提高电合成效率.

2.3 部分 O_2 还原微生物

部分 O_2 还原微生物(即好氧微生物)也可进行微生物电合成. 罗尔斯通氏菌(*Ralstonia eutropha*)具有自养和异养两种生活模式, 在自养代谢模式下, 利用 H_2 供能, 通过卡尔文循环固定 CO_2 . Li等人^[33]利用电能驱动的电化学反应将 CO_2 转化为甲酸, 甲酸作为电子载体驱动*R. eutropha* H16将 CO_2 固定为异丁醇和3-甲

基-1-丁醇, 100 h内合成了 140 mg/L 混合醇. 2015年, Torella等人^[34]同样采用*R. eutropha* H16进行微生物电合成, 通过电解水产生 H_2 , H_2 在氢化酶作用下产生ATP和NADPH, 驱动 CO_2 固定为3-磷酸甘油酸, 进而生产异丙醇, 120 h内异丙醇产量达到 216 mg/L . 另外, 自养的铁氧化细菌^[35,36]和氨氧化细菌^[37]也可用于微生物电合成. 好氧微生物中, 由于大量的电子用于 O_2 的还原和生物量的合成, 流向目标产物的电子占比很小^[38]. 厌氧微生物进行生物电合成时, 90%以上的电子流向了目标产物, 而好氧微生物中却不足5%^[9,33].

对一个实际的微生物电合成系统, 首要的是选择合适的微生物. 微生物种类的选择需满足3个条件: (i) 微生物能够吸收和同化电极上的电子; (ii) 微生物具有固定 CO_2 的能力; (iii) 微生物固定的 CO_2 可以实现特异性生产目标产物. 另外, 还需综合考虑微生物自身的生理代谢特征, 如厌氧/好氧、生长速率、生产速率、遗传可操作性、嗜碱性等. 产乙酸菌是目前微生物电合成系统中最常用的微生物, 因其具有能耗较低的生物固碳途径、可供使用的基因组信息和一定的遗传改造技术. 未来, 微生物电合成种类还应进一步扩充, 包括其他具有天然固碳能力的微生物和异养微生物(特别是模式微生物, 如大肠杆菌). 微生物电合成研究还应着眼于其他 CO_2 固定途径, 或对其进行改造, 或设计出新的固碳途径. 不同固碳途径所需的能量和还原力不同, 不同微生物之间的生理代谢和遗传背景存在差异, 只有微生物细胞系统与电化学系统相适配, 才能组建出高效的微生物电合成系统.

3 胞外电子传递与电子载体

微生物电合成需要将电子从阴极表面传递到细胞, 以此提供能量和还原力. 胞外电子传递包括直接传递和间接传递两种方式.

直接电子传递指微生物细胞从电极表面直接获得电子, 不需要电子载体(如 H_2)的参与(图1). 电子直接传递过程由于具有较低的电势, 可以实现较高的电流效率^[2]. 电子的直接传递需要微生物细胞与电极之间存在物理接触, 微生物在电极表面形成生物膜(biofilm), 因此具有直接催化和保留时间长的优势, 但生物膜内外存在底物和产物的扩散限制, 特别地, 对于工业规模生产, 直接电子传递还受限于电极的表面

积大小^[2,39].

直接电子传递过程需要膜结合的氧化还原蛋白参与. 目前, 对定位于细胞表面的氧化还原蛋白研究还较少, 对具体的电子传递机制还不了解. 对胞外电子传递机制研究得相对比较透彻的微生物是地杆菌(*Geobacter sulfurreducens*)和希瓦氏菌(*Shewanella oneidensis* MR-1), 其胞外电子传递的重要元件是细胞色素c^[40,41]. 这些细胞色素蛋白都定位于细胞膜, 具有氧化还原活性, 负责将电子从胞内传递到胞外. 地杆菌(*G. sulfurreducens*)的胞外电子传递系统被称为分支OMCs系统, 主要由MacA, PpcA, OMCs(如OmcB, OmcC, OmcS, OmcZ等)组成^[42]. 其中, MacA定位于细胞内膜, PpcA定位于周质空间, OMCs定位于细胞外膜. 希瓦氏菌(*S. oneidensis* MR-1)胞外电子传递途径称为Mtr途径, 主要由CymA, MtrA, MtrB, MtrC和OmcA组成^[42]. 其中, CymA定位于细胞内膜, MtrB是一个孔蛋白, MtrB负责将MtrA和MtrC组织到细胞外膜, 形成一个稳定的复合体MtrCAB, OmcA定位于细胞表面. 对地杆菌(*G. sulfurreducens*)基因转录丰度进行微阵列分析发现, 细胞色素c基因在产电流过程中高表达^[43]. 但是, 该研究也表明, 电子从微生物到电极与电子从电极到微生物的传递过程是不同的. 除了细胞色素外, 在产乙酸菌中, 膜结合的铁氧化还原蛋白被认为是电子传递的重要元件, 包括Rnf复合体、Ech复合体^[44]. Rnf复合体存在于*C. ljungdahlii*中, Ech复合体存在于*M. thermoacetica*中, 它们同时参与着电子传递和质子转运过程, 即电子传递偶联ATP合成^[42]. 产乙酸菌中, *S. ovate*, *C. ljungdahlii*, *C. aceticum*以及*M. thermoacetica*都被证实可以直接从阴极表面获取电子, 但对具体的电子传递机制还不清楚^[16,17,42].

电子的间接传递指通过电子载体将电子传递给微生物细胞(图1). 电子载体包括H₂、甲酸、NH₃、硫化物、Fe²⁺等, 这些电子载体通过电化学还原再生^[9]. 其中, H₂和甲酸的氧化还原电势较低, 微生物可以从中获得足够的能量来支持细胞的生长和CO₂的还原. H₂作为电子载体也存在一些不足, (i) H₂在水中的溶解度较低, 限制了其传质效率; (ii) 阴极产H₂过程需要较高的过电势, 能量损失大, 效率低; (iii) 使用H₂存在的安全问题将增加大规模生产中成本. 相比于H₂, 甲酸在水溶液中溶解度高, 不存在安全问题^[2,8]. 在电子的间接传递系统中, 微生物细胞处于浮游状态, 因此底物

与产物的扩散限制降低, 不受限于电极表面积, 但对于工业规模的连续生产, 微生物细胞不能长期保留, 并且电子载体与细胞的接触几率低^[39]. 在最近的电合成研究报道中, 产甲烷球菌(*Methanococcus maripaludis*)将氢化酶和甲酸脱氢酶释放到胞外, 氢化酶和甲酸脱氢酶吸附到阴极表面, 接受电子产生H₂和甲酸供给细胞, 这属于电子的间接传递, 但电子载体是通过生物催化产生的^[45].

产甲烷菌既能直接从阴极表面获得电子, 也可以通过消耗非生物催化生成的H₂进行CO₂的还原^[46]. Beese-Vasbender等人^[47]利用*Methanobacterium*-like archaeon strain IM1纯培养物进行微生物电合成, 在 $E = -0.4$ V(vs. SHE)条件下, 明确证实了该过程中电子直接从阴极表面传递到细胞, 没有电子载体如H₂的参与. Nichols等人^[14]通过析氢反应进行CO₂固定, 电子通过H₂传递给CO₂, 是典型的间接传递. 而Villano等人^[12]、Van Eerten-Jansen等人^[13]和Zhen等人^[46]的研究也证明甲烷合成的电子可以来源于直接传递过程, 也可由H₂提供, 这取决于所使用的电压和电极材料等. Lohner等人^[48]在产甲烷球菌(*M. maripaludis*)中敲除了所有的氢化酶, 甲烷的合成速率只有野生菌株的10%, 说明甲烷的合成主要是H₂依赖的, 10%的合成速率也表明还存在不依赖氢化酶的电子传递途径, 但目前其分子机制还不清楚^[49].

对一个实际的微生物电合成系统, 需要考虑电子传递方式. 阴极电势高低直接影响着电子传递方式. 对于能直接从电极上接受电子的微生物, 如果保持电子的直接传递而避免间接传递, 则阴极电势不能低于H⁺/H₂的氧化还原电势(-0.41 V vs. SHE, pH=7.0). 一般来说, 阴极电势越高, 电流密度越小, 电合成效率较低; 反之, 阴极电势越低, 电流密度越大, 电合成效率越高, 但电能损失也越大. 同时, 在高电流密度条件下, H₂生成速率加快, 大量聚集在阴极表面, 造成吸附在电极表面的生物膜滑落, 影响了电子的直接传递. 因此, 阴极所加电势是微生物电合成中需要考虑和研究的一个重要参数.

4 电极材料的选择和改造

电极材料是微生物电合成系统的重要组件, 直接影响着生物膜的形成和电子传递过程. 目前, 微生物电

合成系统阴极材料大多使用市售碳质材料, 如碳纸、碳布、碳毡、颗粒石墨、石墨棒等^[50]. 这些常见的电极材料成本较低、制备简单、扩展性好, 但比表面积较小, 生物相容性差, 不利于微生物细胞的附着. 网状玻璃碳(reticulated vitreous carbon, RVC)也是一种市售的廉价碳质材料, RVC材料与碳布和碳纸相比的优势在于它们具有发达的孔隙, 孔隙度在90%以上, 有较高的比表面积和导电率^[50]. 应用物理或化学等方法对碳质材料进行表面修饰, 可以有效提升电极材料的性能^[10].

对电极表面进行修饰使其带有正电荷, 可以提高细菌与电极之间的相互作用, 有利于生物膜的形成. Zhang等人^[51]使用多种方法对碳布进行修饰, 通过*S. ovata*电合成测试了这些电极材料的性能. 与未经修饰的碳布相比, 壳聚糖和三聚氰氨修饰使乙酸产率提高了6~7倍, 3-氨基丙基三乙氧基硅烷和聚苯胺修饰提高了3倍, 金属纳米颗粒(包括金、钯、镍)处理使电合成效率分别提高了6, 4.7和4.5倍. 另外, 用碳纳米管修饰棉布和聚酯纤维制得电极材料, 其乙酸电合成效率也比碳布材料高3倍. 壳聚糖修饰电极乙酸产率最高, 达到 $(45.8 \pm 11.2) \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, 电流密度为 0.0475 mA/cm^2 . 所有电极材料的库伦效率均在80%左右. 在这些材料中, 金属纳米颗粒(特别是金和钯)和碳纳米管的成本还比较高.

Nie等人^[52]将镍纳米颗粒锚定到石墨表面, 将该电极材料用于*S. ovata*的微生物电合成, 与未经处理的石墨材料相比, CO_2 还原速率提高了2.3倍, 乙酸产率为 $56.4 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$. 镍纳米颗粒结构增加了细胞附着面积, 提高了传导效率. 另外, 带正电荷的镍纳米颗粒使表面带负电的细胞更紧密地附着在石墨电极表面, 促进了电子传递和乙酸合成.

纳米材料是电极材料发展的方向^[53]. 网状玻璃碳具有微孔结构, 是一种良好的支持材料, Keller研究组^[50,54]将碳纳米管镀在网状玻璃碳表面, 制得一种新型多层孔状电极材料NanoWeb-RVC. 这种新型电极材料具有良好的生物相容性和传导性, 其电流密度比RVC高3倍. 采用NanoWeb-RVC作为电极材料, 选用混合培养物进行微生物电合成, 电流密度(标准化到投影面积)达到 3.7 mA/cm^2 , 乙酸产率(标准化到投影面积)为 $3.25 \text{ mol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, 与石墨板电极材料相比分别提高了1.7和2.6倍(标准化到总面积), 为当时所有报道

的微生物电合成系统中的最高水平^[54]. 有趣的是, 未修饰的RVC表面既没有生物膜形成, 也没有乙酸生成, 说明纳米结构对生物膜的形成和电子传递是至关重要的. 电合成性能的提高主要归功于NanoWeb-RVC的纳米结构而不是总面积的增加, 纳米结构提高了细菌-电极相互作用和胞外电子传递速率. NanoWeb-RVC具有的高表面积/体积比特征不仅使生物膜面积最大化, 同时也提高了传质效率. NanoWeb-RVC在工业规模生产中也极具应用潜力, NanoWeb-RVC材料的规模化制备容易, 成本处于合理区间; 其次, 支持材料RVC可以进行随意切割, 因此可以根据反应器需要制备出不同形状和大小的NanoWeb-RVC. RVC的大孔结构与碳纳米管的纳米结构结合有效提高了电流传输速率和微生物电合成速率.

随后, Keller研究组^[55]通过电泳沉积法在网状玻璃碳表面镀上多层碳纳米管材料, 制备得另外一种新型电极材料命名为EPD-3D, 利用该电极材料进行混合培养物的微生物电合成(混合培养物来源于NanoWeb-RVC系统), 在阴极电势为 -0.85 V(vs. SHE) 条件下, 电流密度达到了 10.2 mA/cm^2 , 乙酸产率为 $(11.4 \pm 0.5) \text{ mol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$. 紧接着, Keller研究组^[56]探究了pH、电极电势、电极材料的大孔直径等因素对电合成效率的影响, 在pH为6.7, 孔径为45 ppi(pores per inch), 阴极电势为 -1.1 V(vs. SHE) 条件下, 实现了超高的乙酸产率, 达到了 $22.2 \text{ mol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, 即 $1330 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$.

对一个实际的微生物电合成系统, 电极材料的选择至关重要. 理想的电极材料需要具有良好的电子活性表面、较高的电子传递速率和较低过电势. 特别地, 对于电子直接传递的微生物电合成系统, 电极材料还需要具有较大的表面积和较好的生物相容性, 以利于生物膜的形成. 另外, 选用电极材料还需考虑成本和可扩展性. 传统的电极材料很难实现电极-微生物之间高效的电子传递, 改造和开发新型电极材料势在必行.

5 模式细菌——大肠杆菌的微生物电合成

天然的电化学活性微生物由于遗传改造的困难和生理特征等的限制, 很难实现工业规模生产, 利用大肠杆菌进行微生物电合成是微生物电合成发展的重要方向.

Bar-Even等人^[57]提出, 改造大肠杆菌, 使其能够利用甲酸为碳源, 而甲酸可以通过电催化还原CO₂而来. 中性红(NR)介导的大肠杆菌电发酵(electro-fermentation)可以生成更多的还原产物^[58]. 对其机制进行研究发现, 还原性中性红(NRH₂)并没有对NAD⁺进行还原, 而是还原了甲基萘醌(MK), 还原性的甲基萘醌(MKH₂)通过arc(aerobic respiratory control)传感系统调控基因表达, 当存在电子受体时, MKH₂可以驱动末端还原酶对电子受体进行还原^[59]. 因此, 当有电子载体(如甲酸、中性红)存在时, 大肠杆菌可以从阴极获得电子进行代谢和生物转化.

能否让大肠杆菌实现从电极上直接获取电子? 在大肠杆菌中构建电子传递链是实现这一可能的路径. 2010年, Jensen等人^[60]在大肠杆菌中成功表达了希瓦氏菌胞外电子传递链中的MtrABC蛋白并定位于正确位置, 改造后的大肠杆菌可以高效还原胞外的Fe₂O₃. 该电子传递途径的构建, 使细胞内的电子能够传递到外膜, 在细胞和非生命形式的电子载体或供体之间建立起了联系. 目前为止, Mtr电子传递途径, 包括MtrA, MtrB, MtrC, CymA, 已经以不同配置形式在大肠杆菌中被重建^[61].

还原力平衡是代谢工程的主要问题, 生物电化学技术为此提供了一种新的解决方法^[62]. 通过生物电化学方法将NAD(P)⁺还原为NAD(P)H, 可以使大肠杆菌成为一个高效、灵活的微生物电合成系统^[63]. 广义的微生物电合成还包括电驱动有机化合物的转化, 即电

子受体除了CO₂, 还可以是有机物, 例如, 电驱动硫酸盐还原菌将乙酸和丁酸还原为乙醇和丙酮, 电驱动希瓦氏菌将富马酸还原为琥珀酸^[64]. 因此, 大肠杆菌微生物电合成既可以实现有机物的生物转化, 也可以通过引入CO₂固定途径实现电能驱动的CO₂还原.

6 展望

微生物电合成有望成为未来生物制造的重要技术, 但目前微生物电合成效率还处于较低水平. 微生物电合成的核心是电子从电极到细胞的传递过程, 目前对该过程的认识还不够深入. 能进行直接电子传递的微生物范围有多大? 微生物如何与电极相互作用? 微生物如何从电极上获取电子? 获取的电子如何转化为还原力NAD(P)H和ATP? 只有深入理解胞外电子传递机制, 才能有效提高电子传递效率, 推动微生物电合成发展和实际应用. 除此之外, 为了达到工业化生产要求, 还需要从以下3个方面进行研究: (i) 对产乙酸菌等微生物进行遗传改造, 生产更多高附加值化学品, 实现电子供给与产物合成有效贯通; (ii) 开发低成本、可扩展、高表面积、高传导性和生物相容性的电极材料; (iii) 优化反应器设计, 探究操作条件和产物分离技术. 微生物电合成的发展需要综合电化学、材料科学、工程学、微生物学、代谢工程与合成生物学等多学科领域知识. 微生物电合成方兴未艾, 随着研究的不断深入, 未来将能实现从廉价CO₂和可再生电能到燃料和化学品的高效生产.

参考文献

- 1 Chu S, Majumdar A. Opportunities and challenges for a sustainable energy future. *Nature*, 2012, 488: 294–303
- 2 Li H, Liao J C. Biological conversion of carbon dioxide to photosynthetic fuels and electrofuels. *Energy Environ Sci*, 2013, 6: 2892–2899
- 3 Fast A G, Papoutsakis E T. Stoichiometric and energetic analyses of non-photosynthetic CO₂-fixation pathways to support synthetic biology strategies for production of fuels and chemicals. *Curr Opin Chem Eng*, 2012, 1: 380–395
- 4 Glueck S M, Gümüş S, Fabian W M F, et al. Biocatalytic carboxylation. *Chem Soc Rev*, 2010, 39: 313–328
- 5 巩伏雨, 蔡真, 李寅. CO₂固定的合成生物学. *中国科学: 生命科学*, 2015, 45: 993–1002
- 6 Blankenship R E, Tiede D M, Barber J, et al. Comparing photosynthetic and photovoltaic efficiencies and recognizing the potential for improvement. *Science*, 2011, 332: 805–809
- 7 Zhang T. More efficient together. *Science*, 2015, 350: 738–739
- 8 Rabaey K, Rozendal R A. Microbial electrosynthesis—revisiting the electrical route for microbial production. *Nat Rev Micro*, 2010, 8: 706–716
- 9 Lovley D R, Nevin K P. Electrobiocommodities: powering microbial production of fuels and commodity chemicals from carbon dioxide with electricity. *Curr Opin Biotech*, 2013, 24: 385–390
- 10 Tremblay P L, Zhang T. Electrifying microbes for the production of chemicals. *Front Microbiol*, 2015, 6: 201
- 11 Cheng S, Xing D, Call D F, et al. Direct biological conversion of electrical current into methane by electromethanogenesis. *Environ Sci Technol*,

- 2009, 43: 3953–3958
- 12 Villano M, Aulenta F, Ciucci C, et al. Bioelectrochemical reduction of CO₂ to CH₄ via direct and indirect extracellular electron transfer by a hydrogenophilic methanogenic culture. *Bioresour Tech*, 2010, 101: 3085–3090
 - 13 Van Eerten-Jansen M C A A, Heijne A T, Buisman C J N, et al. Microbial electrolysis cells for production of methane from CO₂: long-term performance and perspectives. *Int J Energy Res*, 2012, 36: 809–819
 - 14 Nichols E M, Gallagher J J, Liu C, et al. Hybrid bioinorganic approach to solar-to-chemical conversion. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2015, 112: 11461–11466
 - 15 Schiel-Bengelsdorf B, Dürre P. Pathway engineering and synthetic biology using acetogens. *FEBS Lett*, 2012, 586: 2191–2198
 - 16 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. *MBio*, 2010, 1: e00103-10
 - 17 Nevin K P, Hensley S A, Franks A E, et al. Electrosynthesis of organic compounds from carbon dioxide is catalyzed by a diversity of acetogenic microorganisms. *Appl Environ Microbiol*, 2011, 77: 2882–2886
 - 18 Lovley D R. Powering microbes with electricity: direct electron transfer from electrodes to microbes. *Environ Microbiol Rep*, 2011, 3: 27–35
 - 19 Schuchmann K, Müller V. Autotrophy at the thermodynamic limit of life: a model for energy conservation in acetogenic bacteria. *Nat Rev Micro*, 2014, 12: 809–821
 - 20 Bajracharya S, ter Heijne A, Dominguez Benetton X, et al. Carbon dioxide reduction by mixed and pure cultures in microbial electrosynthesis using an assembly of graphite felt and stainless steel as a cathode. *Bioresour Tech*, 2015, 195: 14–24
 - 21 Jiang Y, Su M, Zhang Y, et al. Bioelectrochemical systems for simultaneously production of methane and acetate from carbon dioxide at relatively high rate. *Int J Hydrogen Energy*, 2013, 38: 3497–3502
 - 22 Marshall C W, Ross D E, Fichot E B, et al. Long-term operation of microbial electrosynthesis systems improves acetate production by autotrophic microbiomes. *Environ Sci Technol*, 2013, 47: 6023–6029
 - 23 Song J, Kim Y, Lim M, et al. Microbes as electrochemical CO₂ conversion catalysts. *Chem Sus Chem*, 2011, 4: 587–590
 - 24 Ganigue R, Puig S, Batlle-Vilanova P, et al. Microbial electrosynthesis of butyrate from carbon dioxide. *Chem Commun*, 2015, 51: 3235–3238
 - 25 Blanchet E, Duquenne F, Rafrafi Y, et al. Importance of the hydrogen route in up-scaling electrosynthesis for microbial CO₂ reduction. *Energy Environ Sci*, 2015, 8: 3731–3744
 - 26 Gong Y, Ebrahim A, Feist A M, et al. Sulfide-driven microbial electrosynthesis. *Environ Sci Technol*, 2013, 47: 568–573
 - 27 Köpke M, Held C, Hujer S, et al. *Clostridium ljungdahlii* represents a microbial production platform based on syngas. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2010, 107: 13087–13092
 - 28 Leang C, Ueki T, Nevin K P, et al. A genetic system for *Clostridium ljungdahlii*: a chassis for autotrophic production of biocommodities and a model homoacetogen. *Appl Environ Microbiol*, 2013, 79: 1102–1109
 - 29 Heap J T, Pennington O J, Cartman S T, et al. The ClosTron: a universal gene knock-out system for the genus *Clostridium*. *J Microbiol Methods*, 2007, 70: 452–464
 - 30 Berzin V, Kiriukhin M, Tyurin M. Selective production of acetone during continuous synthesis gas fermentation by engineered biocatalyst *Clostridium* sp. MAceT113. *Lett Appl Microbiol*, 2012, 55: 149–154
 - 31 Berzin V, Kiriukhin M, Tyurin M. Elimination of acetate production to improve ethanol yield during continuous synthesis gas fermentation by engineered biocatalyst *Clostridium* sp. MTEtOH550. *Appl Biochem Biotechnol*, 2012, 167: 338–347
 - 32 Banerjee A, Leang C, Ueki T, et al. Lactose-inducible system for metabolic engineering of *Clostridium ljungdahlii*. *Appl Environ Microbiol*, 2014, 80: 2410–2416
 - 33 Li H, Opgenorth P H, Wernick D G, et al. Integrated electromicrobial conversion of CO₂ to higher alcohols. *Science*, 2012, 335: 1596
 - 34 Torella J P, Gagliardi C J, Chen J S, et al. Efficient solar-to-fuels production from a hybrid microbial-water-splitting catalyst system. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2015, 112: 2337–2342
 - 35 Summers Z M, Gralnick J A, Bond D R. Cultivation of an obligate Fe(II)-oxidizing lithoautotrophic bacterium using electrodes. *MBio*, 2013, 4: e00420-12
 - 36 Carbajosa S, Malki M, Caillard R, et al. Electrochemical growth of *Acidithiobacillus ferrooxidans* on a graphite electrode for obtaining a biocathode for direct electrocatalytic reduction of oxygen. *Biosens Bioelectron*, 2010, 26: 877–880
 - 37 Khunjar W O, Sahin A, West A C, et al. Biomass production from electricity using ammonia as an electron carrier in a reverse microbial fuel cell. *PLoS ONE*, 2012, 7: e44846
 - 38 Huang W D, Percival Zhang Y H. Analysis of biofuels production from sugar based on three criteria: thermodynamics, bioenergetics, and product separation. *Energy Environ Sci*, 2011, 4: 784–792

- 39 Rabaey K, Girguis P, Nielsen L K. Metabolic and practical considerations on microbial electrosynthesis. *Curr Opin Biotech*, 2011, 22: 371–377
- 40 Shi L, Richardson D J, Wang Z, et al. The roles of outer membrane cytochromes of *Shewanella* and *Geobacter* in extracellular electron transfer. *Environ Microbiol Rep*, 2009, 1: 220–227
- 41 Shi L, Dong H, Reguera G, et al. Extracellular electron transfer mechanisms between microorganisms and minerals. *Nat Rev Micro*, 2016, 14: 651–662
- 42 Kracke F, Vassilev I, Krömer J O. Microbial electron transport and energy conservation—the foundation for optimizing bioelectrochemical systems. *Front Microbiol*, 2015, 6: 575
- 43 Strycharz S M, Glaven R H, Coppi M V, et al. Gene expression and deletion analysis of mechanisms for electron transfer from electrodes to *Geobacter sulfurreducens*. *Bioelectrochemistry*, 2011, 80: 142–150
- 44 Choi O, Sang B I. Extracellular electron transfer from cathode to microbes: application for biofuel production. *Biotechnol Biofuels*, 2016, 9: 11
- 45 Deutzmann J S, Sahin M, Spormann A M. Extracellular enzymes facilitate electron uptake in biocorrosion and bioelectrosynthesis. *mBio*, 2015, 6: e00496-15
- 46 Zhen G, Kobayashi T, Lu X, et al. Understanding methane bioelectrosynthesis from carbon dioxide in a two-chamber microbial electrolysis cells (MECs) containing a carbon biocathode. *Bioresour Tech*, 2015, 186: 141–148
- 47 Beese-Vasbender P F, Grote J P, Garrelfs J, et al. Selective microbial electrosynthesis of methane by a pure culture of a marine lithoautotrophic archaeon. *Bioelectrochemistry*, 2015, 102: 50–55
- 48 Lohner S T, Deutzmann J S, Logan B E, et al. Hydrogenase-independent uptake and metabolism of electrons by the archaeon *Methanococcus maripaludis*. *ISME J*, 2014, 8: 1673–1681
- 49 Sydow A, Krieg T, Mayer F, et al. Electroactive bacteria—molecular mechanisms and genetic tools. *Appl Microbiol Biotechnol*, 2014, 98: 8481–8495
- 50 Flexer V, Chen J, Donose B C, et al. The nanostructure of three-dimensional scaffolds enhances the current density of microbial bioelectrochemical systems. *Energy Environ Sci*, 2013, 6: 1291–1298
- 51 Zhang T, Nie H, Bain T S, et al. Improved cathode materials for microbial electrosynthesis. *Energy Environ Sci*, 2013, 6: 217–224
- 52 Nie H, Zhang T, Cui M, et al. Improved cathode for high efficient microbial-catalyzed reduction in microbial electrosynthesis cells. *Phys Chem Chem Phys*, 2013, 15: 14290–14294
- 53 Kalathil S, Pant D. Nanotechnology to rescue bacterial bidirectional extracellular electron transfer in bioelectrochemical systems. *RSC Adv*, 2016, 6: 30582–30597
- 54 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 Mater Chem A*, 2014, 2: 13093–13102
- 55 Jourdin L, Grieger T, Monetti J, et al. High acetic acid production rate obtained by microbial electrosynthesis from carbon dioxide. *Environ Sci Technol*, 2015, 49: 13566–13574
- 56 Jourdin L, Freguia S, Flexer V, et al. Bringing high-rate, CO₂-based microbial electrosynthesis closer to practical implementation through improved electrode design and operating conditions. *Environ Sci Technol*, 2016, 50: 1982–1989
- 57 Bar-Even A, Noor E, Flamholz A, et al. Design and analysis of metabolic pathways supporting formatotrophic growth for electricity-dependent cultivation of microbes. *Biochim Biophys Acta*, 2013, 1827: 1039–1047
- 58 Harrington T D, Mohamed A, Tran V N, et al. Neutral red-mediated microbial electrosynthesis by *Escherichia coli*, *Klebsiella pneumoniae*, and *Zymomonas mobilis*. *Bioresour Tech*, 2015, 195: 57–65
- 59 Harrington T D, Tran V N, Mohamed A, et al. The mechanism of neutral red-mediated microbial electrosynthesis in *Escherichia coli*: menaquinone reduction. *Bioresour Tech*, 2015, 192: 689–695
- 60 Jensen H M, Albers A E, Malley K R, et al. Engineering of a synthetic electron conduit in living cells. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2010, 107: 19213–19218
- 61 TerAvest M A, Ajo-Franklin C M. Transforming exoelectrogens for biotechnology using synthetic biology. *Biotechnol Bioeng*, 2016, 113: 687–697
- 62 Pandit A V, Mahadevan R. *In silico* characterization of microbial electrosynthesis for metabolic engineering of biochemicals. *Microb Cell Fact*, 2011, 10: 76
- 63 Kracke F, Krömer J O. Identifying target processes for microbial electrosynthesis by elementary mode analysis. *BMC Bioinformatics*, 2014, 15: 410
- 64 Sharma M, Aryal N, Sarma P M, 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. *Chem Commun*, 2013, 49: 6495–6497

Microbial electrosynthesis: CO₂ fixation driven by electricity

ZHU HuaWei^{1,2}, ZHANG YanPing² & LI Yin²

1 University of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

2 Chinese Academy of Sciences Key Laboratory of Microbial Physiological and Metabolic Engineering, Institute of Microbiology, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101, China

Carbon dioxide (CO₂) is a widespread carbon resource on the earth. The biological conversion of CO₂ into organic compounds is an important route for production of biofuels and bio-based chemicals. Owing to the insufficient energy supply and inefficient catalytic activities, the efficiency for biological CO₂ fixation remains to be low. The electricity-driven reduction of CO₂ using whole microorganisms, which termed as microbial electrosynthesis, provides a novel strategy for biological conversion of CO₂. This review summarizes recent advances on microbial electrosynthesis, which covers the microorganisms used for electrosynthesis, extracellular electron transfer, and selection of electrode materials. Furthermore, future challenges and prospects of microbial electrosynthesis were discussed.

microbial electrosynthesis, carbon dioxide fixation, bioelectrochemical system, extracellular electron transfer, electrode materials

doi: [10.1360/N052016-00226](https://doi.org/10.1360/N052016-00226)