

微生物电解池 CO₂ 电甲烷化的影响因素 及电子中介体角色探究

甄广印^{1, 2, 3, 4}, 王娜¹, 王佳懿¹, 陆雪琴^{1, 5}, 邱博然¹

- (1. 华东师范大学生态与环境科学学院, 上海市城市化生态过程与生态恢复重点实验室, 上海 200241; 2. 上海有机固废生物转化工程技术研究中心, 上海 200241; 3. 上海污染控制与生态安全研究院, 上海 200092; 4. 自然资源部大都市区国土空间生态修复工程技术创新中心, 上海 200062; 5. 崇明生态研究院, 上海 200062)

摘要:化石燃料燃烧排放的温室气体, 导致了全球生态环境恶化与能源危机。因此, 探索二氧化碳(CO₂)的转化、再利用和清洁能源生产的新技术迫在眉睫。与传统 CO₂ 转化为高值产物的技术相比, 利用微生物电解池(Microbial electrolysis cell, MEC)将 CO₂ 转化为低碳能源甲烷(CH₄)具有反应条件温和、催化剂可回收利用、产物绿色环保等优点, 受到了研究者的广泛关注。本文综述了 CO₂ 的捕获与高值资源利用的研究现状, 并对 MEC-CO₂ 电甲烷化的主要影响因素(如接种物来源、反应器构型、外加电压、电极材料特性等)展开阐述, 简要概述了电子穿梭体, 特别是核黄素在 MEC-CO₂ 电甲烷化中扮演的重要角色及其在电产甲烷菌的生物膜成膜过程中的关键作用, 点明现阶段 MEC-CO₂ 电甲烷化的技术瓶颈及未来研究的技术突破要点, 为 MEC-CO₂ 高效电甲烷化的发展及“双碳计划”的实现提供理论支持。

关键词:微生物电解池; CO₂ 电甲烷化; 影响因素; 电子穿梭

中图分类号: X831

文献标识码: A

Main factors influencing the electro-methanation of CO₂ in microbial electrolytic cells and the role of electron intermediates

ZHEN Guangyin^{1, 2, 3, 4}, WANG Na¹, WANG Jiayi¹, LU Xueqin^{1, 5}, QIU Boran¹

- (1. Shanghai Key Laboratory of Urbanization Ecological Processes and Ecological Restoration, College of Ecology and Environmental Science, East China Normal University, Shanghai 200241, China; 2. Shanghai Organic Solid Waste Bioconversion Engineering Technology Research Center, Shanghai 200241, China; 3. Shanghai Institute of Pollution Control and Ecological Safety, Shanghai 200092, China; 4. Technology Innovation Center for Land Spatial Eco-restoration in Metropolitan Area, Ministry of Natural Resources, Shanghai 200062, China; 5. Chongming Ecological Research Institute, Shanghai 200062, China)

Abstract: Greenhouse gas emissions from fossil fuel combustion have led to global ecological degradation and energy crisis. Therefore, it is urgent to explore new technologies for the conversion, reuse and clean energy production of carbon dioxide (CO₂). Compared with the conventional technology of converting CO₂ into high-value products, the conversion of CO₂ into methane (CH₄), a low-carbon energy source, using microbial electrolysis cell (MEC) has the advantages of mild reaction conditions, recyclable catalysts and green products, and has received a lot of attention from researchers. This paper reviews the current research status of CO₂ capture and high-value resource utilization, and discusses the main influencing factors of MEC-CO₂ electromethanation (such as inoculum source, reactor configuration, applied voltage, electrode material properties, etc.), briefly outlines the important role of e-

收稿日期: 2022-11-10

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金(51808226); 上海市“科技创新行动计划”国际合作项目(21230714000); 上海高校特聘教授(东方学者)计划项目(TP2017041); 上海有机固废生物转化工程技术研究中心开放课题(19DZ2254400)

第一作者: 甄广印(1983—), 男, 河南新乡人, 教授, 主要研究方向为有机固废生物转化。E-mail: zhenguangyin@163.com

electron shuttles, especially riboflavin, in MEC- CO_2 electromethanation and the biofilm formation process of electric methanogenic bacteria, points out the current technical bottleneck and future research direction of MEC- CO_2 electromethanation, and finally provides theoretical support for the development of MEC- CO_2 electromethanation and the realization of "dual carbon" goal.

Keywords: Microbial electrolytic cell; CO_2 electromethanation; Influencing factors; Electron shuttles

0 引言

工业革命以来,各国政府为大力推动社会经济发展,主动通过限价、税收减免或直接补贴等市场干预手段或财政激励措施推动煤炭、石油等化石燃料的生产和使用^[1],然而,化石燃料的燃烧产生了大量的二氧化碳(CO_2)等温室气体,加剧温室效应,导致全球气候变化。2021年全球碳排放总量大约102.85亿t,中国排放27.77亿t占了27%,我国作为 CO_2 排放大国,提出了更加有力的政策和措施, CO_2 排放力争于2030年前达到峰值,2060年前实现碳中和^[2]。因此,优化能源结构体系,探索 CO_2 的转化、再利用和清洁能源生产的新技术,受到了研究者的广泛关注。

近年来,微生物电解池(Microbial electrolysis cell, MEC)作为一种有效利用 CO_2 进行回收能源和资源的新兴技术,已经先后到全世界的普遍关注,并展现出巨大的、广阔的发展潜力^[3-4]。 CO_2 电甲烷化是MEC应用中的一个重要方向,使用可再生的电力驱动,将 CO_2 还原成高附加值的燃料甲烷(CH_4)^[5]。本文对MEC的基本原理、构造及性能影响因素展开讨论,并简单阐述了电子穿梭体在其中的重要作用,以期实现 CO_2 的高效甲烷转化,并为“双碳计划”提供理论基础。

1 CO_2 的捕获与高值资源利用

CO_2 的捕集、利用和封存技术是实现温室气体减排的重要技术之一,也是践行低碳发展战略的重要技术选择^[3]。作为一种稳定的化合物, CO_2 反应活性很低。在一定条件下,可以借助外力并引入适宜的催化剂,打破 CO_2 的反应惰性,对 CO_2 分子中唯一的碳氧双键进行断键活化,将 CO_2 转化为可被利用的有机质或高附加值的含碳化合物,变“废”为“宝”^[3-4]。目前,转化利用 CO_2 的技术方法种类繁多(图1),根据催化剂种类的不同归纳为两大类,化学法和生物法。实际工程应用中,从处理效果、成本、可持续性等多角度出发,往往需要两种或两种以上技术方法结合使用^[4]。

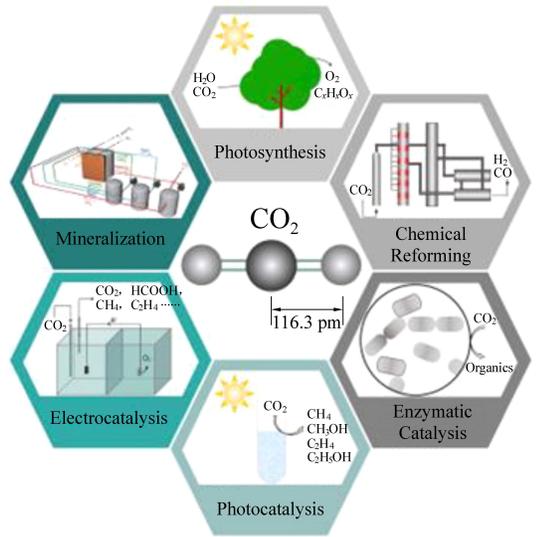


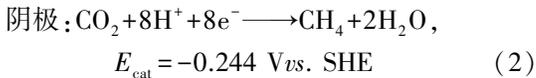
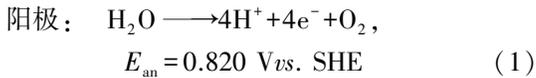
图1 转化利用 CO_2 的不同技术^[6]

Fig.1 Different methods for CO_2 conversion^[6]

近年来,微生物电解池(Microbial electrolysis cell, MEC)作为一种有效回收能源和资源的新兴技术,已经先后到全世界的普遍关注,并展现出巨大的、广阔的发展潜力^[3-4]。1911年,首次发现了电活性微生物具有传递电子的能力,生物电能和生物电子等基础概念的提出,促进了微生物电解池技术的发展^[7],其作为一项崭新的技术,以生物学、电化学、生物物理学等基础学科为基石,兼顾环境与能源需求,将 CO_2 转化为经济可行的燃料和原料^[3-4, 7]。随着研究的不断深入,科学技术的创造性发展,越来越多的研究学者将MEC与其他技术耦合,大大扩展了MEC的应用范围,如污水处理、沉积物产电、产品生物合成、污染生物修复等^[8-9]。

MEC是通过对其施加外电压,打破某些反应的热力学限制,并以微生物作催化剂,驱动不可自发反应的发生,生成有价值的燃料或原料^[3-4]。通常情况下,根据操作条件和底物的不同,阳极主要发生有机物的降解或水解,同时释放电子和游离的质子(H^+),电子通过外电路流向阴极,微生物则是从固体阴极上捕获电子,一部分用于维持自身新陈代谢,另一部分则被传递至最终电子受体

(如 CO_2 、硝基苯和对氯苯酚等), 发生还原反应生成目标产物 (H_2 、 CH_4 、甲酸和乙醇等)^[3-4, 9-10]。MEC 体系中, 阳极发生氧化反应释放电子, 阴极则获得电子发生还原反应^[9]。在整个反应进行的过程中, 基质中的微生物及氧化还原活性物质充当电子载体, 将电子从电子供体传递给电子受体, 形成闭路循环产生电流^[4-5]。MEC 的高效资源回收过程主要包括电产氢 (Electrohydrogenesis) 和电产甲烷 (Electromethanogenesis)^[8, 11]。其中, 电产甲烷是借助外电压提供的能量, 富集在阴极的微生物将有机污染物或 CO_2 还原成甲烷的新技术^[12] (图 2)。以阳极电解水为例, 产甲烷时阳极和阴极发生的氧化还原半反应分别如式 (1) 和 (2)。



由上述反应式可以看出, 该反应并不能自发进行。通过计算得出, 在中性条件下, 需提供大于 -0.244 V vs. SHE 的阴极电势, 打破能量壁垒, 激发反应的进行。

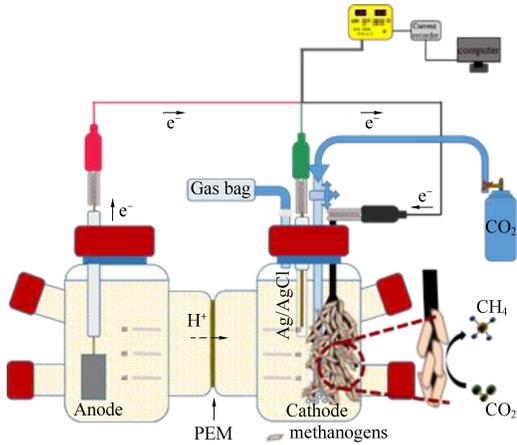


图 2 微生物电解池还原 CO_2 产 CH_4 示意图

Fig.2 Schematic drawing of converting CO_2 into CH_4 in MEC

CO_2 电甲烷化是 MEC 应用中的一个重要方向, 使用可再生的电力驱动, 将 CO_2 还原成高附加值的燃料甲烷 (CH_4)^[5]。与电产氢技术的终产物氢气相比, 甲烷的热值更高。目前, 运输、储存甲烷的相关基础设施的也更加健全^[3, 8]。这项技术既充分利用了空气中过剩的 CO_2 , 又合成了清洁的高热值能源, 为全球实现“零碳经济”开辟新道路。不过, 相比于传统的借助重金属电极电催化还原 CO_2 产甲烷, 利用 MEC 还原 CO_2 产甲烷具有

可再生、环保等特性; 但一直存在的效率过低的技术瓶颈, 也限制了该技术的规模化应用^[5, 13]。在此背景下, 进一步开展 CO_2 电甲烷化的相关基础研究, 阐明 CO_2 电甲烷化过程中的相关机制过程, 以及对可能影响 CO_2 电甲烷化效率的相关因素进行探索都是十分有必要的^[14-16]。

2 影响 MEC 进行 CO_2 电甲烷化的基本因素

CO_2 电甲烷化的系统运行性能受很多因素影响, 主要包括接种物、反应器构型、外加电压、电极材料等^[9, 12, 20] (见表 1)。

2.1 接种物来源

接种物的来源、活性及富集驯化方法对 MEC 系统的启动、运行及能量回收具有重要影响^[4-5, 11, 19]。一般情况下, 可以准确定位纯菌的关键酶、细胞色素, 有利于机理研究, 如胞外电子传递机制等^[21-22]。与纯菌相比, 混菌含有更复杂的菌群种类以及更稳定的微生态系统, 对实际污水的复杂体系适应性更强, 生命周期也相对较长, 此外, 混菌的驯化培养成本也相对较低^[10]。对 MEC 来说, 接种物的来源非常广泛, 包括运行稳定的 MFC, 上流式厌氧污泥床、厌氧污泥、底泥或者从运行结束的 MEC 中去取出的生物阴极等, 接种物的活性将直接影响 CO_2 电甲烷化的效率^[5, 20, 23]。

2.2 反应器构型

根据有无交换膜分隔阳极室和阴极室, MEC 的构型被分为双室 MEC 和单室 MEC 两大类, 双室 MEC 与单室 MEC 相比, 多了交换膜将两个腔室分开^[3, 24], 不同的反应器构型将会影响 CO_2 电甲烷化的效率。其中, 常用的交换膜种类包括阴离子交换膜 (Anion exchange membrane, AEM)、阳离子交换膜 (Cation exchange membrane, CEM) 和质子交换膜 (Proton exchange membrane, PEM)^[22, 24]。但 Rozendal 等^[24] 研究发现, 相较于阳离子交换膜存在的双室 MEC 系统, 使用单室 MEC, 可大幅度减小 pH 值的跨膜梯度差, 电势损失更低, 故而相比双室 MEC, 单室 MEC 的构型不仅可以节省成本, 而且两腔室高效地基质交换, 可以有效减小电解池的欧姆电阻、提高转化率, 从而使得 CO_2 电甲烷化的效率更高。

不过单室 MEC 的阳极会通过电解水或氧化有机物释放大量的 H^+ , 导致阳极周围基质酸化, 若没有离子交换膜的分隔, 两腔室电解液之间的交

换,将破坏产甲烷菌的生长环境,导致体系的崩溃,故而单室 MEC-CO₂电甲烷化长期的运行性能不如单室 MEC 更加稳定,而双室 MEC 中离子交换膜的选择透过性也有效避免了阳极室和阴极室的气体扩散,更加容易获得成分简单的混合气,如甲烷^[5, 14]。单双室 MEC 各有特点,应根据实际需要加以选择。

2.3 外加电压

外加电压作为整个系统运行的驱动力,一般由恒电位仪或稳压器提供^[25]。CO₂转化为甲烷的反应在常温常压条件下,并不能自发进行,需要提供至少-0.244 V vs. SHE 电压^[8]。然而,实际中的反应器系统的内阻仍是十分显著的,包括电荷转移内阻、欧姆电阻、扩散内阻及电流流动过程中的电阻等,因此,提供给 CO₂电甲烷化的外加电压一般大于-0.244 V vs. SHE,但这并不意味着电压值越高反应器性能越好,较高的电压值会促进其他并不需要的副反应发生,甚至,导致微生物细胞破裂、新陈代谢活性降低从而衰落至死亡^[3, 25]。Choi 等研究在厌氧环境下,改变外加电压(0.5、0.7、1.0、1.5 V vs. SHE),对甲烷产量的影响,并发现当外电压从-0.5 V vs. SHE 升高到-1.0 V vs. SHE 时,甲烷产量从 368.6 mL CH₄/g COD 葡萄糖升至 408.3 mL CH₄/g COD 葡萄糖;而当电压继续升高到-1.5V 时,甲烷产量却随之降到 371.0 mL CH₄/g COD 葡萄糖,讨论分析认为-1.0 V vs. SHE 是电活性菌生长繁殖最适宜的电压条件^[26]。

此外,有研究表明外加电压通过加速挥发性脂肪酸的转化,改变电解液的 pH 值,为产甲烷菌提供适宜的生长环境^[27]。此外,Florian 等综述分析得出阴极电位是影响胞外电子传递机制的重要因素,然而,实际上在 CO₂电甲烷化过程中,产甲烷的相关机制相互影响的内在机理目前还不清楚^[28]。以氢型产甲烷菌(Hydrogenophilic methanogenic)为接种菌,研究生物阴极产甲烷的性能和机制得出,阴极施加电压小于-0.65 V vs. SHE 时,直接电子传递和以氢气为中介体的间接电子传递都会参与 CH₄的生成,但随着外加电压增大,间接电子传递逐渐趋于主导地位^[11, 22, 28]。

2.4 电极材料特性

阴极和阳极是 MEC 中不可或缺的两部分,电极材料的性能及成本直接影响反应器的运行效果和规模^[29]。在 CO₂电甲烷化系统中,阳极充当辅助电极,阴极则是工作电极,外加测量电池电动势

的参比电极,构成三电极体系。其中,辅助电极的主要作用是和工作电极形成电流通路,对电极材料的一般要求是电阻小,不易发生极化,化学性质稳定;通常选用铂电极、碳电极等做辅助电极^[30]。工作电极作为产甲烷菌生长附着的载体,既要符合生物相容性易于微生物富集生长,又要同时兼顾电极材料本身的特性对甲烷回收效率的影响。目前,金属电极和碳基电极因导电性高、电阻小等特性被广泛应用于 MEC 电产氢和电产甲烷的研究^[29]。Luo 等研究发现,与纯石墨刷电极相比,采用镀铂不锈钢网做电极时,体系的甲烷产量提高了近 1.7 倍,电子回收效率和能量回收效率也都大幅提高^[15]。

惰性贵金属的化学性质不活泼、电阻小及其导电性好,使其成为一类理想的电极材料,但高昂的生产成本限制了这类电极材料的推广使用^[27]。与之相比,碳基材料的优点:生物兼容性好、比表面积高、化学性质稳定、成本低廉,也使其一直是 MEC 研究中电极材料的首选。然而,有研究发现,以纯的碳基材料作阴极,即使在开路情况下也有电流产生,甚至库伦效率超过 100%^[25, 27]。由于传统碳基材料存在电阻大等缺陷,这也促使新型高导电电极材料的研发与应用,特别是金属-碳基耦合材料的研发。Siegert 等团队开展的几组研究阴极电极材料的实验表明,将石墨电极设为对照组,镀铂石墨电极的甲烷产量将达到了峰值 250±90 nmol·cm⁻³·d⁻¹^[31]。

3 电子穿梭体在 MEC 电甲烷化中的重要角色

3.1 电子穿梭体的分类

根据是否由微生物自身分泌,电子穿梭体被分为内源性电子穿梭体和外源性电子穿梭体^[36-37]。目前,许多由微生物自身分泌的内源性电子穿梭体被人们所熟知,有 γ 变形假单胞菌属分泌的吩嗪类物质^[38]、希瓦氏菌属分泌的黄素类物质^[39]、假单胞菌属分泌醌类物质^[40]、地杆菌属分泌的溶解酶和胞外细胞色素等^[41]。这些内源性穿梭体多数是根据其分泌物或聚集物推断而来,对于 MEC 电甲烷化体系中内源性电子穿梭体的含量,目前的技术手段还无法做出准确的鉴定,因此,外源性电子穿梭体引起了研究者的广泛关注,通过人为调控其在反应器中的添加量、添加方式及添加周期等达到最优的促进效果^[36]。

表 1 产甲烷阴极电极材料性能综述

Table 1 Overview of the performance for methane-producing in terms of cathodes electrode material

阴极电势 (vs. Ag/AgCl)	电极材料	反应器构型	接种物	甲烷产率(工作电极几何面积 /反应器工作体积)	参考文献
-0.7 V	碳毡包裹碳棒	单室	现有 MEC 悬浮液	$0.9 \text{ mmol} \cdot \text{d}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$	[11]
-0.85 V	碳纸	双室	氢型产甲烷菌	$1.5 \text{ mmol} \cdot \text{d}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$	[12]
-0.9 V	碳棒	双室	厌氧污泥悬浮液	$0.86 \text{ mL} \cdot \text{d}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$	[32]
-1.4 V	碳毡	双室	细胞悬液	$80.9 \text{ mL} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$	[33]
-0.6 V	碳棒	双室	自养类甲烷菌	$90 \text{ mL} \cdot \text{d}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$	[34]
-0.8 V	镀铂石墨颗粒	双室	二级消化池厌氧污泥	$78 \text{ mL} \cdot \text{d}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$	[31]
-0.8 V	石墨颗粒	双室	二级消化池厌氧污泥	$12 \text{ mL} \cdot \text{d}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$	[31]
-0.9 V	碳棒	双室	细胞悬浮液	$20.1 \text{ mL} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$	[29]
-0.9 V	碳纤维包裹碳棒	双室	细胞悬浮液	$24.1 \text{ mL} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$	[29]
-0.9 V	钛镍合金修饰碳棒	双室	细胞悬浮液	$29.9 \text{ mL} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$	[29]
-0.9 V	石墨毡包裹碳棒	双室	细胞悬浮液	$75.8 \text{ mL} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$	[29]
-0.8 V	碳刷	双室	厌氧污泥	$7 \times 10^{-4} \text{ mL} \cdot \text{d}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$	[35]
-0.8 V	铂	双室	厌氧污泥	$0.22 \text{ mL} \cdot \text{d}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$	[35]

常见的外源性电子穿梭体分为人造介体和天然的氧化还原介体^[38-39]。人造电子穿梭体的最大优势在于它的非特异性,通过有效的分子设计几乎可以使所有的革兰氏阴性菌接受电子,但人造电子穿梭体的设计生产成本过高,以及用完后在环境中的积累、扩散等风险,使得当下有关人造介体的研究寥寥无几^[38]。天然的氧化还原介体多数是从环境中运行的 MEC 中发现的,这些环境特点通常是有机碳浓度较低,而且被复杂的有机物、腐殖酸及大量含硫化合物围绕着,这些氧化还原介体明显加速了细菌与电极之间的电子传递效率^[16]。腐殖酸、半胱氨酸是目前发现的两种较为典型的天然氧化还原介体,但两种物质发挥作用的机理还需进一步的研究分析^[37]。

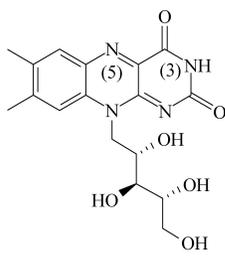
3.2 核黄素在胞外电子传递中的作用

近年来,基于对希瓦菌属(*Shewanella* sp.)这种模式菌属的生理学和遗传学的认知,并结合其在 MEC 电甲烷化中的行为表现,研究证实黄素(图 3(a))是一类非常重要的内源性电子中介体,并在 MEC 电甲烷过程中发挥了促进作用,影响微生物之间的直接电子传递。其中,Von Canstein 等研究发现,很多希瓦氏菌能利用黄素单核苷酸(FMN)和核黄素(Riboflavin,RF)来介导不溶性三价铁氧化物还原^[39]。Marsili 等发现在培养不同菌株的希瓦氏菌的过程中均有不同量的黄素积累,并以黄素为电子介体将胞外电子传递至电极

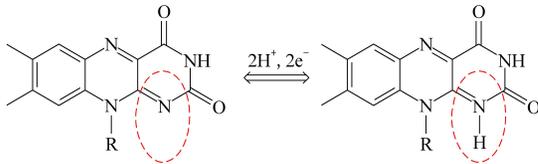
表面^[22]。黄素腺嘌呤二核苷酸(FAD)和黄素单核苷酸是黄素酶的辅助因子,能够从各种各样的官能团接受电子对,在生物系统中催化许多氧化还原反应^[42]。核黄素是黄素酶中起氧化还原作用的主要活性成分(图 3(b)),可以在电子供体和受体之间双向传递电子^[43]。在核黄素作为 *S. oneidensis*MR-1 呼吸链中的电子传递介质,参与了 70%~90% 的电子传递过程,特别是在远离电极和其他可溶性电子受体的细胞中^[22]。更多的研究也证明,将核黄素作为一种高效的外源性电子穿梭体加入到生物膜反应器中,扩散后与细胞色素 *c* 结合表现出较高的电化学活性,提高体系的电子传递效率^[44]。通常情况下,在 MEC 中,微生物首先从电极上捕获电子,经过微生物本身的代谢后再释放电子给 CO_2 ,将 CO_2 还原成 CH_4 ,完成一次电子传递;核黄素被加入电解液后,将在电极与微生物间,微生物与 CO_2 之间充当电子载体,发生可逆的氧化还原反应,大大降低远距离传输造成的能量损失,节约生产成本^[36-37, 43](图 4)。

3.3 核黄素在生物膜形成过程中的作用

与单个浮游的细胞或微生物相比,成熟的生物膜对外界环境变化的适应性更强、对高浓度的污染物的耐受性更高,生命周期也相对更长,因此大部分微生物都以生物膜的形式存在^[45]。生物膜是由微生物及其自身分泌的胞外聚合物组成的一种结构和形态上稳定的微型生态系统。微生物



(a) 核黄素分子结构式



(b) 核黄素氧化还原反应示意图

图3 核黄素分子结构式及氧化还原反应示意图

Fig.3 Structural formula of riboflavin molecule and redox reaction diagram

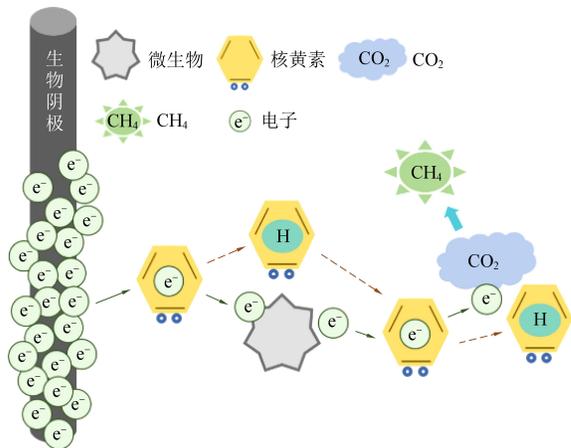


图4 核黄素介导电子传递示意图

Fig.4 Schematic diagram of riboflavin as shuttle to mediate electron

镶嵌在聚合物的基质中,随后在电极材料表面逐渐形成生物膜^[39, 45]。核黄素是电甲烷菌生长发育的重要影响因素,可以极大程度上促进电甲烷菌生物膜的快速生长发育,其发育形成过程大致可分为^[46]:(1)细胞或微生物聚集,吸附在材料表面;(2)形成微生物群落,分泌胞外聚合物;(3)群落向外扩展,结构变复杂;(4)生物膜成熟;(5)成熟生物膜脱落。在生物膜反应器中,生物膜的形态结构、理化性质、抗性等是影响反应器运行效能的关键因素^[37, 44]。微生物自身的代谢途径及微生物间的相互作用方式决定了生物膜的特性,已有研究证明核黄素作为氧化还原穿梭体参与调控微生物代谢途径,胞外聚合物的分泌受到影响^[36-37, 47]。Hoffman 等曾在发表的一篇文章中指

出,保持妥布霉素在亚抑制浓度,能有效促进铜绿假单胞菌生物膜的发育成熟^[47],进一步探索核黄素的浓度对生物膜的影响研究发现,浓度较低时,促进微生物之间复杂的相互作用,有利于生物膜的形成;过高的浓度将起到破坏作用,阻碍生物膜的发育成熟^[48]。

4 结语与展望

化石燃料大肆燃烧及温室气体的大量排放,导致了全球生态环境恶化与能源危机,MEC-CO₂电甲烷化作为一种降碳技术被广为研究。迄今为止,有关优化 MEC-CO₂电甲烷化各项实验参数的研究也层出不穷,外加电压、阴极材料、反应器大小及形状等也在实验中不断完善。不过 MEC-CO₂电甲烷化依然面临较多的技术瓶颈,如电产甲烷微生物的驯化时间较长、胞外电子传递机制尚不明确和电极材料的成本较贵等,且现阶段利用 MEC-CO₂电甲烷化的技术仍然局限在理论研究阶段,并多以实验室概念研究为主,故亟需进行长期、大规模实验来模拟真实的工业化生产过程。同时,需要对 MEC 系统中 CO₂电产甲烷过程中的微观原理进行进一步解释,如胞外电子传递机制、电子穿梭体如何影响微生物的电子传递效率,进而优化整个 MEC-CO₂电甲烷的反应过程,为其工业化与大规模生产提供理论支持与技术突破。

参考文献 (References):

- [1] CHEPELIEV M, VAN DER MENSBRUGGHE D. Global fossil-fuel subsidy reform and Paris Agreement[J]. Energy Economics, 2020, 85: 104598.
- [2] 高虎.“双碳”目标下中国能源转型路径思考[J]. 国际石油经济, 2021, 29(3): 1-6.
GAO Hu. China's energy transformation under the targets of peaking carbon emissions and carbon neutral[J]. International Petroleum Economics, 2021, 29(3): 1-6.
- [3] STEINBUSCH K J, HAMELERS H V, SCHAAP J D, et al. Bioelectrochemical ethanol production through mediated acetate reduction by mixed cultures[J]. Environmental Science & Technology, 2010, 44(1): 513-517.
- [4] ZHAO H Z, ZHANG Y, CHANG Y Y, et al. Conversion of a substrate carbon source to formic acid for carbon dioxide emission reduction utilizing series-stacked microbial fuel cells[J]. Journal of Power Sources, 2012, 217: 59-64.
- [5] Lovley D R, Holmes D E. Electromicrobiology: the ecophysiology of phylogenetically diverse electroactive microorganisms[J]. Nature Reviews Microbiology, 2022, 20(1): 5-19.
- [6] JADHAV D A, RAY S G, GHANGREKAR M M J R, et al. Third generation in bio-electrochemical system research - A

- systematic review on mechanisms for recovery of valuable by-products from wastewater [J]. *Renewable Sustainable Energy Reviews*, 2017, 76: 1022–1031.
- [7] SRIKANTH S, KUMAR M, PURI S K. Bio-electrochemical system (BES) as an innovative approach for sustainable waste management in petroleum industry [J]. *Bioresource Technology*, 2018, 265: 506–518.
- [8] VIDALES A G, OMANOVIC S, TARTAKOVSKY B J B T R. Combined energy storage and methane bioelectrosynthesis from carbon dioxide in a microbial electrosynthesis system [J]. *Bioresource Technology Reports*, 2019, 8: 100302.
- [9] MELCHAEVA O, VOYAME P, BASSETTO V C, et al. Electrochemical reduction of protic supercritical CO₂ on copper electrodes [J]. *ChemSusChem*, 2017, 10(18): 3660–3670.
- [10] Logan B E, Rossi R, Ragab A, et al. Electroactive microorganisms in bioelectrochemical systems [J]. *Nature Reviews Microbiology*, 2019, 17(5): 307–319.
- [11] LIU H, GROT S, LOGAN B E. Electrochemically assisted microbial production of hydrogen from acetate [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(11): 4317–4320.
- [12] CHENG S, XING D, CALL D F, et al. Direct biological conversion of electrical current into methane by electromethanogenesis [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(10): 3953–3958.
- [13] VILLANO M, AULENTA F, CIUCCI C, et al. Bioelectrochemical reduction of CO₂ to CH₄ via direct and indirect extracellular electron transfer by a hydrogenophilic methanogenic culture [J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(9): 3085–3090.
- [14] CLAUWAERT P, RABAEY K, AELTERMAN P, et al. Biological denitrification in microbial fuel cells [J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(9): 3354–3360.
- [15] DAVIS R J, KIM Y, LOGAN B E. Increasing desalination by mitigating anolyte pH imbalance using catholyte effluent addition in a multi-anode bench scale microbial desalination cell [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2013, 1(9): 1200–1206.
- [16] ZHEN G, LU X, KOBAYASHI T, et al. Continuous micro-current stimulation to upgrade methanolic wastewater biodegradation and biomethane recovery in an upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor [J]. *Chemosphere*, 2017, 180: 229–238.
- [17] PISCIOTTA J M, ZAYBAK Z, CALL D F, et al. Enrichment of microbial electrolysis cell biocathodes from sediment microbial fuel cell bioanodes [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2012, 78(15): 5212–5219.
- [18] CHOI O, SANG B I. Extracellular electron transfer from cathode to microbes; Application for biofuel production [J]. *Biotechnol Biofuels*, 2016, 9(1): 11.
- [19] MARSILI E, BARON D B, SHIKHARE I D, et al. *Shewanella* secretes flavins that mediate extracellular electron transfer [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2008, 105(10): 3968–3973.
- [20] PATIL S A, ARENDS J B, 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.
- [21] ROZENDAL R A, HAMELERS H V, MOLENKAMP R J, et al. Performance of single chamber biocatalyzed electrolysis with different types of ion exchange membranes [J]. *Water Research*, 2007, 41(9): 1984–1994.
- [22] CLAUWAERT P, VERSTRAETE W. Methanogenesis in membraneless microbial electrolysis cells [J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2009, 82(5): 829–836.
- [23] DING A, YANG Y, SUN G D, et al. Impact of applied voltage on methane generation and microbial activities in an anaerobic microbial electrolysis cell (MEC) [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 283: 260–265.
- [24] CHOI K S, KONDAVEETI S, MIN B. Bioelectrochemical methane (CH₄) production in anaerobic digestion at different supplemental voltages [J]. *Bioresource Technology*, 2017, 245(Pt A): 826–832.
- [25] GUO X S, LIU J X, XIAO B Y. Bioelectrochemical enhancement of hydrogen and methane production from the anaerobic digestion of sewage sludge in single-chamber membrane-free microbial electrolysis cells [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, 38(3): 1342–1347.
- [26] GEPPERT F, LIU D, VAN EERTEN-JANSEN M, et al. Bioelectrochemical power-to-gas; State of the art and future perspectives [J]. *Biotechnology Trends*, 2016, 34(11): 879–894.
- [27] ZHEN G, ZHENG S, LU X, et al. A comprehensive comparison of five different carbon-based cathode materials in CO₂ electromethanogenesis; Long-term performance, cell-electrode contact behaviors and extracellular electron transfer pathways [J]. *Bioresource Technology*, 2018, 266: 382–388.
- [28] CALL D F, MERRILL M D, LOGAN B E. High surface area stainless steel brushes as cathodes in microbial electrolysis cells [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(6): 2179–2183.
- [29] LUO X, ZHANG F, LIU J, et al. Methane production in microbial reverse-electrodialysis methanogenesis cells (MRMCs) using thermolytic solutions [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(15): 8911–8918.
- [30] SIEGERT M, YATES M D, CALL D F, et al. Comparison of nonprecious metal cathode materials for methane production by electromethanogenesis [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2014, 2(4): 910–917.
- [31] 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 [J]. *Bioresource Technology*, 2015, 186: 141–148.
- [32] ZHEN G Y, LU X Q, KOBAYASHI T, et al. Promoted electromethanosynthesis in a two-chamber microbial electrolysis cells (MECs) containing a hybrid biocathode covered with graphite felt (GF) [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016,

- [33] BEESE–VASBENDER P F, GROTE J P, GARRELF S J, et al. Selective microbial electrosynthesis of methane by a pure culture of a marine lithoautotrophic archaeon[J]. *Bioelectrochemistry*, 2015, 102: 50–55.
- [34] SIEGERT M, YATES M D, SPORMANN A M, et al. Methanobacterium dominates biocathodic archaeal communities in methanogenic microbial electrolysis cells[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2015, 3(7): 1668–1676.
- [35] ISBOND D R, LOVLEY D R. Evidence for involvement of an electron shuttle in electricity generation by *Geothrix fermentans* [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2005, 71(4): 2186–2189.
- [36] STAMS A J, DE BOK F A, PLUGGE C M, et al. Exocellular electron transfer in anaerobic microbial communities[J]. *Environmental Microbiology*, 2006, 8(3): 371–382.
- [37] RABAEY K, BOON N, HOFTE M, et al. Microbial phenazine production enhances electron transfer in biofuel cells[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(9): 3401–3408.
- [38] VON CANSTEIN H, OGAWA J, SHIMIZU S, et al. Secretion of flavins by *Shewanella* species and their role in extracellular electron transfer [J]. *Applied Environmental Microbiology*, 2008, 74(3): 615–623.
- [39] NEWMAN D K, KOLTER R. A role for excreted quinones in extracellular electron transfer[J]. *Nature*, 2000, 405(6782): 94–97.
- [40] LUU Y S, RAMSAY J A. Review: Microbial mechanisms of accessing insoluble Fe(III) as an energy source [J]. *World Journal of Microbiology & Biotechnology*, 2003, 19(2): 215–225.
- [41] TENDER L M, REIMERS C E, STECHER H A, 3RD, et al. Harnessing microbially generated power on the seafloor [J]. *Nature Biotechnology*, 2002, 20(8): 821–825.
- [42] WALSH C. Flavin coenzymes: At the crossroads of biological redox chemistry[J]. *Accounts of Chemical Research*, 1980, 13(5): 148–155.
- [43] TAN S L J, WEBSTER R D. Electrochemically induced chemically reversible proton-coupled electron transfer reactions of riboflavin (vitamin B2) [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(13): 5954–5964.
- [44] OKAMOTO A, HASHIMOTO K, NEALSON K H. Flavin redox bifurcation as a mechanism for controlling the direction of electron flow during extracellular electron transfer [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, 53(41): 10988–10991.
- [45] HALL–STOODLEY L, COSTERTON J W, STOODLEY P. Bacterial biofilms: From the natural environment to infectious diseases[J]. *Nature Reviews Microbiology*, 2004, 2(2): 95–108.
- [46] WIMPENNY J. Ecological determinants of biofilm formation [J]. *Biofouling*, 1996, 10(1–3): 43–63.
- [47] HOFFMAN L R, D’ARGENIO D A, MACCOSS M J, et al. Aminoglycoside antibiotics induce bacterial biofilm formation [J]. *Nature*, 2005, 436(7054): 1171–1175.
- [48] RATCLIFF W C, DENISON R F. Microbiology. Alternative actions for antibiotics [J]. *Science*, 2011, 332(6029): 547–548.